

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

JULIA DE OLIVEIRA PRIMO

**SÍNTESE DE PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE ZINCO POR COMBUSTÃO DE
POLISSACARÍDEOS (AMIDO E *Aloe vera*) E SUAS PROPRIEDADES
ANTIPATOGÊNICAS**

GUARAPUAVA

2023

JULIA DE OLIVEIRA PRIMO

**SÍNTESE DE PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE ZINCO POR COMBUSTÃO DE
POLISSACARÍDEOS (AMIDO E *Aloe vera*) E SUAS PROPRIEDADES
ANTIPATOGÊNICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UNICENTRO, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Química - Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutorado. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Dr. Fauze Jacó Anaissi

Co-orientadora: Dra. Carla Bittencourt

GUARAPUAVA

2023

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

Primo, Julia de Oliveira

P953s

Síntese de pigmentos de óxidos de zinco por combustão de polissacarídeos (amido e *Aloe vera*) e suas propriedades / Julia de Oliveira Primo. -- Guarapuava, 2023.
xv, 115 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste em Associação Ampla com UEL/UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química Inorgânica, 2023.

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Coorientadora: Carla Bittencourt

Banca Examinadora: Rafaelle Bonzanini Romero, Mariana de Souza Sikora, Ana Cristina Gomes Silva, Verônica de Carvalho Teixeira

Bibliografia

1. Amido de mandioca. 2. *Aloe vera*. 3. Sustentabilidade. 4. Pigmentos inorgânicos. 5. Óxidos de zinco. 6. XPS. 7. NEXAFS. 8. Revestimentos antivirais. 9. Coronavírus. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 546

Julia de Oliveira Primo

Síntese de Pigmentos de Óxidos de Zinco por Combustão de Polissacarídeos (Amido E *Aloe Vera*) e suas Propriedades Antipatogênicas

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Doutor.

Aprovada em 31 de março de 2023.

Documento assinado digitalmente
gov.br RAFAELLE BONZANINI ROMERO
Data: 24/04/2023 08:10:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Rafaelle Bonzanini Romero (UTFPR-Campo Mourão)



Prof^ª. Dr^ª. Mariana de Souza Sikora (UTFPR-Pato Branco)



Prof^ª. Dr^ª. Verônica de Carvalho Teixeira (CNPEN)

**Ana Gomes
Silva**

Digitally signed by Ana
Gomes Silva
Date: 2023.04.20 09:24:55
+01'00'

Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Gomes Silva (UNL)



Prof^ª. Dr^ª. Carla Bittencourt (Coorientadora)



Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi (Orientador)

GUARAPUAVA

2023

À minha querida avó (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, o Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi. E um agradecimento especial a minha coorientadora Dra. Carla Bittencourt, a sua orientação, amizade e ensinamentos foram fundamentais para o meu amadurecimento profissional e para o sucesso deste trabalho, muito obrigada por me receber em Mons. Agradeço também às professoras Dra. Mariana Sikora e Dr. Rafael Marangoni pela participação na banca de qualificação e suas valiosas contribuições.

Gostaria de agradecer aos membros da banca Dra. Rafaelle B. Romero, Dra. Mariana Sikora, Dra. Ana G. Silva e Dra. Verônica de C. Teixeira por aceitarem fazer parte da banca e contribuírem para a finalização deste trabalho.

Não posso deixar de agradecer ao CNPq, CAPES, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro fornecido, bem como à secretária do Programa de Pós-Graduação, Neusa, pelo auxílio e dedicação. Também sou grata ao Fonds de la Recherche Scientifique-FNRS pelo suporte financeiro para que eu pudesse finalizar minha tese com êxito na Bélgica.

Gostaria de agradecer à Dra. Polona Umek pelas análises de MEV e por me ensinar tanto durante minha estadia na Eslovênia. Sou muito grata pelo seu convite e ensinamentos. Obrigada a todos do Instituto Jožef Stefan pelo acolhimento. E muito obrigada ao Instituto Jožef Stefan pelo auxílio financeiro concedido para que a minha estadia na Eslovênia fosse possível.

Gostaria de expressar minha gratidão ao Dr. Rony Sniders pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa e também a Dany Cornelissen e Sabine Bouchez por toda a ajuda durante minha estadia na Bélgica. Também sou grata à Unicentro pelo fornecimento de passagens aéreas.

Gostaria também de agradecer à professora Dra. Cristina Zanette pelas suas colaborações no desenvolvimento do meu trabalho. Muito obrigada pelas suas correções, análises e ensinamentos. Foi uma valiosa contribuição ter você como colaboradora.

Não posso deixar de agradecer a Marcin Zajac, Verônica de Carvalho Teixeira, Ana Guilherme Buzanich, Martin Radtke, Kirill V Yusenko e ao SOLARIS, LNLS e Helmholtz-Zentrum Berlin pelo tempo de linha e análises NEXAFS. Ao Arkaprava Das pelas análises e tratamento de dados de NEXAFS.

Gostaria de agradecer ao Dr. Rob Onderwater por todos os ensinamentos em uma área diferente da qual estou inserida. Obrigada por me receber em seu laboratório e pelo seu auxílio

e execução nos testes antivirais, bem como a Damien Cossement pelas análises de Raman e UV-Vis.

Sou grata a Materia Nova, Instituto Jožef Stefan, SOLARIS, LNLS, BESSY II e à UNICENTRO pela disponibilização da infraestrutura necessária para a realização deste trabalho.

Gostaria de expressar minha gratidão a minha família pelo amor, apoio, compreensão e incentivo em todos os momentos. Também agradeço a você Krzys, pelo seu apoio, incentivo e cuidado. Suas palavras de incentivo me mantiveram motivada a acreditar em mim mesma.

Gostaria de agradecer às minhas companheiras dessa longa jornada na pesquisa, Jamille, Dienifer e Nayara, pelo auxílio na execução do trabalho, pelo companheirismo, amizade e ajuda nos momentos mais importantes, como também pelos choros e risadas. Sou muito grata por tê-las como minhas parceiras, amigas.

Por fim, gostaria de agradecer a todos aqueles que, direta ou indiretamente, permitiram que esta tese se concretizasse e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela bolsa concedida.

RESUMO

A utilização de polissacarídeos como combustível na síntese de combustão em solução (SCS) para a síntese de materiais é um método simples e de baixo custo. Além disso, a utilização de combustíveis menos poluentes, como plantas, contribui para uma síntese de baixo custo, devido ser de fonte renovável, e de fácil obtenção, tornando a rota sintética mais sustentável. Entre os benefícios da utilização de polissacarídeos como combustível, destacamos a propagação não violenta da combustão e o desenvolvimento de poros no material a partir da liberação de gases durante a queima. Neste trabalho, foram avaliados como combustíveis na síntese de materiais: o amido de mandioca e a *Aloe vera*. O objetivo foi sintetizar o óxido de zinco (ZnO) e óxidos de zinco dopados com cobalto (ZnO:Co) em diferentes concentrações ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; $x = 1, 5, 10$; % em massa), para aplicação como pigmentos antivirais para revestimentos imobiliários. Para caracterizar os pigmentos, foram realizadas análises por difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva (MEV/EDS), espectroscopia Raman e na região do visível (VIS-NIR), colorimetria (método CIEL*a*b*) e por técnicas avançadas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X de borda próxima (NEXAFS). Os perfis de DRX mostraram que os óxidos obtidos possuem a fase wurtzita como fase majoritária, entretanto os óxidos ZnO:Co obtidos via combustão com *Aloe vera* apresentaram uma segunda fase, a fase espinélica do ZnCo_2O_4 , sendo esses resultados corroborados com os dados de NEXAFS. Para avaliar as propriedades antivirais dos pigmentos, as partículas de ZnO e ZnO:Co foram dispersas na proporção de 10% (m/m) em duas tintas acrílicas à base de água: um aglutinante acrílico sem aditivos (binder-A) e uma tinta comercial branca (tinta-B). Essas tintas foram então aplicadas em placas de policarbonato (PC) e a inativação do vírus SARS-CoV-2 foi medida usando o protocolo RT-PCR, após a fase de exposição das superfícies contendo as amostras sintetizadas frente ao vírus de acordo com a ISO 22196:2011 adaptada. Os revestimentos foram caracterizados por MEV/EDS e suas características de molhabilidade foram avaliadas. Os resultados mostraram que os pigmentos de ZnO e ZnO:Co obtidos a partir da combustão com amido apresentaram excelente distribuição e compatibilidade com as tintas utilizadas nesse estudo, enquanto as partículas obtidas com *Aloe vera* aglomeraram na superfície dos revestimentos quando dispersas em ambas as tintas. Foram realizados testes de molhabilidade, cujos resultados indicaram a formação de superfícies com caráter hidrofílico com a adição dos pigmentos no binder-A ($\text{AC} < 90^\circ\text{C}$). A atividade antiviral das partículas de ZnO dispersas nas tintas foi comparada a uma amostra de controle de referência (placas de PC). De acordo com os resultados do RT-PCR, todos os pigmentos apresentaram atividade antiviral, sendo que as superfícies obtidas com a dispersão dos pigmentos em binder-A apresentaram os melhores resultados contra o vírus SARS-CoV-2, com uma inativação do vírus superior a 80% após 24 horas de contato em relação ao controle de referência (PC).

Palavras-chave: Amido de mandioca, *Aloe vera*, sustentabilidade, pigmentos inorgânicos, óxidos de zinco, XPS, NEXAFS, revestimentos antivirais, coronavírus

ABSTRACT

The use of polysaccharides as fuel in solution combustion synthesis (SCS) for material synthesis is a simple and low-cost method. Furthermore, the use of less polluting fuels, such as plants, contributes to a low-cost synthesis due to their renewable and easily obtainable nature, making the synthetic route more sustainable. Among the benefits of using polysaccharides as fuel, we highlight the nonviolent propagation of combustion and the development of pores in the material through the release of gases during burning. In this study, cassava starch, and *Aloe vera*, were evaluated as fuels for material synthesis. The objective was to synthesize zinc oxide (ZnO) and cobalt-doped zinc oxide (ZnO:Co) at different concentrations ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; $x = 1, 5, 10$; % by mass) for application as antiviral pigments for architectural coatings. To characterize the pigments, analyses were conducted using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM/EDS), Raman spectroscopy, visible-near infrared (VIS-NIR) spectroscopy, colorimetry (CIEL*a*b* method), and advanced techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS). XRD profiles showed that the obtained oxides have the wurtzite phase as the major phase. However, the ZnO:Co oxides obtained via combustion with *Aloe vera* exhibited a second phase, the spinel phase of ZnCo_2O_4 , and NEXAFS data corroborated these results. To evaluate the antiviral properties of the pigments, ZnO and ZnO:Co particles were dispersed at a ratio of 10% (w/w) in two water-based acrylic paints: an additive-free acrylic binder (binder-A) and a commercial white paint (paint-B). These paints were then applied to polycarbonate (PC) plates, and the inactivation of the SARS-CoV-2 virus was measured using the RT-PCR protocol after exposing the surfaces containing the synthesized samples to the virus according to the adapted ISO 22196:2011 method. SEM/EDS characterized the coatings, and their wettability characteristics were evaluated. The results showed that the ZnO and ZnO:Co pigments obtained from combustion with starch exhibited excellent distribution and compatibility with the paints used in this study, while the particles obtained with *Aloe vera* agglomerated on the surface of the coatings when dispersed in both paints. Wettability tests were performed, and the results indicated the formation of hydrophilic surfaces with the addition of pigments in binder-A ($\text{AC} < 90^\circ\text{C}$). The antiviral activity of the ZnO particles dispersed in the paints was compared to a reference control sample (PC plates). According to the RT-PCR results, all the pigments exhibited antiviral activity, with the surfaces obtained by dispersing the pigments in binder-A showing the best results against the SARS-CoV-2 virus, with a virus inactivation rate exceeding 80% after 24 hours of contact compared to the reference control (PC).

Keywords: Cassava starch, *Aloe vera*, Sustainability, inorganic pigments, Zinc Oxides, XPS, NEXAFS, Antiviral Coatings, Coronavirus.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA WURTZITA DO ZnO.	21
FIGURA 2. ETAPAS DO MÉTODO DE SÍNTESE SOLUÇÃO POR COMBUSTÃO.	26
FIGURA 3. FIGURA DA FONTE DE AMIDO UTILIZADA, E REPRESENTAÇÃO PARCIAL DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO AMIDO.	29
FIGURA 4. ASPECTO GERAL DA PLANTA ALOE VERA, DESTACANDO AS FOLHAS E O GEL INTERNO.	30
FIGURA 5. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO ANTIMICROBIANO DAS PARTÍCULAS DE ZnO FRENTE A CÉLULAS BACTERIANAS.	32
FIGURA 6. IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS COMBUSTÍVEIS EXTRAÍDOS PARA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DOS PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE ZINCO.	38
FIGURA 7. ESQUEMA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS PIGMENTOS VIA ROTA DE COMBUSTÃO COM AMIDO.	39
FIGURA 8. ESQUEMA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS PIGMENTOS VIA ROTA DE COMBUSTÃO COM ALOE VERA.	40
FIGURA 9. FOTOGRAFIA DAS PLACAS DE POLICARBONATO PINTADAS COM OS ÓXIDOS SINTETIZADOS DISPERSOS EM BINDER-A.	44
FIGURA 10. FOTOGRAFIA DAS PLACAS DE POLICARBONATO PINTADAS COM OS ÓXIDOS SINTETIZADOS DISPERSOS EM TINTA-B.	45
FIGURA 11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE ZnO NÃO DOPADAS.	48
FIGURA 12. ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ZnO SINTETIZADAS.	50
FIGURA 13. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE ZnO SINTETIZADAS.	51
FIGURA 14. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1s DO ÓXIDOS DE ZINCO OBTIDOS VIA ROTA I E II.	52
FIGURA 15. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO Zn 2p E AUGER DO ÓXIDOS DE ZINCO OBTIDOS VIA ROTA I E II.	53
FIGURA 16. ESPECTROS NEXAFS NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE ZnO-AV E ZnO-AM.	54
FIGURA 17. ESPECTRO UV-VIS DAS AMOSTRAS DE ZnO SINTETIZADAS.	55
FIGURA 18. IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DO BINDER ACRÍLICO (Binder-A) SEM A PRESENÇA DAS PARTÍCULAS DE ZnO.	57
FIGURA 19. IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE SECA DA TINTA BRANCA COMERCIAL (TINTA-B), UTILIZADA PARA DISPERSAR OS PIGMENTOS SINTETIZADOS.	58
FIGURA 20. IMAGENS DE MEV-SE DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS CONTENDO ZnO DISPERSOS NO BINDER-A.	60
FIGURA 21. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DE ZnO DISPERSAS EM BINDER-A CAPTURADAS COM UM DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (BSE) EM BAIXA AMPLIAÇÃO.	61
FIGURA 22. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DA TINTA-B CARREGADAS COM PARTÍCULAS DE ZnO.	62
FIGURA 23. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADAS COM ZnO.	63
FIGURA 24. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM ZnO.	63
FIGURA 25. IMAGENS CAPTURADAS DO ÂNGULO DE CONTATO DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS DE ZnO EM SUBSTRATO DE POLICARBONATO.	65

FIGURA 26. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS (ΔR_n) EM FUNÇÃO DO CICLO PCR PARA AS SUPERFÍCIES PINTADAS COM AS TINTAS CONTENDO AS PARTÍCULAS DE ZnO-AV E ZnO-AM, APÓS SETE DIAS DO PROCESSO DE CURA.....	66
FIGURA 27. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS (ΔR_n) EM FUNÇÃO DO CICLO PCR PARA AS SUPERFÍCIES PINTADAS COM AS TINTAS CONTENDO AS PARTÍCULAS DE ZnO-AV E ZnO-AM, APÓS TRINTA DIAS DO PROCESSO DE CURA.	67
FIGURA 28. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS ZnO:Co OBTIDOS UTILIZANDO O AMIDO COMO COMBUSTÍVEL.	70
FIGURA 29. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS ZnO:Co OBTIDOS UTILIZANDO O EXTRATO DE ALOE VERA COMO COMBUSTÍVEL.	70
FIGURA 30. ESPECTROS RAMAN DO ZnO DOPADO COM COBALTO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÍON DOPANTE.	72
FIGURA 31. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1s DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS VIA COMBUSTÃO COM ALOE VERA.....	73
FIGURA 32. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1s DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.....	74
FIGURA 33. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO Zn 2p DAS AMOSTRAS ZnO:Co.	74
FIGURA 34. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO Co 2p.	75
FIGURA 35. ESPECTROS NEXAFS DO Co L _{3,2} -EDGE DOS PIGMENTOS ZnO: Co.	77
FIGURA 36. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS A PARTIR DA COMBUSTÃO DA ALOE VERA.....	78
FIGURA 37. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS A PARTIR DA COMBUSTÃO DA ALOE VERA.....	79
FIGURA 38. ESPECTROS DE ABSORÇÃO K/S DOS PIGMENTOS ZnO:Co.....	82
FIGURA 39. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DO BINDER-A CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.	83
FIGURA 40. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DO BINDER-A CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM ALOE VERA.....	84
FIGURA 41. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DA TINTA-B CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.	85
FIGURA 42. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DA TINTA-B CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM ALOE VERA.	86
FIGURA 43. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADA COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM ALOE VERA.	87
FIGURA 44. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADA COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.	88
FIGURA 45. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM ALOE VERA.	89
FIGURA 46. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.	90
FIGURA 47. IMAGENS CAPTURADAS DO ÂNGULO DE CONTATO DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS DE ZnO:Co EM BINDER-A.....	91

FIGURA 48. IMAGENS CAPTURADAS DO ÂNGULO DE CONTATO DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS DE ZnO:Co EM BINDER-A.....	92
FIGURA 49. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DO CICLO qPCR PARA AS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADAS COM PARTÍCULAS DE ZnO E ZnO:Co.	93
FIGURA 50. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DO CICLO qPCR PARA AS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM PARTÍCULAS DE ZnO E ZnO:Co.	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS.....	37
TABELA 2. NOMENCLATURA DOS PIGMENTOS SINTETIZADOS.	41
TABELA 3. RESULTADOS DA DIMINUIÇÃO DA CARGA VIRAL DAS AMOSTRAS E CONTROLES APÓS 24 H DE EXPOSIÇÃO, DETERMINADA POR RT-qPCR.....	67
TABELA 4. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DOS ÓXIDOS OBTIDOS E APLICADOS COMO PIGMENTOS.....	81
TABELA 5. RESULTADOS DA DIMINUIÇÃO DA CARGA VIRAL DAS AMOSTRAS E CONTROLES APÓS 24 H DE EXPOSIÇÃO, DETERMINADA POR RT-qPCR.	91

Lista de Abreviaturas e/ou Siglas

AM	Amido
AV	<i>Aloe vera</i>
BC	Banda de Condução
BSE	Termo em inglês – Backscattering Secondary Electrons
Co	Cobalto
COVID-19	Termo em inglês - (Co)rona (Vi)rus (D)isease
Ct	Ciclo
CuO	Óxido de cobre
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difratometria de raios X
EDX	Espectroscopia de Dispersão de Raio X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NEXAFS	Termo em inglês: X-Ray Absorption Near Edge Structure
OMS	Organização Mundial da Saúde
PC	Policarbonato
PC	Policarbonato
RNA	Ácido ribonucleico
RT-PCR	Termo em inglês - Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction
SARS-CoV-2	Termo em inglês - Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2.
SCS	Síntese de Combustão em Solução
TFY	Termo em inglês – Total Fluorescence Yield
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
XPS	Termo em inglês - X-Ray Photoelectron Spectroscopy
ZnO	Óxido de zinco
ZnO:Co	Óxido de zinco contendo íons cobalto

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.2 OBJETIVO GERAL	18
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.4 ESTRUTURA DA TESE.....	19
CAPÍTULO 2	20
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 ÓXIDO DE ZINCO	21
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZnO	22
2.3 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO.....	24
2.4 COMBUSTÍVEL: AMIDO	27
2.5 COMBUSTÍVEL: <i>ALOE VERA</i>	30
2.6 PROPRIEDADE ANTIPATÓGENA DO ÓXIDO DE ZINCO.....	31
2.7 SARS-CoV-2.....	33
2.8 SUPERFÍCIES ANTIVIRAIS UTILIZANDO O ZnO	34
CAPÍTULO 3	36
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	37
3.1 REAGENTES	37
3.2 SÍNTESE DOS PIGMENTOS – ZnO e ZnO:Co	38
3.2.1 Rota I – Síntese dos pigmentos a partir do amido de mandioca.....	38
3.2.2 Rota II – Síntese dos pigmentos a partir do extrato de <i>Aloe vera</i>	39
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	42
3.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)	42
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	42
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
3.3.4 Espectroscopia de Estrutura fina de absorção de raios X próximo à borda (NEXAFS).....	43
3.3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X.....	43
3.3.6 Análise Colorimétrica (CIELab)	43
3.4 APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS	44
3.4.1 Aplicação dos materiais em tinta.....	44
3.4.2 Ângulo de contato.....	45

3.4.3	Teste de inativação do vírus SARS-CoV-2.....	45
CAPÍTULO 4	47
4.	ÓXIDO DE ZINCO	48
4.1	ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO DETERMINADA POR DRX	48
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN DO ZnO	49
4.3	ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO ZnO DETERMINADA POR MEV	50
4.4	ANÁLISE XPS DO ZnO	52
4.5	ANÁLISE NEXAFS DO ZnO.....	53
4.6	ESPECTROSCOPIA UV-Vis.....	54
4.7	AVALIAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ANTIVIRAIS	57
4.7.1	Superfície das tintas não contendo ZnO	57
4.7.2	Superfície das tintas contendo ZnO.....	59
4.7.3	Ângulo de contato.....	64
4.7.4	Resultados da inativação do vírus SARS-CoV-2 obtidos a partir da RT-PCR ..	65
CAPÍTULO 5	68
5.	ÓXIDOS DE ZINCO CONTENDO ÍONS COBALTO	69
5.1	DRX.....	69
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	72
5.3	XPS	73
5.4	NEXAFS	76
5.5	MEV.....	77
5.6	PROPRIEDADES ÓPTICAS E COLORIMETRIA	80
5.7	SUPERFÍCIES ANTIVIRAIS	82
5.8	ÂNGULO DE CONTATO	90
5.9	RESULTADOS DA INATIVAÇÃO DO VÍRUS SARS-CoV-2 OBTIDOS A PARTIR DA TÉCNICA RT-PCR	92
CAPÍTULO 6	96
6.	CONCLUSÕES.....	97
6.1	ARTIGOS PUBLICADOS	99
REFERÊNCIAS	101

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas rotas sintéticas é uma etapa importante na concepção de materiais, pois define suas futuras aplicações. Para ser efetiva, essa etapa deve atender a requisitos críticos, como a versatilidade e a adaptabilidade para diferentes materiais. Atualmente, os esforços são direcionados para melhorar os métodos químicos convencionais, considerados rotas eficientes para ajustar o tamanho e a forma de nanopartículas de óxidos metálicos (GEOFFREY et al., 2015). Um tema de interesse nesse campo de pesquisa é a síntese controlada e a redução de resíduos, utilizando compostos de baixo custo, naturais ou derivados de resíduos, como matérias-primas e ingredientes ativos na obtenção de partículas de óxidos metálicos (VISINESCU et al., 2011). O uso de polissacarídeos é um exemplo de aditivo natural para a obtenção de novos materiais. Os polissacarídeos são fontes de carbono naturais e renováveis, no qual podemos citar o amido, a lignina, pectina e a celulose. Além do uso de polissacarídeos na obtenção de novos materiais contribuir para uma síntese de baixo custo, devido ser de fonte renovável, e de fácil obtenção.

A reação de combustão em solução é um dos métodos químicos suaves (*soft chemistry*) mais acessíveis, rápidos e de baixa energia para a síntese de óxidos (DEGANELLO; TYAGI, 2018). A reação redox termicamente induzida entre um oxidante (O; geralmente ânions nitrato) e combustível (C; uma molécula orgânica que inicia a reação) resulta em nanopartículas de óxido com alta superfície e distribuição homogênea (DEGANELLO; TYAGI, 2018; VISINESCU et al., 2011). Na síntese de combustão em solução, as propriedades finais do produto, como tamanho do cristalito, área superficial específica, morfologia, fase cristalina, grau e natureza de aglomeração, geralmente são controladas escolhendo o combustível e ajustando a relação combustível/oxidante (TAHMASEBI; PAYDAR, 2008). O emprego de combustíveis que produzem sólidos de baixa dureza e maior área de superfície tem sido investigado (DOS SANTOS GARRIDO et al., 2021; TAHMASEBI; PAYDAR, 2008; VISINESCU et al., 2011). Nesse estudo, dois compostos orgânicos naturais foram investigados na síntese de ZnO e ZnO:Co o amido da mandioca (*Manihot esculenta*) e a *Aloe vera*. O objetivo foi avaliar as propriedades finais dos óxidos obtidos e estabelecer a influência desses combustíveis quanto às suas propriedades antipatológicas frente ao vírus SARS-CoV-2.

O amido é composto por unidades de glicose unidas por meio de ligações glicosídicas, apresentando uma grande entalpia de formação e, por isso, demonstrando potencial como combustível carbonáceo de baixa temperatura (KALYANI, 2002). Além disso, tem sido utilizado na síntese de materiais porosos de óxido por meio da síntese de combustão (BAI et al., 2011) e nano compostos (TAHMASEBI, PAYDAR, 2008). A *Aloe vera* (*Aloe barbadensis* Miller) é uma planta perene pertencente à família Liliaceae, composta principalmente por glicoproteínas,

antraquinonas, sacarídeos e outras substâncias de baixo peso molecular (CHOI, CHUNG, 2003). A maioria das atividades relatadas na *Aloe vera* está relacionada a dois tipos de polissacarídeos: acemanana, um polissacarídeo extraído do gel interno das folhas, e outras variedades compostas principalmente por substâncias pécticas, celulose e hemiceluloses (CHANG et al., 2006), que são ligadas às propriedades biológicas da planta. No entanto, seu uso como combustível precisa ser mais bem investigado para verificar seus benefícios quanto a sua utilização na síntese de materiais.

Assim, no presente estudo ambos os compostos foram investigados como combustíveis, a fim de avaliar a reatividade de ambos na síntese de óxidos de zinco e óxidos de zinco contendo íons cobalto. Posteriormente, os óxidos obtidos foram aplicados em revestimentos acrílicos à base de água frente ao vírus SARS-CoV-2 (Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2). Assim, as partículas de ZnO e ZnO:Co foram misturadas com um aglutinante acrílico e uma tinta branca comercial. Finalmente, as misturas pintadas em superfícies de policarbonato foram avaliadas por suas propriedades antivirais frente ao SAR-CoV-2, e detectadas a partir do método RT-PCR (Reverse transcription polymerase chain reaction).

1.1 OBJETIVOS

1.2 OBJETIVO GERAL

Preparar óxidos de zinco puro e dopados, por combustão em solução utilizando polissacarídeos como combustível para aplicar como pigmentos para superfícies antivirais.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a síntese de óxido de zinco a partir do nitrato de zinco, amido de mandioca e extrato de *Aloe vera*;
- Preparar os óxidos de zinco não dopados e contendo íons cobalto, utilizando o amido da mandioca como combustível;
- Preparar os óxidos de zinco não dopados e contendo íons cobalto, utilizando o extrato da *Aloe vera* como combustível;
- Otimizar a síntese do óxido de zinco dopado com cobalto em diferentes porcentagens em massa do dopante ($x = 0,01$; $0,05$ e $0,10$);
- Caracterizar os pigmentos obtidos, quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, texturais, espectroscópicas e colorimétricas;
- Realizar testes aplicados em resina acrílica e tintas imobiliárias base água;
- Verificar a atividade antiviral dos pigmentos aplicados em diferentes tintas usando RT-PCR para detecção do vírus SARS-CoV-2.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Após esta breve introdução e a apresentação dos objetivos principais e específicos no **Capítulo 1**, a presente tese está organizada da seguinte forma:

O **Capítulo 2** tem como objetivo apresentar o referencial teórico utilizado neste trabalho para destacar e comparar o uso do ZnO como pigmento inorgânico sintético, bem como a rota de síntese utilizada para obter os óxidos estudados nesta tese, a combustão por solução utilizando como combustível o amido de mandioca e a Aloe vera. As propriedades físicas, químicas e ópticas do ZnO são apresentadas em detalhe, com ênfase nas propriedades antipatológicas. Também é feito um estudo e comparação da inserção de íons dopantes, especificamente cobalto, para obter novos materiais. Além disso, são apresentadas as aplicações e estudos relacionados ao emprego de ZnO e ZnO:Co frente ao vírus SARS-CoV-2, visando o desenvolvimento de superfícies antivirais.

O **Capítulo 3** apresenta uma explicação detalhada dos métodos de sínteses desenvolvidos na presente tese para a obtenção dos óxidos de ZnO e ZnO contendo íons cobalto, incluindo as diferentes aplicações, técnicas e processos de análise utilizados.

No **Capítulo 4**, são apresentados os resultados obtidos para o ZnO. São discutidos os efeitos estruturais e morfológicos relativos às rotas de síntese utilizadas e o efeito de cada polissacarídeo nas propriedades finais dos óxidos.

No **Capítulo 5**, são apresentados os resultados obtidos para os pigmentos contendo cobalto. São investigados os resultados obtidos e as propriedades antipatológicas dos novos pigmentos frente ao vírus SARS-CoV-2, bem como as propriedades estruturais e morfológicas.

Por fim, no **Capítulo 6**, é apresentado um resumo dos resultados, conclusões e trabalhos publicados durante a execução da tese.

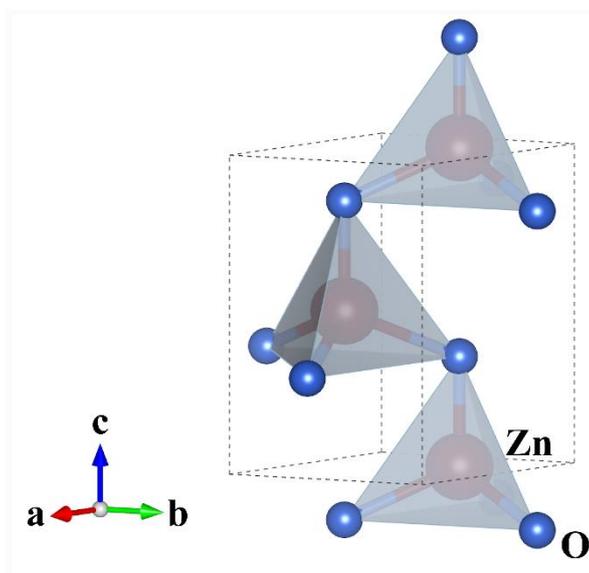
CAPÍTULO 2

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do grupo II-VI, no qual o zinco e o oxigênio pertencem, respectivamente, aos grupos 12 (II B) e 16 (VI A) da tabela periódica (DAMIANI, 2015). O ZnO ocorre naturalmente na forma mineral, denominada zincita (ELLMER, 2011). Em condição ambiente a fase termodinamicamente estável do ZnO é a wurtzita (Figura 1). Essa estrutura cristalina é organizada em um sistema hexagonal compacto, em que cada átomo de zinco se encontra rodeado por um tetraedro de quatro átomos de oxigênio e vice-versa. O ZnO ainda pode cristalizar nas fases: i) blenda de zinco, que só é estável quando se cresce formando estrutura cúbica; e ii) sal de rocha, que se forma em altas pressões (COLEMAN, JAGADISH 2006).

FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA WURTZITA DO ZnO.



Fonte: A autora (2023).

Em relação às suas propriedades, o ZnO possui alta mobilidade eletrônica ($>150 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), o que o torna um material adequado para aplicações eletrônicas e optoeletrônicas, tais como transistores de efeito de campo (FRENZEL et al., 2010), diodos emissores de luz (CHOI et al., 2009) e células solares (HUANG et al., 2011). Outra propriedade a realçar do ZnO é sua relação superfície/volume, sendo um material adequado para aplicações de sensoriamento e fotocatalise (ALENEZI et al., 2014; HUSZLA et al., 2022). O óxido de zinco possui forte resistência aos micróbios (SUPRAJA et al., 2016). Por essa razão, as nanopartículas de óxido de zinco são

amplamente utilizadas em sensores biológicos, liberação de fármacos e nano medicina (BALA et al., 2015; RASMUSSEN et al., 2010).

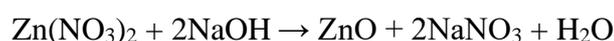
Além das diversas aplicações mencionadas acima, o ZnO é utilizado como pigmento branco em vários setores industriais, tais como tintas, borracha, cerâmica e cosméticos. O uso de ZnO como pigmento branco se deve a seu alto índice de refração, em torno de 2,0 (MOEZZI et al., 2012), sendo um material reflexivo e capaz de espalhar a luz de forma eficiente, sendo esse um fator importante para aplicações em tintas e produtos cosméticos. Outra vantagem é sua estabilidade química e sua excelente estabilidade térmica. O ZnO é resistente a ácidos e álcalis, bem como a altas temperaturas, com temperatura de fusão superior a 1975 °C (JONES et al., 2013), o que o torna um pigmento ideal para uso em aplicações industriais. Nas indústrias de tintas e borracha, o ZnO é usado como pigmento, extensor, enchimento e um aditivo funcional. Enquanto na cerâmica, é utilizado como esmalte e como componente em corpos de porcelana.

Em termos de síntese, o ZnO pode ser obtido por variados métodos (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, JESIONOWSKI, 2014), como precipitação, decomposição térmica, combustão, hidrotérmica, métodos sol-gel, entre outros. Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens, e as condições específicas da síntese, tais como concentração do precursor, temperatura de reação e tempo de reação, sendo que essas, podem afetar as propriedades finais do óxido, tais como tamanho, forma e morfologia da partícula. Como destacado, o ZnO é um material versátil com propriedades óticas e eletrônicas únicas, assim como alto potencial como pigmento inorgânico. Tornando-o assim, um interessante material de estudo, a ser obtido a partir de rotas sintéticas com apelo ambiental, reprodutível e que pode ser obtido em grande escala.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZnO

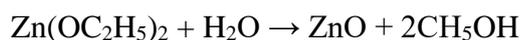
Os métodos mais explorados na literatura para a síntese do óxido de zinco são a precipitação, Pechini, sol-gel, hidrotérmica, decomposição térmica e combustão por solução. No entanto, este trabalho tem como foco a obtenção do ZnO pelo método de combustão por solução, utilizando como combustíveis o amido de mandioca e o extrato da *Aloe vera*. Os principais métodos são descritos a seguir:

Precipitação: O método envolve a reação de sais de zinco, como nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) ou cloreto de zinco (ZnCl_2), com bases, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH_4OH), para formar ZnO. A reação pode ser representada como:



Esse método é simples e de baixo custo, pois envolve a mistura de precursores relativamente baratos, e a reação pode ser realizada a temperaturas relativamente baixas, normalmente em torno da temperatura ambiente (25 °C). É possível obter nanopartículas a partir desse método, conforme descrito por GHORBANI et al., 2015. No entanto, a presença dos precursores do sal de zinco pode causar a formação de impurezas no produto, sendo essa uma das suas desvantagens. Além disso, o método exige várias etapas, como lavagem, centrifugação e secagem.

Método Sol-gel: O método sol-gel (BRINKER, SCHERER 1990) é amplamente utilizado para a síntese de ZnO (FOO et al., 2014; DARROUDI et al., 2013; SHAFIEE et al., 2021; RIYADH et al., 2015; YUE et al., 2013). O método envolve a hidrólise e condensação de um precursor de zinco, como os alcóxidos de zinco, como por exemplo $(\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2)$ e $(\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$, na presença de água e um surfactante, resultando na formação de uma solução em forma de gel, que pode então ser aquecida para produzir o ZnO. A reação pode ser representada como:



Uma das vantagens mais significativas do método sol-gel é o fato de não ser necessário utilizar altas temperaturas para a síntese (VIGNESH et al., 2022). Além disso, é possível produzir produtos de elevada pureza, uma vez que o precursor organometálico dos óxidos cerâmicos desejados pode ser misturado, dissolvido em um solvente específico, hidrolisado em um sol e, em seguida, em um gel (VIGNESH et al., 2022). Entretanto, o método tem como desvantagem o longo tempo de processamento e o elevado custo das matérias-primas (DEMISSE et al., 2023).

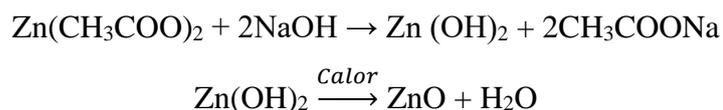
Método Pechini: O método descrito por Pechini em 1967 é baseado na formação de quelatos entre cátions metálicos, presentes na forma de sais em solução aquosa, e um ácido hidroxicarboxílico, o ácido cítrico (PECHINI 1967). O processo Pechini envolve duas reações químicas básicas: a formação do complexo quelato e sua poliesterificação com um excesso de poliálcool, geralmente usando o ácido cítrico e o glicol etileno como reagentes (AMARAL, 2007).

As vantagens do método Pechini são a versatilidade, já que permite a utilização de diferentes temperaturas e proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, possibilitando a obtenção de partículas e/ou aglomerados com estequiometria e morfologia controlada (RIBEIRO et al., 2012). No entanto, a limitação do método Pechini está na utilização de reagentes tóxicos, como o etilenoglicol (MODAN, PLĂIAȘU 2020), que podem representar riscos para o operador.

Hidrotermal: O método hidrotérmico é uma técnica simples e ambientalmente correta para a síntese de cristais, pois não utiliza solventes orgânicos e não necessita de processamento

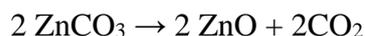
adicional, como moagem e calcinação (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, JESIONOWSKI 2014). A síntese ocorre em uma autoclave, na qual uma mistura de substratos é gradualmente aquecida a 100-300 °C por vários dias, resultando na formação de núcleos de cristais, seguidos de crescimento.

Um exemplo de reação hidrotérmica é a síntese de óxido de zinco, proposto por ISMAIL et al. 2005:



As principais vantagens do método incluem a obtenção de diversas formas e dimensões de cristal com base na composição da mistura e parâmetros de processo, além de alta cristalinidade e pureza do produto (DJURIŠIĆ et al., 2012). Porém, como desvantagens, podemos citar a necessidade de equipamentos dispendiosos e temperaturas elevadas (BASAVEGOWDA, BAEK 2021), no qual pode impactar o custo e a viabilidade do método.

Decomposição térmica: Esse método envolve o aquecimento de compostos de zinco, nesse caso, como o carbonato de zinco (ZnCO_3), a altas temperaturas na presença de oxigênio. A reação geral de decomposição pode ser representada como:



Esse método pode ser usado para produzir grandes quantidades do produto, além de permitir o controle do tamanho e forma das partículas ajustando as condições de reação, tais como a concentração do precursor e a temperatura de reação, sendo uma rota sintética simples (DAREZERESHKI et al., 2011). Entretanto, o método requer o uso de fornos de alta temperatura, além de gerar impurezas no produto obtido, provenientes dos precursores da síntese.

Em suma, fica evidente que a escolha do método de síntese para a preparação do óxido de zinco é crucial para as propriedades finais do material obtido. Nesse sentido, a presente tese contribui para a discussão sobre a utilização do método de solução por combustão na obtenção de pigmentos de ZnO e $\text{ZnO}:\text{Co}$, evidenciando seus benefícios e destacando sua relevância para a síntese desses materiais.

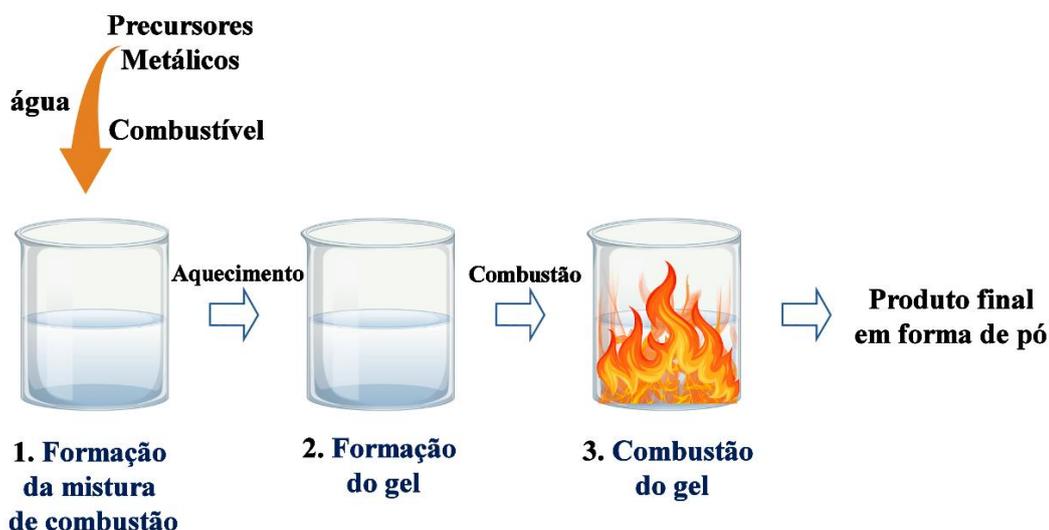
2.3 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

A síntese por combustão em solução (SCS) é um excelente método de síntese em termos de eficiência, baixo custo e simplicidade. Diferente do método de decomposição térmica, seu processo envolve a ignição de uma mistura combustível-oxidante em uma solução contendo o material precursor. Nesse método, o aquecimento, a evaporação do solvente, a formação e a decomposição do gel, a autoignição, a combustão e a formação do produto sólido ocorrem numa única etapa (VARMA et al., 2016). Usualmente, os oxidantes são precursores de metais em si, como por exemplo, nitratos metálicos, e o combustível é qualquer material orgânico, como por exemplo, ácido cítrico, ureia e glicina, capaz de formar complexos com íons metálicos de interesse (DEGANELLO, TYAGI, 2018). A mistura é então inflamada e o calor provoca a combustão do combustível e do oxidante, liberando a energia que impulsiona a síntese do composto inorgânico desejado. A SCS tem origem na química sol-gel (DANKS et al., 2016) e na química propulsora (JAIN et al., 1981), e, embora utilize um procedimento mais rápido que as técnicas sol-gel, é utilizada na obtenção de óxidos multicomponentes (ZHANG, STANGLE 1994; GHOSE, HWANG, VARMA 2013).

A síntese de combustão em solução é um método de economia de tempo e energia para o preparo de uma grande variedade de compostos inorgânicos (DEGANELLO, MARCI, DEGANELLO 2009; KINGSLEY, PATIL 1988; WEN, WU 2014). Os produtos que são obtidos através desse método possuem propriedades distintas, como pureza de fase, maior área de superfície e melhores propriedades de sinterização (ZHANG, STANGLE 1994; MANOHARAN, PATIL 1992). Além disso, a SCS pode ser empregada com uma variedade de precursores, solúveis e insolúveis (DEGANELLO, MARCI, DEGANELLO 2009; BIROL et al., 2013; LAZAROVA et al., 2017), o que o torna um método versátil. Devido às suas vantagens o método tem sido amplamente utilizado para sintetizar diferentes óxidos.

O procedimento geral da síntese de combustão inclui três etapas principais: formação de uma mistura de combustão (1), formação do gel (2), e combustão do gel (3) (DEGANELLO, MARCI, DEGANELLO 2009; WEN, WU 2014; GONZÁLEZ-CORTÉS, IMBERT 2013; SPECCHIA et al., 2017; MUKASYAN et al., 2015). Uma ilustração das etapas está denotada na Figura 2. O produto da reação é um pó com características que irão depender dos parâmetros de síntese escolhido, tais como o tipo de combustível, a relação redutores-oxidantes, a relação combustível/cátions metálicos, entre outros parâmetros (DEGANELLO, TYAGI, 2018). O combustível desempenha um papel importante na otimização das propriedades do material final, e como agente redutor e complexante. A natureza do combustível e sua quantidade na reação influenciam a exotermicidade e, conseqüentemente, dirigem o processo para alcançar o material desejado em termos de fase e propriedades finais (DEGANELLO, TYAGI, 2018).

FIGURA 2. ETAPAS DO MÉTODO DE SÍNTESE SOLUÇÃO POR COMBUSTÃO.



Fonte A autora (2023).

Um combustível é comumente definido como qualquer composto orgânico que é capaz de reagir com um oxidante, iniciando um processo de combustão. Durante a combustão, o combustível é oxidado pelos oxidantes, formando produtos gasosos, enquanto os cátions metálicos removem o oxigênio dos oxidantes e se convertem em óxidos (DEGANELLO, TYAGI, 2018). Além disso, no SCS, o combustível desempenha duas outras funções importantes, tanto como agente quelante quanto molde microestrutural, sendo que, a capacidade quelante em relação aos cátions metálicos é necessária para garantir sua interação com precursores metálicos.

O SCS é um processo rápido que mantém a porosidade do pó, no qual a alta geração de gases favorece a produção de sólidos porosos. O tipo e quantidade de combustível afetam a microestrutura final do material (FATHI et al., 2017). Por exemplo, ácido cítrico ou sacarose são usados como combustíveis e produzem diferentes microestruturas e texturas (ALIOTTA et al., 2016). Segundo DANKS et al., 2016, a interação do ácido cítrico com cátions metálicos ocorre através da formação de quelatos metálicos. A síntese de nano pós utilizando glicina ou ureia produz diferentes resultados na microestrutura segundo os resultados de HADKE et al. 2015, para a obtenção de NiO, denotando a melhor interação da glicina com os cátions metálicos, com formação de aglomerados mais macios, menor carbono residual e maior tamanho de cristal quando comparado com a ureia. A sacarose e carboidratos também foram avaliados como combustíveis, no qual o uso dos mesmos favorece óxidos com alta porosidade e maior área superficial, devido à formação de lacunas durante a queima (LAZAROVA et al., 2017). No geral, a sacarose como combustível favorece partículas com menor tamanho de cristal (GILABERT et al., 2017), a

aglomeração é limitada utilizando a glicose (ALIOTTA et al., 2016), e amilose favorece a formação de grãos maiores (BAYAT, SOBHANI, SALAVATI-NIASARI 2017).

A relação entre a quantidade de combustível, os oxidantes e os cátions metálicos são importantes para a natureza do processo de combustão, a composição do pó final e outras características dos materiais. A microestrutura e composição química dos materiais sintetizados através de métodos de combustão são fortemente influenciados pela relação combustível/oxidante, pelo tipo de combustível utilizado, e pelo precursor metálico utilizado (JUNG et al., 2005; HWANG et al., 2005; TIRSOAGA et al., 2011, VISINESCU et al., 2011; PRABHU et al., 2015; KANG et al., 2015; BIGLARI et al., 2019). Além disso, o tipo de combustível também tem um impacto significativo nas propriedades microestruturais, morfológicas, estruturais, redox e superficiais do material (DEGANELLO et al., 2013).

Como descrito, a quantidade e o tipo de combustível são fatores determinantes para as propriedades finais do material. E pensando nesses fatores, o objetivo do presente trabalho foi a obtenção de óxidos com o emprego de combustíveis que requerem menor tempo de combustão em temperaturas mais baixas, tornando-o um método de síntese mais eficiente em termos energéticos, visando o emprego de uma metodologia com apelo ecológico a partir do uso de combustíveis menos poluentes, resultando assim, na síntese de solução por combustão verde.

2.4 COMBUSTÍVEL: AMIDO

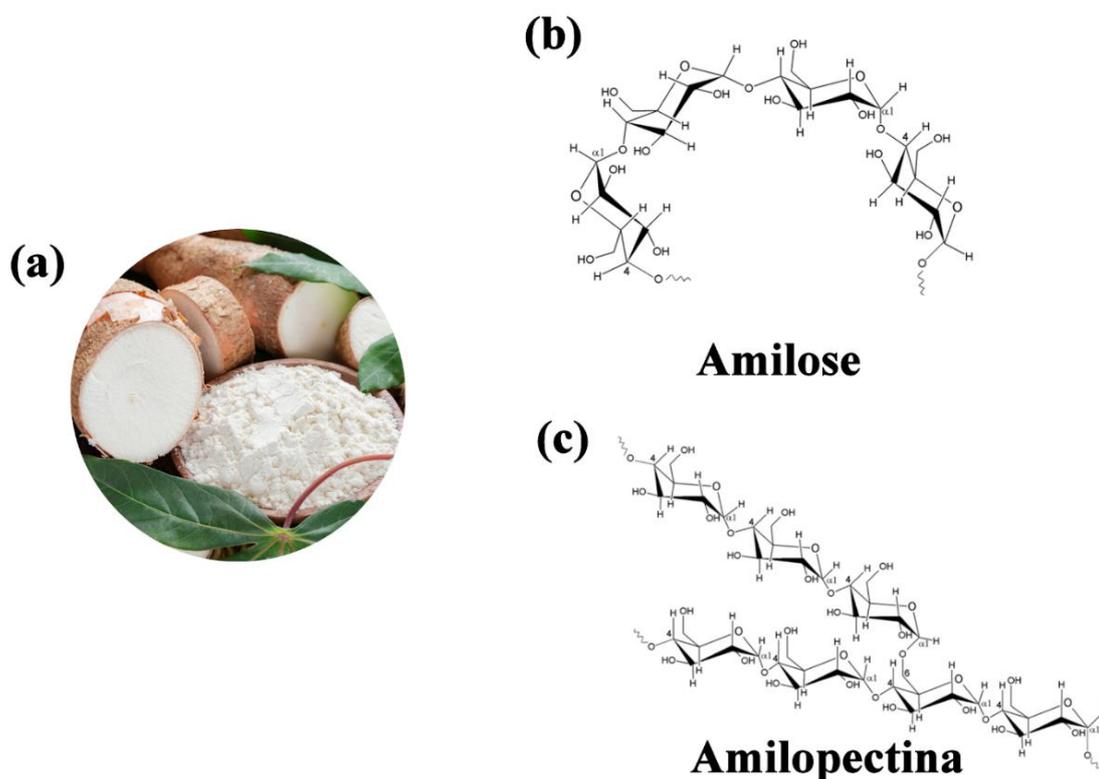
Recentemente, tem havido um aumento na utilização de reações de combustão com um impacto ambiental menor, impulsionadas pelos princípios da Química Verde e pelos benefícios de uma economia circular. O amido é uma escolha interessante para a química verde, sendo um material renovável, abundante, de baixo custo e não-tóxico. Recentemente vem sendo aplicado como combustível na síntese de solução por combustão (VISINESCU et al., 2011; RAMASAMI et al., 2015; GARRIDO et al., 2021; TAHMASEBI, PAYDAR, 2008), devido à sua queima liberar energia que pode ser utilizada para impulsionar a síntese de óxidos, assim o calor gerado pela reação de combustão faz com que o precursor metálico e o oxidante reajam e formem o material desejado, liberando CO_2 e H_2O . Possui várias propriedades úteis para aplicação como combustível, incluindo hidrofiliabilidade, alta reatividade química e de coordenação (VISINESCU et al., 2012; CIESIELSKI, TOMASIK, 2004; STAROSZCZYK et al., 2018). Além disso, o amido formar um gel quando disperso em água, tornando-o ideal para alternativas verdes na síntese de materiais utilizando o método SCS (DEGANELLO, TYAGI 2018; VISINESCU et al., 2012). De um ponto de vista reológico, o amido forma um gel conforme o aumento da temperatura, em torno de 50-90 °C, ou em contato com cátions e ânions metálicos (VISINESCU et al., 2012).

O amido é um polissacarídeo de reserva de diferentes plantas, sendo armazenado na forma de grânulos. Diversas são as fontes de obtenção do amido, podendo ser encontrado no trigo, batata, arroz, milho e mandioca, sendo extraído de diferentes partes das plantas, como raízes, caule, cascas e sementes. A fonte de amido utilizada apresenta diferentes teores de duas principais componentes: a amilose e a amilopectina, ambas compostas por unidades de α -D-glicose. A amilose de cadeia linear (Figura 3.b), é composta de unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4) e tem alta polimerização, dependendo da fonte do amido, e compreende entre 15 e 30 % da composição do amido comum (ALCÁZAR-ALAY, MEIRELES, 2015). Enquanto, a amilopectina é composta por cadeia ramificada, de unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6) (Figura 3.c), compreendendo entre 70-85% da composição do amido (ALCÁZAR-ALAY, MEIRELES, 2015). As unidades estruturais do amido, amilose e amilopectina são mostrados na Figura 3.

A proporção entre esses componentes influencia as propriedades dos grânulos de amido (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). O amido utilizado na presente tese foi extraído da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) (Figura 3.a), no qual segundo estudos anteriores (MARCON, AVANCINI, AMANTE, 2007), relatam que, apresenta maior teor de amilopectina em média teores de 17,0 e 83,0% de amilose e amilopectina, respectivamente.

As cadeias ramificadas de amilopectina expõem muitos grupos hidroxilas, dando aos grânulos de amido um carácter hidrofílico (VISINESCU et al., 2012), assim, o amido torna-se adequado na síntese de óxidos metálicos em meio aquoso. Além disso, ambos componentes presentes no amido podem coordenar cátions metálicos durante o processo de formação do gel, aumentando a homogeneidade dos materiais sintetizados, o que o torna um polissacarídeo interessante na síntese de materiais dopados ou misturas complexas de óxidos (TIRSOAGA et al., 2011; VISINESCU et al., 2012; BAI et al., 2011b; STAROSZCZYK, CIESIELSKI, TOMASIK, 2018; CARP, 2015). O amido é considerado um bom combustível para o método de combustão devido ao seu grande calor de formação, o que reduz a exotermicidade da reação de combustão (TAHMASEBI, PAYDAR, 2008; VISINESCU et al., 2012).

FIGURA 3. FIGURA DA FONTE DE AMIDO UTILIZADA, E REPRESENTAÇÃO PARCIAL DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO AMIDO.



FONTE: A autora, (2023).

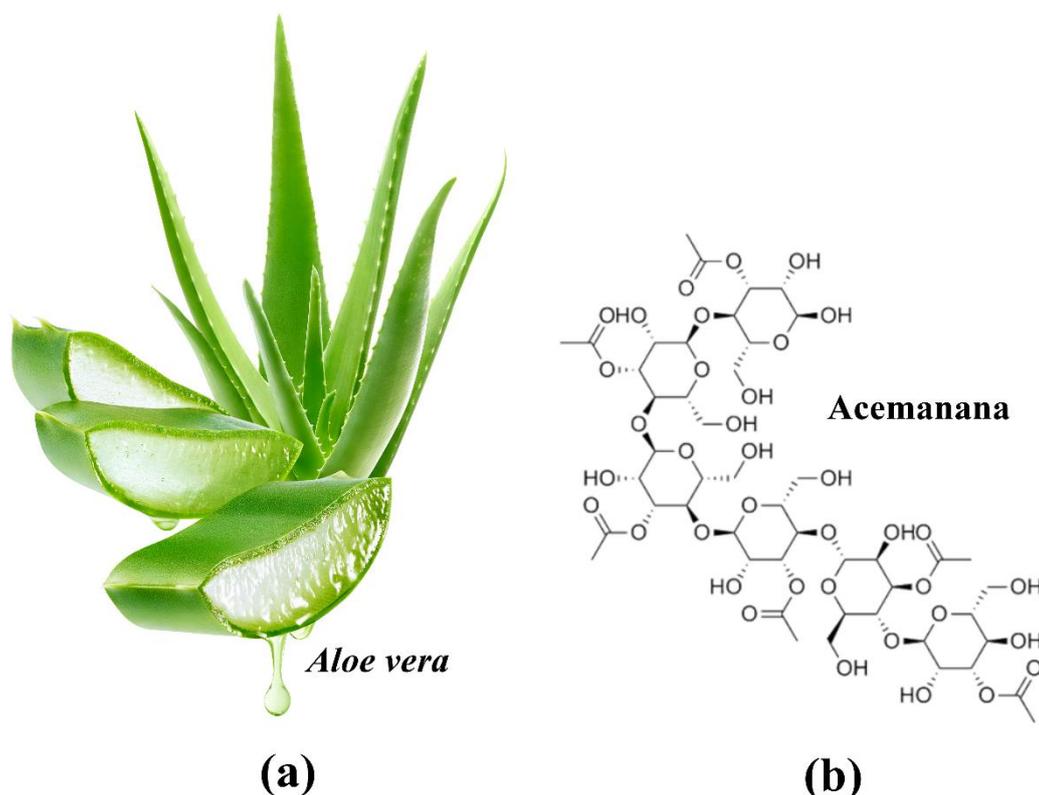
LEGENDA: (a) Figura da fonte de amido utilizada nessa tese: Mandioca (*Manihot esculenta Crantz*);
 (b) Estrutura da amilose;
 (c) Estrutura da amylopectina.

A reatividade do amido como combustível na SCS é altamente dependente das condições específicas da reação e dos reagentes utilizados. Fatores como teor de amido (BAI et al., 2011a), concentração dos reagentes e temperatura (VISINESCU et al., 2011) influenciam na reatividade do amido como combustível na SCS. BAI et al. 2011a utilizaram a síntese por combustão em solução para obter pós de MgO, segundo os resultados obtidos, aglomerados nanoporosos foram formados e o tamanho cristalino médio aumentou proporcionalmente com o teor de amido. A utilização de amido como combustível na reação de combustão apresenta vários efeitos positivos, como propagação não violenta, e desenvolvimento de poros durante a liberação dos gases (VENUGOPAL et al., 2009; VISINESCU et al., 2012). A adição do amido com outros combustíveis para modular a exotermicidade do processo de combustão também foi estudado (TAHMASEBI et al., 2008, ARGOLO et al., 2019). Essa abordagem permite reduzir a temperatura da chama, inibir a sinterização das nanopartículas e controlar características importantes do material final, como estrutura, tamanho de cristalito, área superficial específica, porosidade e aglomeração (GARRIDO et al., 2021).

2.5 COMBUSTÍVEL: *ALOE VERA*

A *Aloe vera* (*Aloe barbadensis miller*) é uma planta suculenta perene que pertence à família *Liliaceae*, semelhante a um cacto, cresce em climas quentes e secos. A *Aloe vera* consiste principalmente de duas partes: a casca externa, da qual é obtido o látex pegajoso, e o parênquima interno que contém gel (Figura 4.a). A composição química das plantas do gênero *Aloe* é em geral bastante similar (JALES, 2018), o gel mucilaginoso é composto principalmente por água (mais de 98%) e polissacarídeos, como pectinas, celulose, hemicelulose, glucomanana, acemanana e derivados de manose, sendo a acemanana considerada o componente principal (Figura 4.b) (JALES, 2018; BOZZI et al., 2007). Estudos têm relatado suas aplicações em diversas áreas, de proteção contra os raios UV, promotoras de cicatrização de feridas e queimaduras (MANIKANDAN et al., 2014).

FIGURA 4. ASPECTO GERAL DA PLANTA *ALOE VERA*, DESTACANDO AS FOLHAS E O GEL INTERNO.



FONTE: A autora, (2023).

LEGENDA: (a) Figura da planta *Aloe vera* (*Aloe barbadensis miller*);

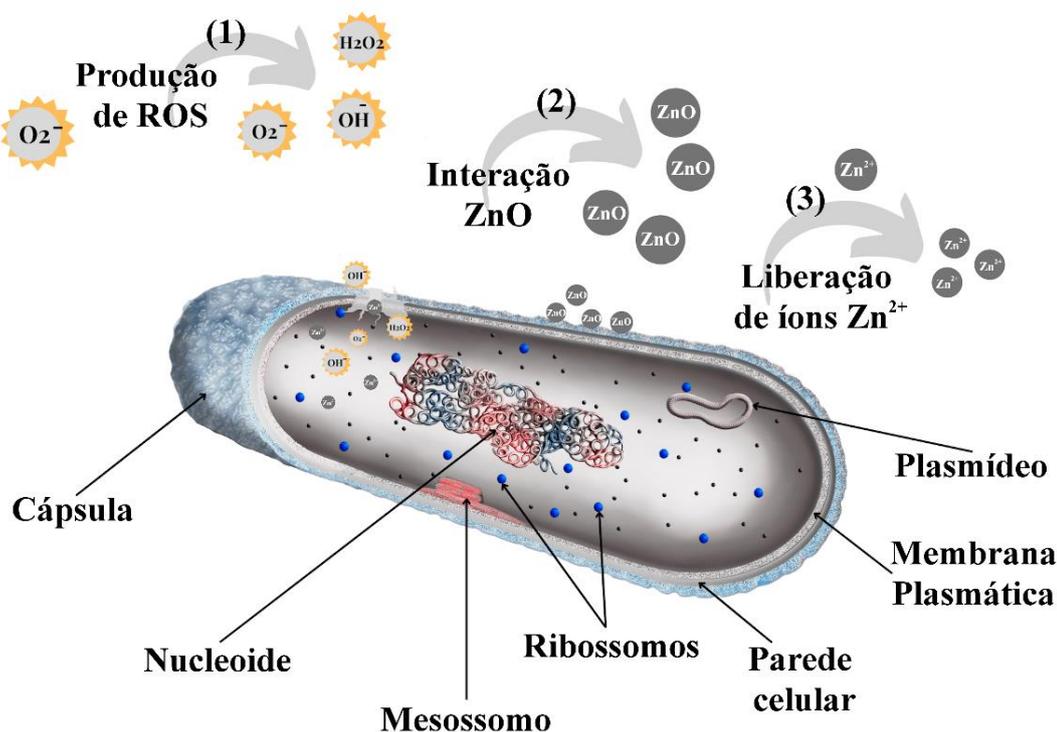
(b) Estrutura acemanana, polissacarídeo majoritário presente na *Aloe vera*.

O extrato de *Aloe vera* é uma alternativa verde e eficiente para a síntese de materiais (MANIKANDAN et al., 2014), no qual diferentes estudos têm relatado o uso desse extrato na fabricação de variados compostos (MANIKANDAN et al., 2014; RAGUPATHI et al., 2014; KUMAR et al., 2015; KAVYASHREE et al., 2015; SANGEETHA, RAJESHWARI, VENCKATESH, 2011). Além de fornecer energia para a reação de síntese, o extrato da planta também atua como um agente coordenante, capturando os íons metálicos envolvidos e mantendo-os em sítios definidos para evitar a separação dos óxidos metálicos (RAGUPATHI et al., 2014). O uso dessa planta para a síntese de materiais é uma maneira simples, eficiente e amigável ao meio ambiente na obtenção de materiais de alta performance. O extrato vegetal de *Aloe vera* pode ser utilizado como agente biorredutor na preparação de óxidos metálicos (MANIKANDAN et al., 2014), devido à presença de polissacarídeos de cadeia longa no extrato da planta, que permite a distribuição homogênea dos óxidos metálicos. KAVYASHREE et al., 2015 denotou que ao utilizar *Aloe vera* na síntese de ZnO, a planta atua como combustível, tensoativo e como biotemplate de sacrifício. Assim, é importante avaliar as propriedades dos óxidos sintetizados a partir do extrato da *Aloe vera*, uma vez que sua eficiência como combustível em SCS é inovativo, tornando-o um promissor precursor natural na síntese de óxidos metálicos.

2.6 PROPRIEDADE ANTIPATÓGENA DO ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco vem sendo relatado como um material antibacteriano frente a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, incluindo *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*, *Streptococcus pyogenes*, *Aeromonas hydrophila*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa*, etc (LI et al., 2021; GUDKOV et al., 2021; ABBASI et al., 2019; KUMAR et al., 2017) assim como um material antifúngico frente a *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Microsporum canis*, e *Aspergillus brasiliensis* (KASEMETS et al., 2009; EL-DIASTY et al., 2013; KARIMIYAN et al., 2015; PASQUET et al., 2014), e frente a vírus; SARS-CoV-2 e H1N1 (HOSSEINI et al., 2021a; GHAFFARI et al., 2019). Como denotado (KRÓL et al., 2017; IVANOVA et al., 2010; STOIMENOV et al., 2002), o ZnO possui excelentes propriedades frente a diferentes patógenos, no qual destaca-se três principais mecanismos de ação: geração de espécies reativas de oxigênio (ROS); interação entre nanopartículas e bactérias; liberação de íons de zinco (Zn^{2+}); esquema mostrado na Figura 5.

FIGURA 5. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO ANTIMICROBIANO DAS PARTÍCULAS DE ZnO FRENTE A CÉLULAS BACTERIANAS.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (1) formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), que induz estresse oxidativo e danos à membrana e ao DNA, resultando em morte bacteriana;
 (2) dissolução de ZnO NPs em Zn²⁺, que interfere com metabolismos de enzimas, aminoácidos e proteínas em células bacterianas;
 (3) interação direta entre ZnO NPs e membrana celular através de forças eletrostáticas que danificam o plasma da membrana e causam vazamentos de conteúdo intracelular.

As propriedades antivirais do óxido de zinco também têm sido objeto de estudos (MELK et al., 2021; TAVAKOLI et al., 2018; ATTIA et al., 2021; SPORTELLI et al., 2024; MERKL et al., 2021), em que, os mecanismos antivirais associados ao ZnO por meio de processos físicos, incluindo a fixação ao vírus e a inibição da infecção pelo vírus. Estes compostos também inibem as polimerases e proteases virais através de mecanismos biológicos (MELK et al., 2021). Portanto, este trabalho demonstra a eficácia de pigmentos de ZnO e ZnO:Co sintetizados por combustão em solução na inativação do vírus SARS-CoV-2. Considerando a última pandemia, Covid-19, destaca-se a importância de desenvolver compostos com propriedades antivirais, como uma estratégia de combate à propagação, com a vantagem de serem seguros e eficazes a longo prazo.

2.7 SARS-CoV-2

SARS-CoV-2 (Severe Accurate Respiratory Syndrome Coronavirus 2) é um vírus de RNA positivo de fita única com um envelope pertencente ao gênero betacoronavírus (JAMISON JR et al., 2022; HE et al., 2022), sendo este, o vírus responsável pela COVID-19. Quanto à sua estrutura, o vírus é composto principalmente pelas proteínas estruturais espiga (S), membrana (M), envelope (E) e nucleocapsídeo (N) (JAMISON JR et al., 2022). As proteínas S, M e E estão incorporadas no envelope viral, derivado da camada lipídica da membrana da célula hospedeira, enquanto a proteína N interage com o RNA viral no núcleo do vírus (SANTOS et al., 2020).

O coronavírus é transmitido zoonoticamente, podendo infectar várias espécies, o que pode resultar em mudanças de hospedeiro e o surgimento de novos coronavírus, como SARS-CoV, MERS-CoV e SARS-CoV-2 (SANTOS et al., 2020). Como pudemos vivenciar, o vírus SARS-CoV-2 é altamente contagioso, sendo o modo de transmissão primária através da exposição de gotículas respiratórias (SPISAK et al., 2022). Outra rota de transmissão do SARS-CoV-2 pode ser através da deposição de gotículas em superfícies, formando fômites, posteriormente assimilados por uma pessoa através do toque (BASU et al., 2020), no qual, a infecciosidade de um determinado núcleo/fômite de gotícula está relacionada à carga viral inicial e à sua estabilidade em diferentes ambientes (HOSSEINI et al., 2021; VAN DOREMALEN et al., 2020).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda a desinfecção de superfícies como puxadores de portas, sanitários, torneiras e superfícies de trabalho para reduzir o risco de transmissão do vírus, incluindo a COVID-19 (MERKL, 2021). Desinfetantes químicos como o peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e álcool são amplamente utilizados, mas estas superfícies ainda podem ser contaminadas após a desinfecção. Como resultado, são necessários métodos para assegurar uma proteção antiviral contínua das superfícies para eliminar os vírus pouco tempo após a contaminação (SPISAK et al., 2022). O estudo de compósitos nano estruturados à base de semicondutores visa aumentar as aplicações biológicas (MERKL et al., 2021; EIVAZZADEH-KEIHAN et al., 2022; DASTGEER et al., 2022; LV et al., 2019; DASTGEER et al., 2022). Neste contexto, uma alternativa é utilizar revestimentos à base de semicondutores nano estruturados a fim de obter uma superfície desinfetante, inativando ou matando o patógeno após o contato com a superfície tratada.

2.8 SUPERFÍCIES ANTIVIRAIS UTILIZANDO O ZnO

Os revestimentos antivirais de superfície são fundamentais para mantê-las livres de patógenos em ambientes de saúde e na vida cotidiana (ALVARADO et al., 2019). Atualmente, eles são necessários em tecidos, equipamentos de proteção pessoal, dispositivos eletrônicos portáteis, aparelhos médicos, móveis, veículos, embalagens de alimentos etc. Os principais fatores que influenciam as propriedades da superfície incluem porosidade, absorção e hidrofobicidade (RAKOWSKA et al., 2021). Cada tipo de vírus se comporta de forma diferente na superfície, o que significa que o design de superfícies antivirais precisa ser adaptado a cada tipo de vírus. Além disso, a persistência viral pode ser afetada por fatores ambientais, como temperatura e umidade, devendo ser considerados ao projetar superfícies antivirais eficazes.

As nanoestruturas de metais e óxidos metálicos vêm sendo investigados como agentes antivirais, por exemplo, prata nano estruturada (Ag) (DUNG et al., 2019; HE et al., 2022), dióxido de titânio (TiO₂) (HAJKOVA et al., 2007), óxido de cobre (CuO) (YUGANDHAR et al., 2018; HOSSEINI et al., 2021b) e óxido de zinco (ZnO) (HOSSEINI et al., 2021a; MISHRA et al., 2011). Destacando, como um potencial agente antibacteriano e antiviral o ZnO, no qual a geração de ROS e íons de zinco que levam à desintegração da membrana celular, lise celular, danos às proteínas da membrana, resultando em morte celular (PRAKASH et al., 2022). Um revestimento antiviral promissor foi proposto para máscara de algodão usando ZnO com morfologia de nanoflores (PRAKASH et al., 2022), em que análises computacionais revelaram que as pétalas das nanoflores de ZnO são capazes de prender as proteínas Spike do SARS-CoV-2 e desnaturá-las na superfície. HOSSEINI et al., 2021a obtiveram um revestimento antiviral de ZnO frente ao vírus SARS-CoV-2, no qual os resultados mostraram que para materiais de superfície hidrofílica a infectividade depende da porosidade, e as partículas do material antiviral não podem ser encapsuladas em uma matriz impermeável, uma vez que o contato vírus-partículas é necessária para a eficiência do ZnO como um material antiviral.

Pesquisas têm sido realizadas em ZnO dopado com o objetivo de melhorar suas propriedades de superfície, ópticas e de transporte de carga, especialmente para fotocatalise e atividades antibacterianas (KUMAR et al., 2016; IQBAL et al., 2019; VIJAYALAKSHMI et al., 2015). Isso contribui para a produção de ROS mais elevados, o que melhora a desinfecção. NASKAR et al., 2020 relataram que a atividade antibacteriana das nanopartículas de ZnO foi aprimorada com dopagem de Ni, graças ao aumento da área de superfície e redução do tamanho do cristalito. VIJAYALAKSHMI et al., 2015 mostrou atividades antibacterianas aumentadas para bactérias Gram-negativa e Gram-positiva para ZnO dopado com cromo, devido à forte interação entre o Cr metálico e o semicondutor ZnO. Desse modo, a avaliação do ZnO dopado com

diferentes íons metálicos se faz necessária. Assim, na presente tese avaliou-se o aprimoramento da eficiência antiviral do ZnO frente ao vírus SARS-CoV-2, a partir da inserção de íons cobalto. Uma vez que, estudos mostraram o íon Co (III) como agente antibacteriano e antiviral (LIU et al., 1998; TAKEUCHI, OKADA, 2003).

CAPÍTULO 3

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Diversos métodos experimentais estiveram envolvidos neste presente trabalho de pesquisa, para a síntese e caracterização dos óxidos de zinco. Os óxidos obtidos foram ZnO (Pristine), e ZnO:Co ($Zn_{1-x}Co_xO$) em diferentes porcentagens de massa ($x= 1, 5$ e 10%). Na presente tese, foi investigado diferentes rotas de síntese dos óxidos e aplicações:

(i) ZnO e ZnO:Co sintetizados via combustão em solução a partir da mistura de sais de nitrato com o combustível orgânico, amido de mandioca. Os óxidos foram aplicados como pigmentos antivirais frente ao vírus SARS-CoV-2.

(ii) ZnO e ZnO:Co sintetizados via combustão em solução a partir da mistura de sais de nitrato com o combustível orgânico, *Aloe vera*. Esses óxidos foram aplicados como pigmentos antivirais frente ao vírus SARS-CoV-2.

Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para obter informações complementares detalhadas sobre a morfologia dos óxidos sintetizados e das superfícies em tintas obtidas a partir desses materiais, composições químicas e propriedades eletrônicas e estruturais.

Para detalhar sobre os métodos aplicados nesse trabalho, o presente capítulo detalha as rotas sintéticas desenvolvidas, as diferentes aplicações dos óxidos, e descrição das técnicas utilizadas para caracterizar os materiais sintetizados.

3.1 REAGENTES

O presente trabalho foi realizado utilizando-se reagentes de alto grau de pureza. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. A Tabela 1 descreve os reagentes utilizados no preparo dos óxidos aplicados como pigmentos.

TABELA 1. REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS.

Produto	Fornecedor	Fórmula	Pureza	MM (g/mol)
Nitrato de zinco Hexahidratado	NEON	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	98 %	297,49
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Dinâmica	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	98%	182,94

FONTE: A autora (2022).

Os polissacarídeos utilizados nesse estudo foram extraídos de fontes naturais, o extrato da *Aloe vera* foi obtido a partir da planta, no qual a folha e o gel mucilaginoso interno foram utilizados. O amido utilizado foi extraído da mandioca, ambos foram colhidos na região de Palmital, Paraná, Brasil. As etapas de extração e preparo do extrato estão descritas a seguir:

3.2 SÍNTESE DOS PIGMENTOS – ZnO e ZnO:Co

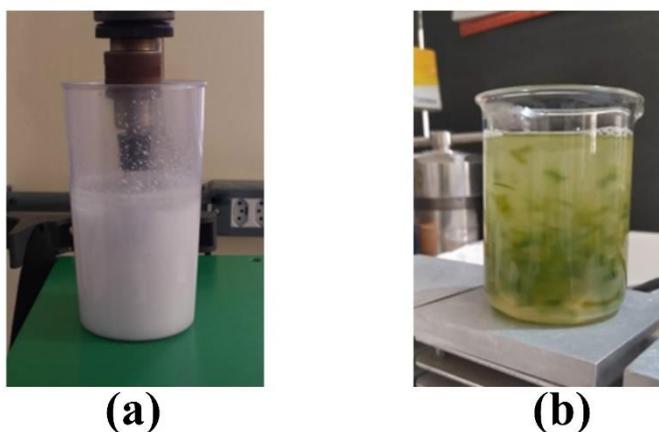
3.2.1 Rota I – Síntese dos pigmentos a partir do amido de mandioca

Etapa 1 – Extração do amido de mandioca: Nessa etapa foi realizada a extração do amido da mandioca, no qual foram mantidos sob agitação 300 g de fécula de mandioca na forma de sagu em 1,5 L de água, resultando uma proporção de 1:5 (m/m) de água e sagu. A suspensão foi mantida sob agitação por 2 horas, em seguida, peneirada para retirar os resíduos remanescentes para obter a solução final de amido (Figura 6.a)

Etapa 2 – Preparo da matriz branca: Após a etapa de extração do amido de mandioca, foi adicionado à esta suspensão, nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na proporção em massa de amido e íons zinco (98:2). A suspensão preparada (zinco/amido) foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 60 minutos para a completa dissolução do sal adicionado, sendo denominada essa mistura como matriz branca.

Etapa 3 – Preparo dos pigmentos de ZnO: Para a obtenção dos pigmentos, nessa etapa foram adicionados sal de cobalto à matriz branca (zinco + amido), na forma de nitrato hidratado, na proporção 1, 5 e 10 % (m/m) em relação aos íons zinco, após a adição dos sais, a suspensão foi mantida sob agitação por 30 min., em um agitador magnético, seguido de calcinação em forno tipo mufla, na temperatura de 750 °C, com rampa de aquecimento (10 °C/min) por 60 min. O óxido de zinco não dopado também foi obtido, a partir da calcinação da matriz branca nas mesmas condições de calcinação descritas anteriormente. O esquema ilustrando a rota I está ilustrado na Figura 7. Os pigmentos obtidos foram nomeados de acordo com a Tabela 2.

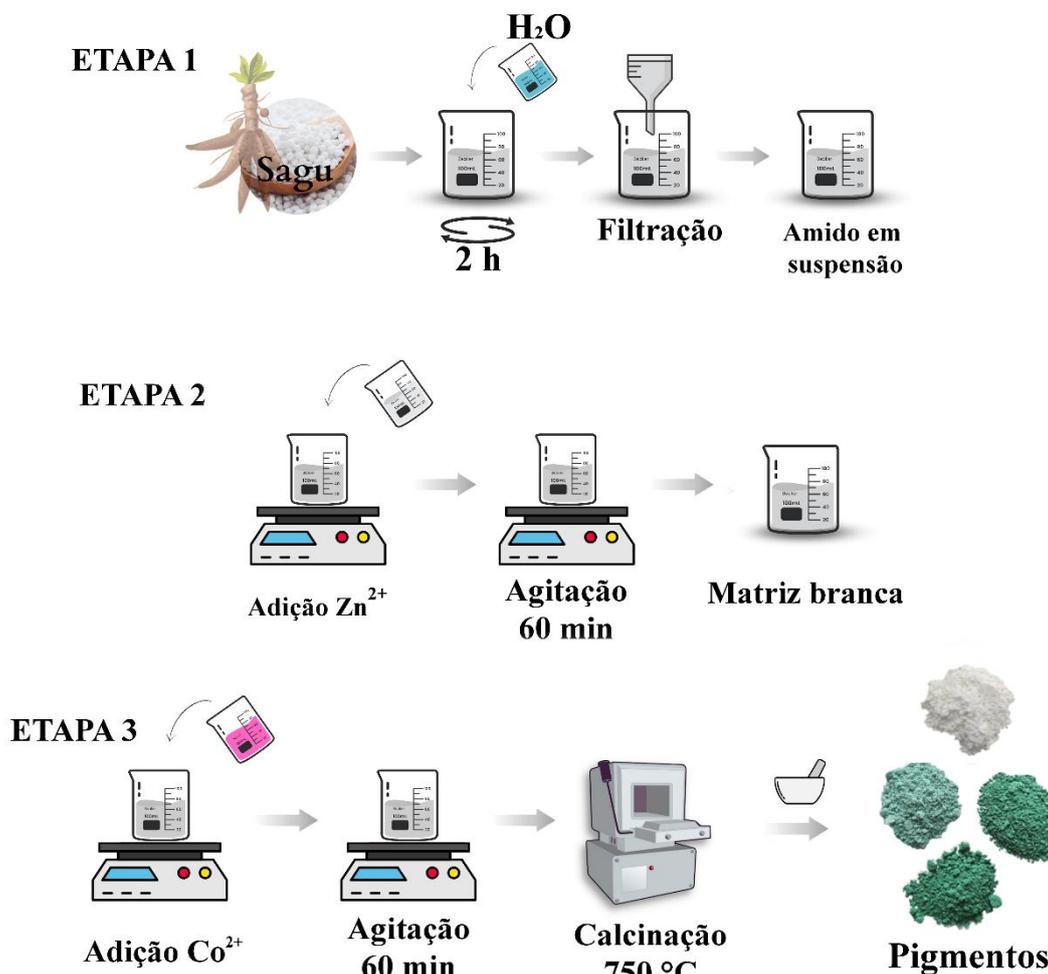
FIGURA 6. IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS COMBUSTÍVEIS EXTRAÍDOS PARA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DOS PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE ZINCO.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem fotográfica da suspensão de amido;
(b) Imagem fotográfica do extrato de *Aloe vera*.

FIGURA 7. ESQUEMA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS PIGMENTOS VIA ROTA DE COMBUSTÃO COM AMIDO.



FONTE: A autora (2023).

3.2.2 Rota II – Síntese dos pigmentos a partir do extrato de *Aloe vera*

Etapa 1 – Obtenção do extrato de Aloe vera: Nessa etapa, para obter o extrato de *Aloe vera* todas as partes da planta foram utilizadas, as folhas e o gel mucilaginoso interno. Inicialmente, as folhas da planta foram lavadas a fim de eliminar sujidades, em seguida, 50 g da planta foram finamente cortadas e fervidas em 500 ml de água deionizada, posteriormente, as folhas e o gel mucilaginoso foram triturados usando um conjunto de pistilo e almofariz para obter o extrato completo (Figura 6.b). Finalmente, a solução foi lavada e filtrada, e o extrato de caldo de gel de *Aloe vera* resultante foi armazenado sob refrigeração (2 °C) para a utilização na etapa 2.

Etapa 2 – Preparo dos pigmentos de ZnO: Na etapa de preparação dos óxidos utilizando o extrato de *Aloe vera*, inicialmente, 9,40 g de nitrato de zinco foi adicionado em 100 ml do extrato

obtido na etapa 1, seguindo assim, a mesma proporção em massa de combustível e zinco (98:2) denotada na etapa 2 da rota I, a solução foi mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, nitrato de cobalto foi adicionado à solução contendo nitrato de zinco e o extrato de *Aloe vera*, na proporção 1, 5 e 10 % (m/m), após a adição, a suspensão foi mantida sob agitação por mais 30 min., e mantidos em repouso por 24 horas. Finalmente, as suspensões foram calcinadas em forno tipo mufla, na temperatura de 750 °C, com rampa de aquecimento (10 °C/min) por 60 min. O óxido de zinco não dopado (Pristine) também foi obtido, a partir da calcinação da suspensão contendo apenas nitrato de zinco e extrato de *Aloe vera* nas mesmas condições de descritas anteriormente. O esquema ilustrando a rota II está ilustrado na Figura 8. Os pigmentos obtidos foram nomeados de acordo com a Tabela 2.

FIGURA 8. ESQUEMA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS PIGMENTOS VIA ROTA DE COMBUSTÃO COM ALOE VERA.



FONTE: A autora (2023).

TABELA 2. NOMENCLATURA DOS PIGMENTOS SINTETIZADOS.

Amostras	Composição inicial das soluções	Concentração do dopante (% m/m)
Rota I – Amido		
ZnO-AM	Amido e zinco	0
Co1-AM	Amido, zinco e cobalto	1
Co5-AM	Amido, zinco e cobalto	5
Co10-AM	Amido, zinco e cobalto	10
Rota II – <i>Aloe vera</i>		
ZnO-AV	<i>Aloe vera</i> e zinco	0
Co1-AV	<i>Aloe vera</i> , zinco e cobalto	1
Co5-AV	<i>Aloe vera</i> , zinco e cobalto	5
Co10-AV	<i>Aloe vera</i> , zinco e cobalto	10

FONTE: A autora (2022).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A fim de caracterizar as amostras sintetizadas, várias técnicas de análises foram realizadas. As principais técnicas foram Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), NEXAFS, Espectroscopia no UV-Vis e Colorimetria. As amostras aplicadas em tintas foram caracterizadas por MEV, e ângulo de contato a fim de avaliar quantitativa a molhabilidade das superfícies obtidas.

3.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A identificação da fase e a caracterização da estrutura cristalina dos óxidos sintetizados foram investigadas por meio da análise de difração de raios X. O perfil de difração de raios X foi realizado utilizando a linha de luz XRD1, energia 12 keV, $\lambda = 1.033 \text{ \AA}$, e 2θ de 5° - 105° (CARVALHO et al., 2016). As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, São Paulo.

3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os óxidos sintetizados devido à sua capacidade de fornecer informações sobre a estrutura vibracional dos átomos no material, a fim de caracterizar estruturalmente, defeitos e cristalinidade. Os espectros Raman foram registrados utilizando um sistema Micro-Raman, Senterra Bruker Optik GmbH), $\lambda = 532 \text{ nm}$, potência do laser 5 mW, tempo 10 s, resolução 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório Materia Nova – Mons, Bélgica.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a fim de fornecer informações detalhadas sobre a morfologia dos óxidos sintetizados e aplicados em diferentes tintas. Assim, a morfologia das amostras das partículas e dos revestimentos foram examinados com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM Verios G4, Thermo Fisher). Para as análises de MEV, as amostras em forma de pó foram dispersas em água, e uma gota de dispersão foi depositada em um suporte de amostras de Al polido, as amostras foram analisadas no modo de imersão com um detector TLD, tensão de 3 kV e corrente entre 13 pA; para as

investigações dos revestimentos, placas de silício revestidas foram montadas em suportes de amostras de Al usando tinta de prata. Antes da investigação do MEV uma camada de carbono de ~ 5 nm de espessura foi depositada sobre as superfícies das amostras. As análises foram realizadas no Instituto Jožef Stefan – Ljubljana, Eslovênia.

3.3.4 Espectroscopia de Estrutura fina de absorção de raios X próximo à borda (NEXAFS)

A estrutura local (ou o ambiente de ligação local), incluindo a composição química, a distribuição de elementos e coordenação química das partículas sintetizadas foram investigadas pela estrutura fina de absorção de raios X (NEXAFS), registrada na linha de luz PEEM/XAS (faixa de energia de fótons 200-2000 eV). As análises foram realizadas no Centro Nacional de Radiação Síncrotron (SOLARIS) – Cracóvia, Polônia.

3.3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X

A composição química foi estimada por espectroscopia de raios X (XPS) (Versaprobe PHI 5000 da Physical Electronics), equipado com uma fonte de raios X monocromática Al K α). Os espectros XPS foram coletados em um ângulo de decolagem de 45° em relação ao analisador de energia eletrônica e o tamanho do ponto era de 200 μ m. Para os espectros de alta resolução energética (Zn 2p, Co 2p, O 1s e C 1s) foi utilizada energia de passagem (PE) de 20 eV. Os espectros foram analisados através do software CASA-XPS; as energias de ligação foram calibradas utilizando o pico C1s (284,6 eV) de impurezas de carbono como referência. As análises foram realizadas no Laboratório Materia Nova – Mons, Bélgica.

3.3.6 Análise Colorimétrica (CIELab)

A técnica CIELab é utilizada para caracterizar materiais porque ela fornece uma forma padronizada de descrever a cor de um material de forma quantitativa e objetiva. Para verificar as propriedades colorimétricas, dos óxidos sintetizados em forma de pó foram avaliados de acordo com a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) através das coordenadas L*a*b*. Esse sistema é baseado em três coordenadas: L* para a luminosidade (brilho), que varia do branco (L*=100) e preto (L*=0), a* para a tonalidade vermelho-verde, e b* para a tonalidade amarelo-azul. Os valores das coordenadas CIEL*a*b* permitem descrever a cor de um material de forma precisa e comparável a outros materiais, independentemente de diferenças nas condições de iluminação e observação. As medidas colorimétricas do pó foram analisadas em um colorímetro

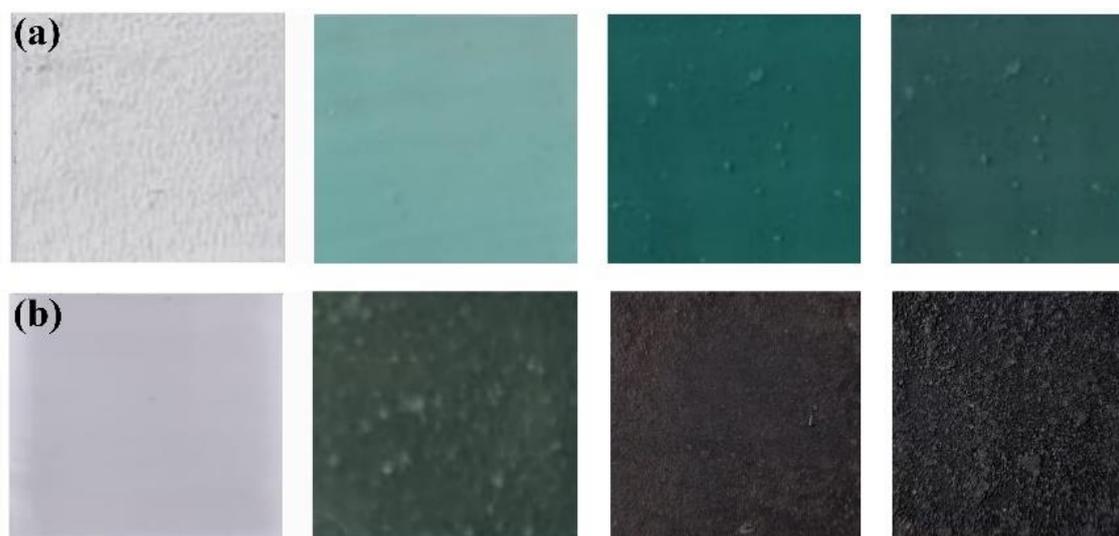
portátil (3nh, modelo NR60CP), com fonte de iluminação D65 de ângulo 2°. As análises foram realizadas no LabMat da Universidade Estadual do Centro-Oeste, campus Guarapuava, Brasil.

3.4 APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS

3.4.1 Aplicação dos materiais em tinta

Foram utilizadas duas diferentes tintas para avaliar os óxidos como pigmentos: um binder incolor acrílico comercial, sem teor de sólidos (Adesivo Acrílico Amsterdam 005, prod. Royal Talens, Apeldoorn, Países Baixos) e uma tinta branca comercial, com teor de sólidos em peso de 50,5–52,5%, VOC (compostos orgânicos voláteis) < 30 g dm³ e pH de 8-9 (Paracem® deco matt, prod. Martin Mathys N. V., Zelem, Bélgica). Ambas as tintas são base água. As tintas foram nomeadas neste trabalho como binder-A e tinta-B, respectivamente. Em uma proporção de 10% em peso, partículas de ZnO foram dispersas nos revestimentos (binder-A e tinta-B) e misturadas para obter uma dispersão uniforme por 30 minutos sob agitação constante. Em seguida, as misturas dispersas foram pintadas em superfícies de policarbonato (PC) com o auxílio de um pincel. As superfícies pintadas estão apresentadas na Figura 9 e 10.

FIGURA 9. FOTOGRAFIA DAS PLACAS DE POLICARBONATO PINTADAS COM OS ÓXIDOS SINTETIZADOS DISPERSOS EM BINDER-A.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagens fotográficas das placas de PC pintadas com os pigmentos obtidos via combustão com amido;
(b) Imagens fotográficas das placas de PC pintadas com os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*.

FIGURA 10. FOTOGRAFIA DAS PLACAS DE POLICARBONATO PINTADAS COM OS ÓXIDOS SINTETIZADOS DISPERSOS EM TINTA-B.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagens fotográficas das placas de PC pintadas com os pigmentos obtidos via combustão com amido;
(b) Imagens fotográficas das placas de PC pintadas com os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*.

3.4.2 Ângulo de contato

A medição do ângulo de contacto é uma forma qualitativa de avaliar se a superfície tem característica hidrofóbica ou hidrofílica. No qual, baseia-se na observação das interações intermoleculares entre a superfície e uma pequena gota de água em contato com uma superfície. É utilizada principalmente para avaliar a molhabilidade de uma superfície, sendo que, se o ângulo de contato for $> 90^\circ$, a superfície é hidrofílica, se for $< 90^\circ$, a superfície é hidrofóbica.

As propriedades de molhabilidade das superfícies foram avaliadas pelo ângulo de contato (AC) utilizando um tensiômetro óptico (Attension Theta, Biolin Scientific) e uma gotícula de água com um volume de $\sim 5 \mu\text{L}$ sob condições ambiente (25°C), no qual diferentes regiões da superfície foram analisadas para verificar a uniformidade. As análises foram realizadas no Instituto Jožef Stefan – Ljubljana, Eslovênia.

3.4.3 Teste de inativação do vírus SARS-CoV-2

A inativação do vírus SARS-CoV-2 foi medida usando o protocolo RT-PCR do serviço nacional de detecção COVID-19 em um procedimento de detecção de inativação viral descrito anteriormente (CAGNO et al., 2021; GREATOREX et al., 2011; KEYAERTS et al., 2006). As partículas virais do SARS-CoV-2 foram isoladas na solução salina balanceada de Hank a partir

de esfregaços nasofaríngeos de pacientes confirmados com COVID-19, e armazenadas a -80°C até a aplicação. As amostras eram resíduas da plataforma inicial de testes COVID-19 da UMONS (Universidade de Mons, Bélgica) e vieram para a plataforma de testes de toda a região de Hainault, Bélgica. Para avaliar as propriedades antivirais dos revestimentos baseados em ZnO, placas de policarbonato (PC) (25×25 mm) foram pintadas com os revestimentos acrílicos obtidos na seção 3.4.1, e a fase de exposição das superfícies contendo as amostras sintetizadas frente ao vírus SARS-CoV-2 foi realizada de acordo com a ISO 22196:2011 adaptada (ISO 22196, 2011). As amostras foram colocadas em discos individuais e realizadas em quadruplicata.

As amostras de PC revestidas foram colocadas em placas de Petri estéreis. Um volume líquido de $100 \mu\text{L}$ em uma concentração de vírus correspondente a um valor Ct em RT-qPCR de aproximadamente 22 foi adicionado a cada superfície, e um filme de polietileno de 20×20 mm foi colocado para cobrir o líquido depositado na superfície. As amostras inoculadas foram então incubadas à temperatura ambiente por 24 h sob condições úmidas. Após a incubação, as partículas virais intactas foram recuperadas em $200 \mu\text{L}$ de uma solução de recuperação viral contendo 5 M de tiocianato de guanidínio, 40 mM de ditiotreitol, $20 \mu\text{g/mL}$ de glicogênio e 1% de Triton X-100, tamponado com 25 mM de citrato de sódio a pH 8 (KLEIN et al., 2020). O RNA viral foi extraído utilizando o protocolo de extração do fabricante com contas magnéticas AMPure XP.

As suspensões virais SARS-CoV-2 foram testadas utilizando o kit RT-PCR (ViroReal Kit, Ingenetix GmbH). Como indicadores de carga viral, os valores Ct é o número de ciclos necessários para detectar o vírus foram gerados através do teste RT-PCR. As reações de amplificação foram realizadas utilizando TaqMan RT-PCR em um sistema de PCR em tempo real StepOne Plus (Applied Biosystems, Thermo Fisher). Os primers usados foram SARS E_Sarbeco-P1 (FAM-ACTAGCCATCCTTTACTGCGCTTCGBBQ), SARS E_Sarbeco-F1 (ACAGGTACGTTAATAGTTAATAGCGT), e SARS E_Sarbeco-R2 (ATATTGCAGCAGTACGCACACACA) para o gene E usando o Eurogentec Mastermix contendo ROX como referência interna. As condições de PCR foram as seguintes: a etapa inicial de desnaturação, 48°C durante 10 min para transcrição reversa, seguida de 95°C durante 3 min, e depois 45 ciclos de 95°C durante 15 s, 58°C durante 30 s. Foram utilizados os instrumentos Applied Biosystems ViiA7 (Applied Biosystems). As análises foram realizadas em parceria com o laboratório Biotech – Materia Nova – Mons, Bélgica.

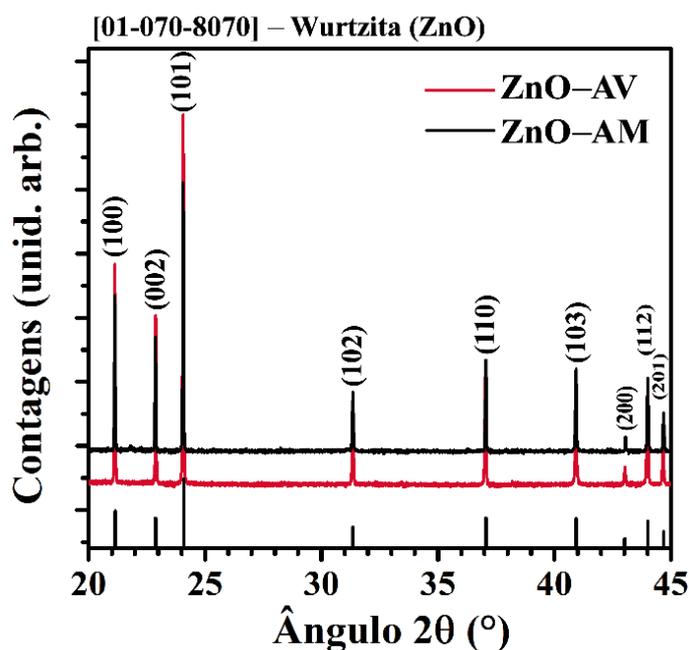
CAPÍTULO 4

4. ÓXIDO DE ZINCO

4.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO DETERMINADA POR DRX

A determinação das fases dos óxidos de zinco sintetizados a partir de dois diferentes combustíveis orgânicos foi realizada através da técnica de difratometria de raios X, e o perfil do DRX das amostras ZnO-AV e ZnO-AM são mostrados na Figura 11. Pelos resultados apresentados nos difratogramas, nenhum pico de impureza ou de uma segunda fase foi observado nas amostras analisadas, assim, as amostras, independente do combustível utilizado na síntese são compostos por uma única fase cristalina, ou seja, as amostras de ZnO são monofásicas. A carta está indexada com base na fase cristalina wurtzita do ZnO (ICDD 01-070-8070), com picos de difração intensos em 2θ : 21,1; 22,9; 24,0, correspondendo respectivamente aos planos (100), (002) e (101), e picos em 2θ : 31,40; 37,1; 41,0; 43,10; 44,1 e 44,7, correspondendo respectivamente aos planos (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que representam a célula unitária no sistema hexagonal compacto de grupo espacial P63/mmc. A indexação confirma a estrutura hexagonal padrão de wurtzita do ZnO, como relatado anteriormente por trabalhos utilizando diferentes componentes da planta como combustível (RAMASAMI et al., 2015; IKRAM et al., 2022; SURESH et al., 2015; SURENDRA et al., 2021).

FIGURA 11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE ZnO NÃO DOPADAS.



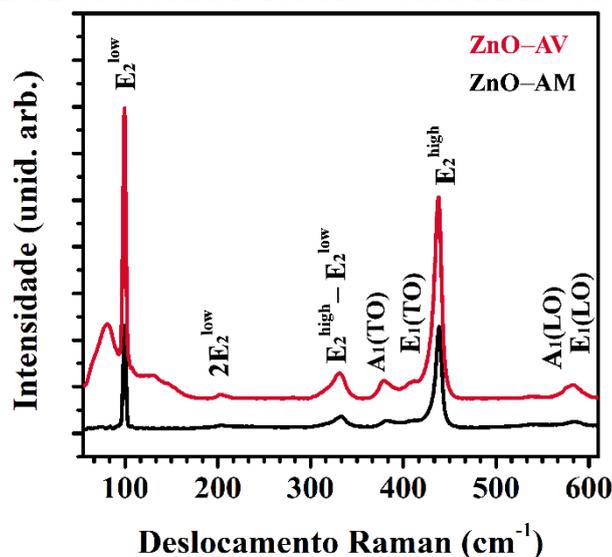
FONTE: A autora (2022).

Os difratogramas apresentam picos estreitos e intensos, o que evidencia a obtenção de materiais de alto grau de cristalinidade, assim, foram realizadas análises com o software EVA® da Bruker, para estimar a porcentagem de cristalinidade das amostras a partir dos difratogramas obtidos, com porcentagem de cristalinidade de 90,8% para ZnO-AV e 89,7% para ZnO-AM, evidenciando a alta cristalinidade dos pigmentos obtidos. O combustível utilizado para a obtenção dos óxidos é um fator importante de contribuição para obter materiais mais cristalinos. Os padrões DRX permitiram determinar o tamanho de cristalito do ZnO, estimado a partir do alargamento dos picos de difração via equação de Scherrer $D=0.9\lambda/(B \cos \theta)$ (HEDAYATI et al., 2015). O pico escolhido para cálculo foi o pico referente ao plano (101), característico do ZnO. Os resultados indicam um tamanho médio de 43,3 nm para ZnO-AV e 44,9 nm para ZnO-AM. Assim, a partir das análises dos difratogramas, mostram que, ambos ZnO sintetizados possuem alta cristalinidade, sem formação de fase amorfa, ou seja, a parte orgânica da reação foi totalmente decomposta no processo de calcinação, cumprindo assim, seu papel apenas como combustível, fornecendo energia suficiente para formação do ZnO monofásico a 750°C.

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DO ZnO

A figura 12 mostra os espectros Raman das amostras de ZnO, indicando picos característicos da fase wurtzita, corroborado pelo perfil de DRX (Figura 10). As bandas predominantes são em 99 cm^{-1} (modo E_2^{low}) e 437 cm^{-1} (modo E_2^{high}). O modo E_2^{low} é atribuído às vibrações da sub-rede de zinco em ZnO e o modo E_2^{high} é atribuído à vibração de oxigênio (CUSCÓ et al., 2007; STANKOVIĆ et al., 2012). O forte modo E_2^{high} indica a alta cristalinidade dos ZnO sintetizados (JOTHILAKSHMI et al., 2009), o mesmo modo vibracional foi identificado para as partículas de ZnO obtidas por meio da rota sintética assistida por amido, relatada por CARP et al. (2015).

FIGURA 12. ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ZnO SINTETIZADAS.



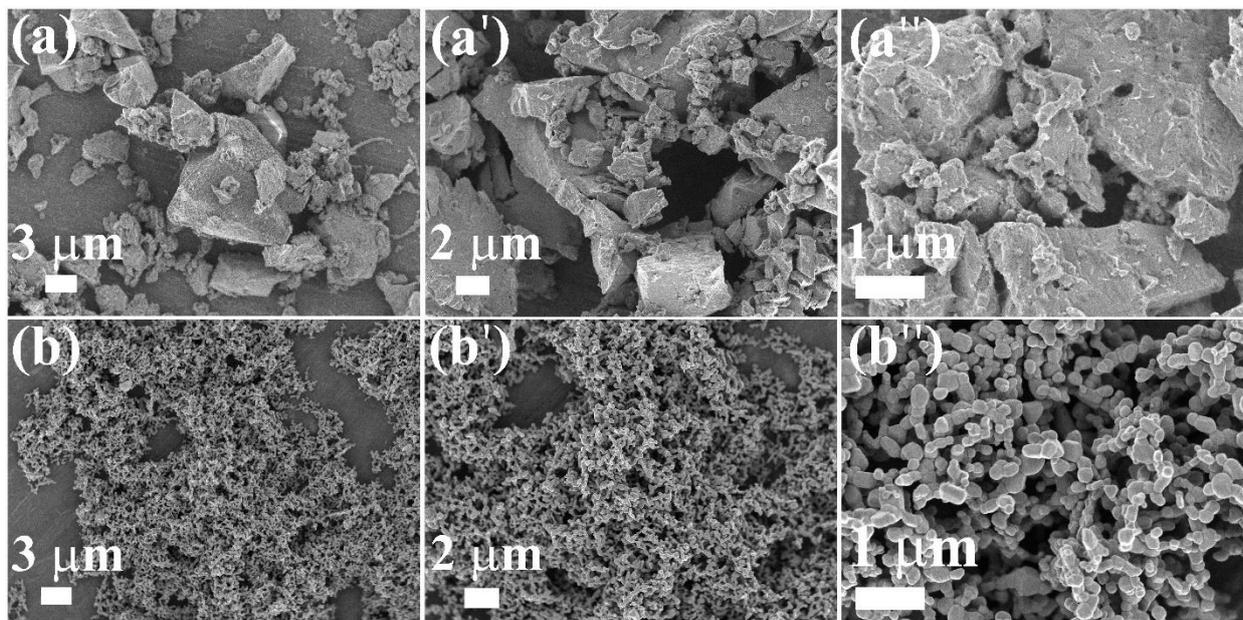
FONTE: A autora (2022).

As bandas em 380 e 408 cm^{-1} correspondem aos modos ópticos de primeira ordem $A_1(\text{TO})$ e $E_1(\text{TO})$, as bandas em 202 e 330 cm^{-1} são características dos modos de segunda ordem $2E_2^{\text{low}}$ e $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$, causados por processos multifônicos. As bandas localizadas em 573 e 584 cm^{-1} são atribuídas aos modos $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$, sendo associadas à presença de defeitos estruturais na estrutura de ZnO, no qual o modo $E_1(\text{LO})$ é fortemente afetado (CUSCÓ et al., 2007).

4.3 ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO ZnO DETERMINADA POR MEV

A morfologia de ambos os óxidos de zinco sintetizados nesse trabalho é mostrada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentados na Figura 13. A amostra ZnO-AV (Figura 13.a) consiste em partículas maciças com uma distribuição não uniforme de tamanho, no qual as partículas de ZnO-AV tendem-se aglomerar em forma de placas de escala micrométrica (Figura 13.a), podendo ser atribuído ao fato do gel de *Aloe vera* atuar como um complexante de sacrifício na formação das nanopartículas de ZnO, durante o processo de combustão (KAVYASHREE et al., 2015), e não controlando de forma eficaz o crescimento das partículas. Para as partículas de ZnO-AM (Figura 13.b), pode ser observada morfologia em forma de pseudoesferas. As duas amostras sintetizadas mostram agregação das partículas, relacionadas ao efeito de automontagem (KHORSAND ZAK et al., 2013).

FIGURA 13. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE ZnO SINTETIZADAS.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagem MEV da amostra ZnO-AV (Magnificação: 3000 x);
 (a') Imagem MEV da amostra ZnO-AV (Magnificação: 5000 x);
 (a'') Imagem MEV da amostra ZnO-AV (Magnificação: 20000 x);
 (b) Imagens MEV da amostra ZnO-AM (Magnificação: 3000 x);
 (b') Imagens MEV da amostra ZnO-AM (Magnificação: 3000 x);
 (b'') Imagens MEV da amostra ZnO-AM (Magnificação: 3000 x).

As duas rotas de síntese desenvolvidas nesse trabalho utilizaram polissacarídeos como combustível, na formação de nanopartículas de ZnO, sendo que, o seu mecanismo de formação pode ser descrito pelo modelo "egg-box" (KAVYASHREE et al., 2015). Desta forma, sua diferença de morfologia pode ser associada à complexa rede polimérica de cada polissacarídeo. O gel de *Aloe vera* consiste em uma combinação de cadeias orgânicas, tais como polissacarídeos solúveis, monossacarídeos, proteínas, aminoácidos, entre outros (CHOI et al., 2003), a suspensão coloidal de amido é mais homogênea e menos complexa, consistindo basicamente em amilopectina e amilose levando à formação de partículas uniformes, os íons Zn (II) ocupam a "egg-box" de forma mais eficiente, com distâncias mais regulares. Enquanto, o gel de *Aloe vera* apresenta uma maior variação em seus componentes naturais do que o amido de mandioca, afetando assim, diretamente a forma e reprodutibilidade das nanopartículas de ZnO.

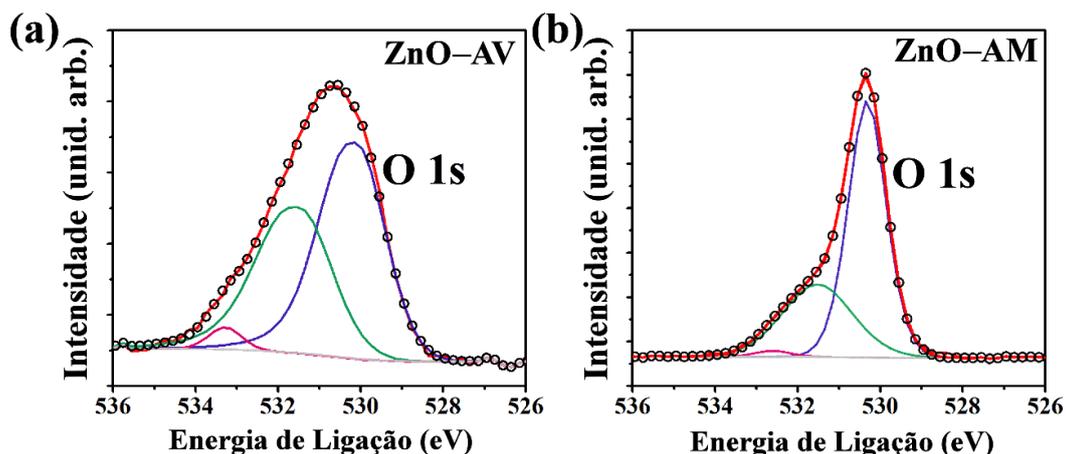
As imagens de MEV revelaram que ao modificar o combustível na SCS, nesse caso, amido e *Aloe vera*, causam impacto na morfologia e tamanho das partículas formadas. Nas imagens MEV do ZnO-AM, o tamanho das partículas varia entre 100 e 350 nm, enquanto as

partículas de ZnO-AV são maciças (em tamanho μm), com morfologia indefinida, o que implica diretamente na aplicação e propriedades de cada óxido.

4.4 ANÁLISE XPS DO ZnO

Os estados químicos e eletrônicos do óxido de zinco foram investigados pelas medidas de XPS. Os espectros de XPS correspondentes aos níveis de energia 1s do O, e 2p do Zn estão denotados na Figura 14 e 15, respectivamente. Os dados foram calibrados em relação ao pico padrão de C 1s a 284,6 eV (DAS et al., 2010). O espectro de alta resolução do nível O 1s foi ajustado a partir de três picos Gaussianos centrados em aproximadamente $530,2 \pm 0,1$, $532,0 \pm 0,6$ e $533,0 \pm 0,7$ eV, respectivamente, em ambas as amostras (Figura 14).

FIGURA 14. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1s DO ÓXIDOS DE ZINCO OBTIDOS VIA ROTA I E II.



FONTE: A autora (2023).

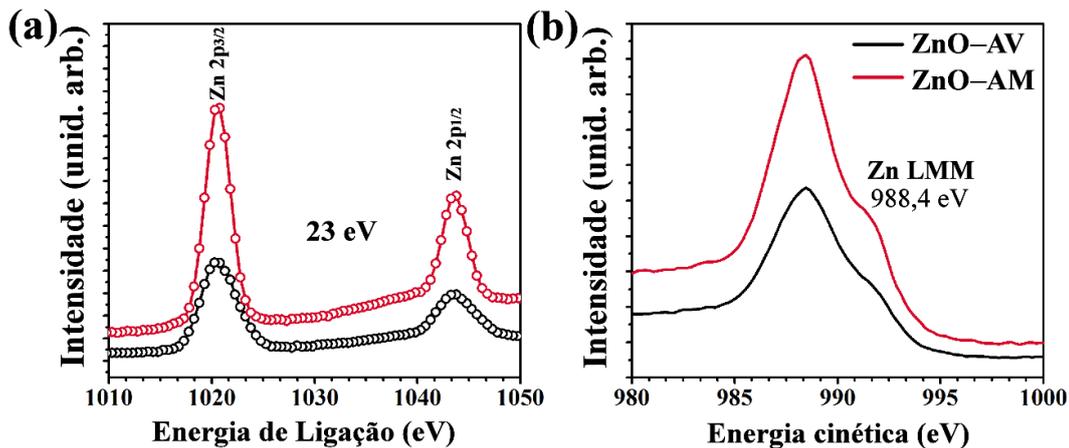
LEGENDA: (a) Espectros XPS da amostra ZnO-AV;
(b) Espectros XPS da amostra ZnO-AM.

O componente de baixa ligação energética localizado em $530,2 \pm 0,1$ eV é atribuído a íons O_2 na ligação Zn–O da estrutura wurtzita dos íons Zn^{2+} do ZnO (AL-GAASHANI et al., 2013; CHEN et al., 2000). O pico centrado em $531,4 \pm 0,6$ eV está associado a fotoelétrons emitidos a partir de íons O_2 em regiões com deficiência de oxigênio na matriz de ZnO (CHEN et al., 2000; HASTIR et al., 2017), sendo que, a sua intensidade indica uma variação na concentração de vacâncias de oxigênio (HASTIR et al., 2017). O componente de energia de alta ligação localizado em $532,7 \pm 0,7$ é relatado como espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do óxido de zinco, como $-\text{CO}_3$, H_2O ou O_2 (CHEN et al., 2000; HASTIR et al., 2017).

A Figura 15.a corresponde ao espectro XPS de alta resolução do nível Zn 2p das amostras de ZnO, sendo caracterizado pela presença de um dubleto correspondente ao acoplamento spin

órbita do ZnO. Os picos estão centrados em 1020,6 eV (Zn 2p_{3/2}) e 1043,5 eV (Zn 2p_{1/2}), sendo que, para ambas as amostras, a diferença de energia de ligação entre esses níveis centrais é de 23 eV, (DAS et al., 2010; CHEN et al., 2000), o estado químico Zn²⁺ é confirmado pelos resultados obtidos do espectro Auger Zn LMM (Figura 15.b).

FIGURA 15. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO Zn 2p E AUGER DO ÓXIDOS DE ZINCO OBTIDOS VIA ROTA I E II.



FONTE: A autora (2023).

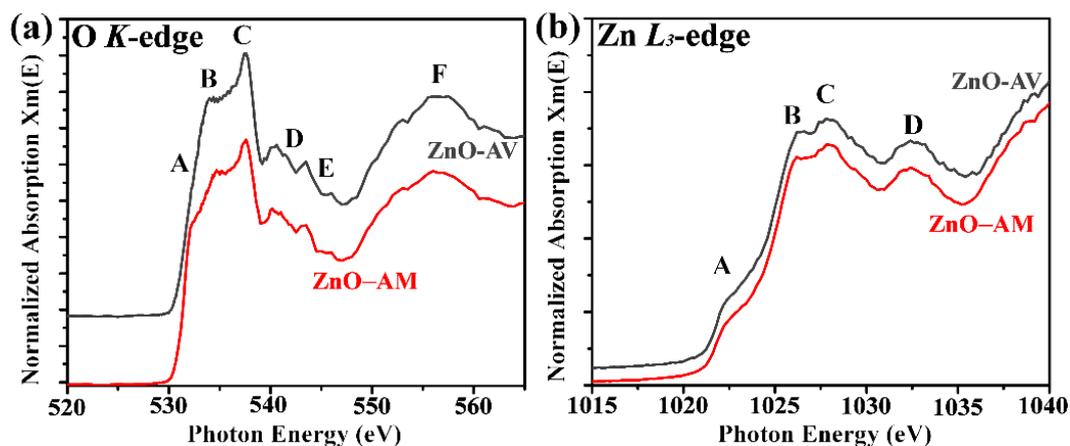
LEGENDA: (a) Espectros XPS de alta resolução do Zn 2p de ambas as amostras de ZnO;

(b) Espectros Auger das amostras de ZnO.

4.5 ANÁLISE NEXAFS DO ZnO

Os materiais obtidos utilizando vias sintéticas verdes, como as que se encontram neste trabalho estão propensos a impurezas das plantas, o que pode afetar a estrutura eletrônica local do ZnO. Para melhor compreender a estrutura eletrônica local das partículas de ZnO e investigar a presença de defeitos, foram realizadas análises NEXAFS das amostras em pó de ZnO-AV e ZnO-AM. Os espectros normalizados de O K-edge e Zn L-edge do ZnO são mostrados na Figura 16. Os espectros de O K-edge de ambas as amostras de pó de ZnO mostram características espectrais amplas e assimétricas identificadas como A, B, C, D, E, e F. As características espectrais gerais entre 530-539 eV foram atribuídas à transição de elétrons do O 1s para os orbitais hibridizados de O 2p e Zn 4s estados (SINGH et al., 2009; GUGLIERI et al., 2014). A região entre 539-550 eV (identificadas por D-E) está associada a transições para os estados formados pela hibridação entre os estados O 2p com os estados Zn 4p (SINGH et al., 2009), e acima de 550 eV (indicado por F); a contribuição vem principalmente de O 2p-Zn 4d (DONG et al., 2004). O pico acentuado (indicado por C) próximo de 537 eV deve-se à transição dos elétrons O 1s para estados O 2pz e 2px + y mais localizados (SINGH et al., 2009. GUGLIERI et al., 2014).

FIGURA 16. ESPECTROS NEXAFS NORMALIZADOS DAS AMOSTRAS DE ZnO-AV E ZnO-AM.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Espectros O-edge do ZnO;

(b) Espectros Zn L_3 -edge do ZnO.

Existem algumas mudanças significativas nos espectros NEXAFS da borda K do oxigênio, dependendo da rota sintética utilizada: para a amostra de ZnO-AM, um ombro pode ser observado em aproximadamente 532,3 eV (indicado pela letra A). Essa característica de pré-borda foi associada a vacâncias de oxigênio e outros defeitos por outros autores (SINGH et al., 2009; GUGLIERI et al., 2014; THAKUR et al., 2010). Assim, nota-se que ZnO-AM apresenta maior número de vacâncias de oxigênio, que podem ser introduzidas durante a síntese de combustão utilizando amido como combustível.

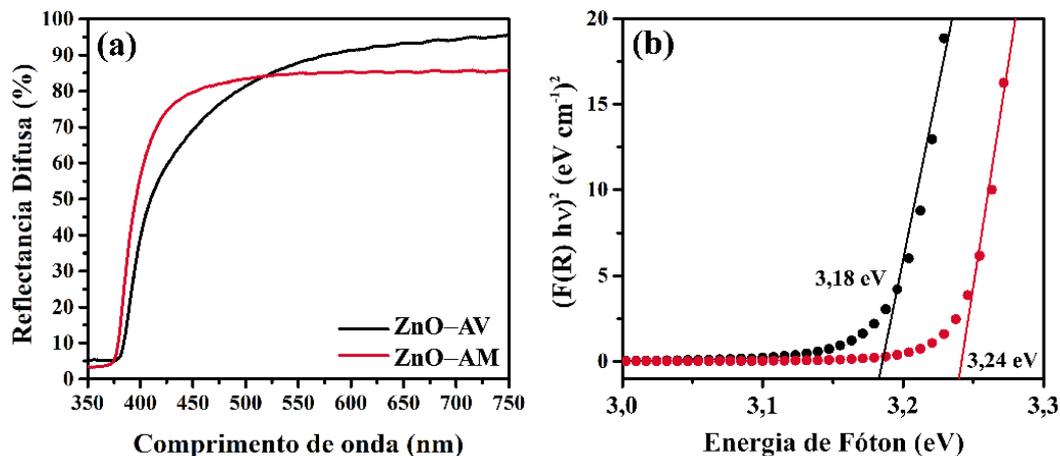
Os espectros da borda Zn L_3 obtidos das amostras em pó de ZnO-AV e ZnO-AM são mostrados na Figura 16.b. A borda Zn L_3 é composta por quatro picos em 1022,4, 1026,3, 1028 e 1032,4 eV, que são atribuídos a A, B, C e D; de acordo com as regras de seleção de transição de dipolo, os espectros NEXAFS da borda Zn L_3 refletem os estados desocupados derivados dos orbitais s e d do Zn (SHARMA et al., 2017; KUCHEYEV et al., 2005). Como o 3d do Zn está ocupado, o orbital 4s do Zn é o mais baixo não ocupado, seguido por 4p e 4d (SHARMA et al., 2017). O pico em 1022,4 corresponde ao estado derivado de 4s do Zn (GUGLIERI et al., 2014). Em contraste, os outros picos (B e C) estão principalmente relacionados à transição de elétrons 2p para os níveis 4p do Zn (KUMAR et al., 2017). Esses resultados confirmam que ambas as rotas sintéticas levaram à síntese de ZnO cristalino, uma vez que a borda L é a impressão digital da fase cristalográfica do ZnO. Além disso, ambos os espectros NEXAFS são semelhantes aos relatados na literatura para a fase hexagonal de ZnO com estrutura de Wurtzita, em concordância com a análise de DRX (KUCHEYEV et al., 2005; OZKENDIR et al., 2016).

4.6 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

A análise UV-Vis foi utilizada para avaliar as características ópticas das partículas de ZnO sintetizadas, permitindo avaliar como a energia da banda proibida (E_g) se comportava em relação ao combustível utilizado na síntese do ZnO a 750°C. Na Figura 17.a, são mostrados os espectros de reflectância difusa dos ZnO versus comprimento de onda. A presença da banda de absorção entre 300 e 400 nm é atribuída à absorção do ZnO causada por transferências de elétrons da banda BV (banda de valência) para BC (banda de condução) (O 2p-Zn 3d). Observou-se um deslocamento para menor energia do ZnO via combustão com amido. A alteração observada pode estar relacionada ao elevado teor de oxigênio em comparação com o teor de Zn em ZnO, no qual, ser atribuída à presença de estados de defeito de oxigênio dentro do intervalo de banda (GAUR et al., 2023; KAVYASHREE et al., 2015; LI et al., 2021).

A Figura 17.a mostra um aumento na reflectância difusa em comprimentos de onda maiores que 380 nm, atribuído ao band-gap direto do ZnO devido às transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (O 2p Zn 3d) (KAVYASHREE et al., 2015), com uma porcentagem menor de reflectância para ZnO-AV (~65%).

FIGURA 17. ESPECTRO UV-VIS DAS AMOSTRAS DE ZnO SINTETIZADAS.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Espectro de Reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras ZnO-AV e ZnO-AM; (b) Espectros de absorção obtidos via Kubelka-Munk das amostras ZnO-AV e ZnO-AM.

Os espectros de reflectância difusa foram transformados nos correspondentes espectros de absorção aplicando a função Kubelka-Munk (Figura 17.b), a fim de obter a energia de band gap (E_{bg}). Esse método baseia-se na transformação das medidas de reflectância difusa para estimar os valores de E_{bg} com boa precisão (STANKOVIĆ et al., 2012). A reflectância difusa R está relacionada com a Função Kubelka-Munk $F(R)$ dada pela equação 2:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

onde R é a porcentagem de reflectância.

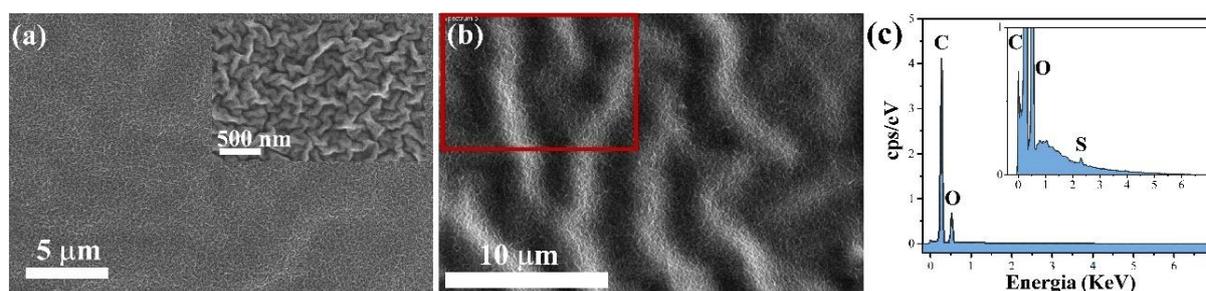
As energias de band gap direto dos cristais ZnO foram determinadas pela extrapolação da parte linear das curvas para $[F(R) \times E]^2 = 0$ (Figura 17.b), com valores de 3,24 eV (ZnO-AM) e 3,18 eV (ZnO-AV). Valores semelhantes foram relatados em (KHORSAND ZAK et al., 2013; CARP et al., 2015) para ZnO obtido com amido. Essa leve variação no gap óptico das partículas de ZnO pode estar associada à variação no tamanho médio das partículas, no qual o gap diminui com o aumento do tamanho da partícula (KUMAR, SAHARE 2012).

4.7 AVALIAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ANTIVIRAIS

4.7.1 Superfície das tintas não contendo ZnO

No presente trabalho, as partículas de óxido de zinco foram dispersas em um ligante acrílico e uma tinta acrílica comercial branca base, e então avaliados como revestimento virucida posteriormente. Os pós de ZnO sintetizados foram misturados com tintas comerciais (binder-A e tinta-B) em 10% em massa e pintados em placas de policarbonato (PC). O emprego em duas diferentes tintas visou avaliar a propriedade antiviral do ZnO isoladamente, sem a interferência de demais compostos presentes na tinta (binder-A), e com a presença de diferentes componentes presentes na tinta, ou seja, quando o ZnO não é o único componente sólido presente. Assim, as superfícies pintadas com as tintas utilizadas para dispersão dos óxidos foram caracterizadas a partir das análises de MEV/EDX (Figura 18).

FIGURA 18. IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DO BINDER ACRÍLICO (Binder-A) SEM A PRESENÇA DAS PARTÍCULAS DE ZnO.



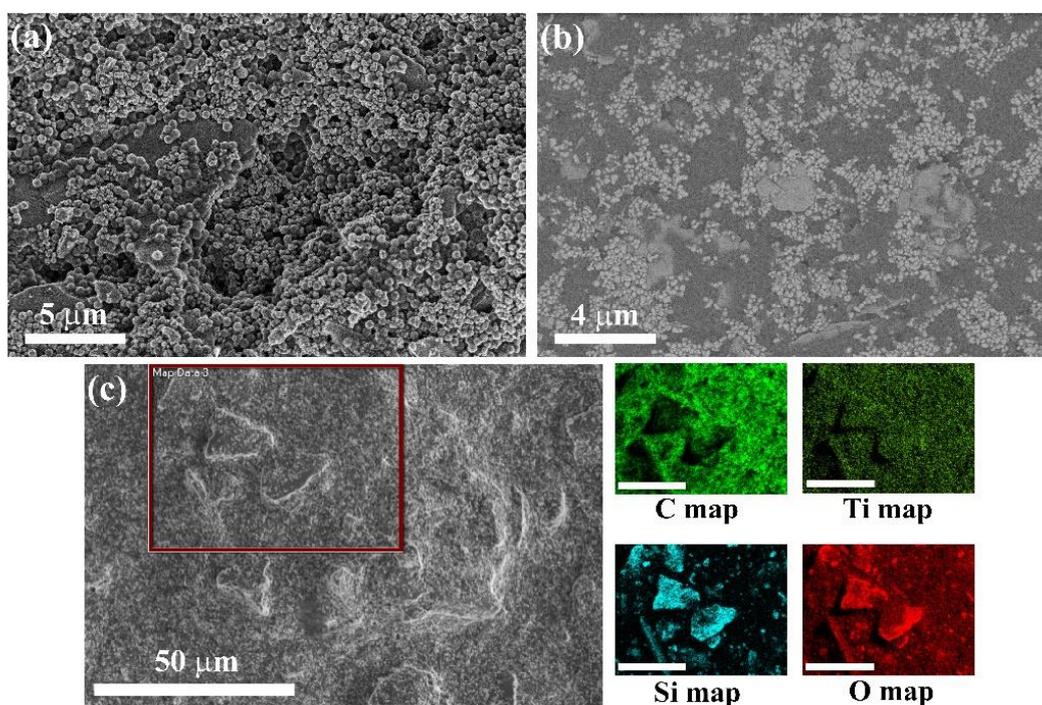
FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem MEV de baixa ampliação (inset: Imagem MEV de alta ampliação);
 (b) Imagem MEV obtida com o detector BSE. A moldura vermelha na imagem BSE-SEM indica a área de análise;
 (c) Espectro EDS da superfície do binder-A. O inset mostra os espectros do EDX centrados na região do enxofre.

A partir das imagens de MEV, o ligante acrílico (binder-A) usado para dispersar as partículas sintetizadas de ZnO apresentou a formação de rugas não-ordenadas na superfície curada (Figura 18.a). Segundo SHIMOKAWA et al. (2018) as rugas em tinta aparecem durante o processo de secagem de revestimentos duplos quando o tempo decorrido entre a primeira e segunda demão é muito curto. O espectro EDS mostra a composição qualitativa do binder-A (Figura 18.c), no qual o mapeamento identificou a presença de S, Zn e O no binder-A utilizado, o qual confirma que, o binder utilizado nesse trabalho, não possui nenhum aditivo, ou pigmento presente na sua composição.

Comparado a composição química simples do binder-A, a tinta branca comercial, tinta-B, possui diferentes componentes presentes em sua composição, tais como solventes, pigmentos, ligantes, cargas, plastificantes, e aditivos, que controlam as propriedades críticas da tinta, ou seja, durabilidade, pincelagem, e tempo de secagem.¹ Diferentes tintas funcionais, tais como tintas de proteção, decorativas e de geração de sinais, são formuladas e misturadas a partir destes ingredientes comuns nas tintas (CHEN et al., 2022). Esses fatores contribuem para a melhor distribuição das partículas de ZnO adicionadas na tinta. As imagens MEV para tinta-B obtidas a partir de diferentes detectores são apresentadas na Figura 19.

FIGURA 19. IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE SECA DA TINTA BRANCA COMERCIAL (TINTA-B), UTILIZADA PARA DISPERSAR OS PIGMENTOS SINTETIZADOS.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem MEV capturada com detector de elétrons secundários (“secondary electron” – SE); (b) Imagem MEV capturada com detector de elétrons retroespalhados (“backscattering electron” – BSE) (c) Mapeamento elementar EDXS de C, Ti, Si, e O. A barra de escala nos mapas elementares é 25 µm. A moldura vermelha na imagem SEM indica a área de análise.

Na Figura 19.a utilizando detector SE (elétrons secundários) foram observadas partículas bem distribuídas por toda a superfície analisada, sendo essas de diferentes composições químicas, caracterizada pelo detector BSE (elétrons retro espalhados), Figura 19.b. Imagens obtidas via

¹ How to Disperse and Stabilize Pigments. Disponível online: <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/> (Acessado em 13 de outubro de 2022).

detector BSE fornece o denominado Z-contraste, no qual a composição química é relativa ao brilho dos componentes identificados na imagem, ou seja, compostos que contêm elementos com maior número atômico (Z) são mais brilhantes comparados a elementos mais leves (menor número atômico) permitindo assim, determinar a composição de diferentes superfícies. A fim de corroborar com as imagens BSE obtidas, e identificar a composição da tinta utilizada, o mapeamento elementar foi obtido (Figura 19.c). Assim, as partículas bem distribuídas correspondem ao TiO_2 , sendo o pigmento branco da tinta comercial utilizada, possuindo tamanhos entre 140 e 460 nm. Outros componentes majoritários também foram encontrados na tinta-B, Ca, Si e Mg, sendo esses, as denominadas as cargas minerais, no qual conferem a tinta maior resistência química a intempéries, porosidade, lavabilidade, poder de cobertura, uniformidade de cor e dispersão.²

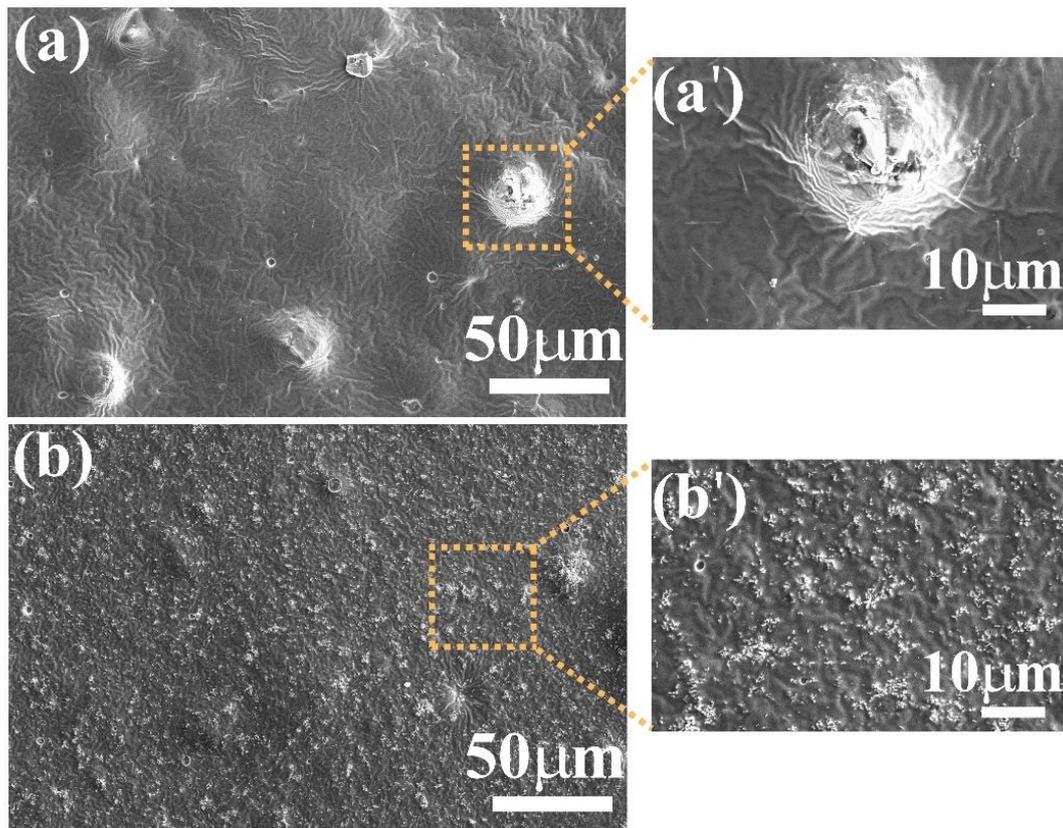
4.7.2 Superfície das tintas contendo ZnO

A distribuição das partículas sintetizadas de ZnO (ZnO-AV e ZnO-AM) tanto a topografia das superfícies pintadas em binder-A e tinta-B foram analisadas a partir de imagens MEV capturadas com detectores SE e BSE (Figura 20 e Figura 21). Segundo as imagens de MEV, denota-se uma dispersão homogênea das partículas sem aglomerações para a superfície contendo ZnO-AM (Figura 20.b e Figura 21.b), enquanto para a superfície contendo ZnO-AV as partículas encontram-se aglomeradas e expostas na superfície (Figura 20.a e 21.a').

Conforme mostrado na Figura 20, a morfologia da superfície dos revestimentos curados depende do combustível utilizado na rota sintética do ZnO. No qual, as partículas de ZnO-AV se aglomeram na superfície durante o processo de cura da tinta, formando assim, aglomerados em tamanhos micrométricos na superfície do revestimento (Figura 20.a), isso ocorre devido à fraca interação entre as partículas de ZnO obtidas com extrato de *Aloe vera* e o aglutinante acrílico, uma vez que o binder utilizado não possui nenhum aditivo, como denotado pela descrição do produto e comprovado pelas imagens MEV do binder comercial (Figura 18). Como descrito anteriormente, esses aditivos impedem a formação de floculados durante a dispersão, impedindo a aglomeração das partículas dos pigmentos durante o processo de cura do filme.

² Cargas Minerais – Aditivos evoluem e ampliam funções nas tintas para além do simples enchimento. Disponível online: <https://www.quimica.com.br/cargas-minerais-aditivos-evoluem-e-ampliam-funcoes-nas-tintas-para-alem-do-simples-enchimento/> (Acessado em 16 de Fevereiro de 2023).

FIGURA 20. IMAGENS DE MEV-SE DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS CONTENDO ZnO DISPERSOS NO BINDER-A.

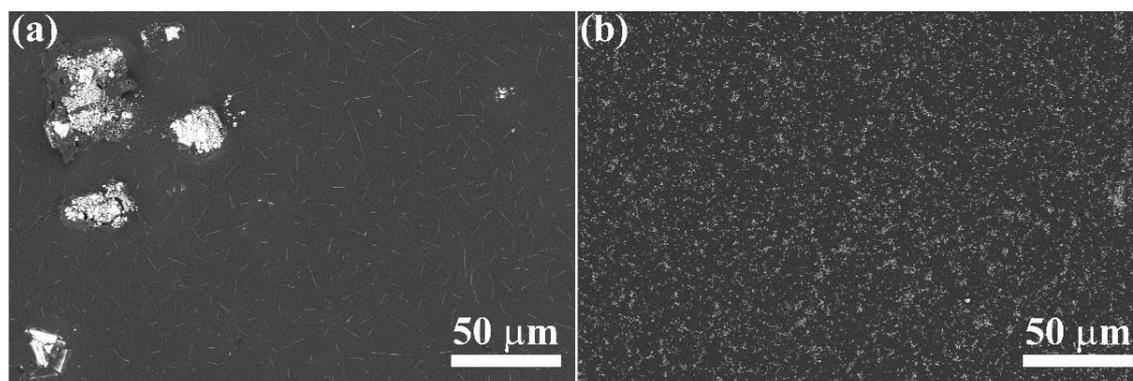


FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem MEV do binder-A contendo ZnO-AV;
 (b) Imagem MEV do binder-A contendo ZnO-AM;
 (a') Imagem ampliada da superfície contendo ZnO-AV, obtida na área delimitada pelo quadrado pontilhado amarelo na imagem (a);
 (b') Imagem ampliada da superfície contendo ZnO-AM, obtida na área delimitada pelo quadrado pontilhado amarelo na imagem (b).

Imagens de MEV das superfícies das tintas também foram realizadas com o detector BSE, a fim de analisar a topografia das superfícies obtidas (Figura 21). As imagens BSE-SEM com contraste brilhante revelam a presença de partículas de ZnO (branco brilhante) tanto para ZnO-AV quanto para ZnO-AM. No qual, comprova-se que a dispersão das partículas de ZnO-AV é menos homogênea comparado ao ZnO-AM.

FIGURA 21. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DE ZnO DISPERSAS EM BINDER-A CAPTURADAS COM UM DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (BSE) EM BAIXA AMPLIAÇÃO.



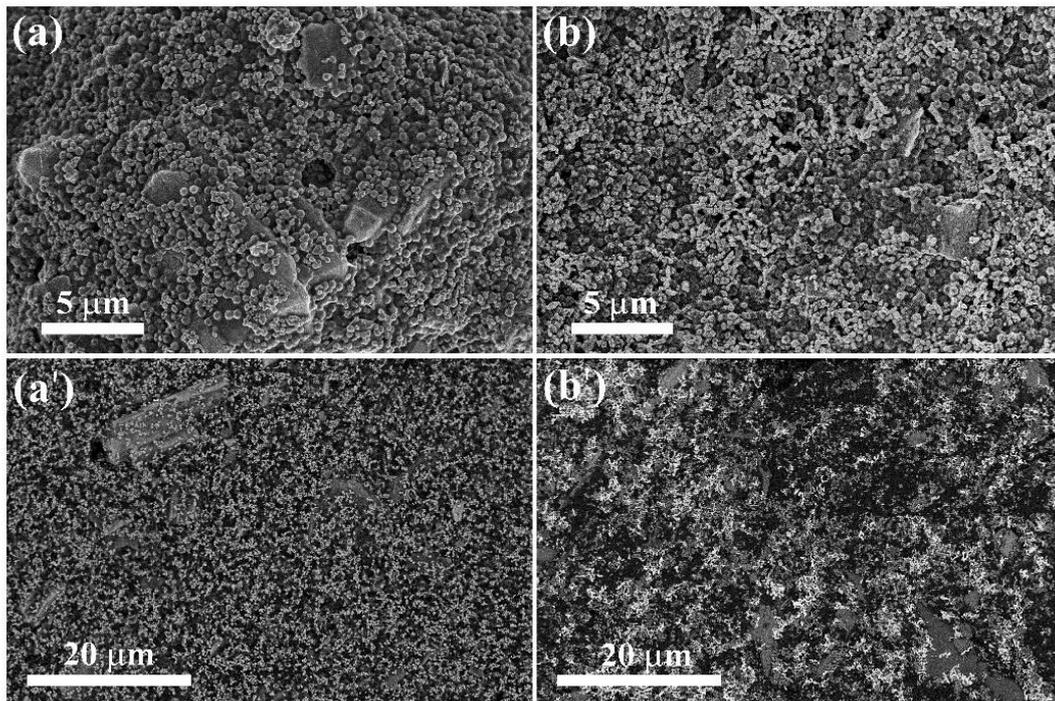
FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem MEV da superfície contendo ZnO-AV;
(b) Imagem MEV da superfície contendo ZnO-AM.

Para as superfícies obtidas a partir da tinta comercial branca (tinta-B), imagens MEV foram obtidas utilizando diferentes detectores (Figura 22). Devido a tinta branca possuir diferentes componentes, a dispersão das partículas do ZnO é difícil ser observada para ambas as superfícies analisadas. Assim, imagens de MEV foram obtidas utilizando o detector BSE, no qual as partículas de ZnO são observadas devido ao seu contraste mais brilhante, denotado nas imagens BSE-SEM (Figura 22 a'-b'), visto que, o Zn é o elemento com maior número atômico (Z) presente nas superfícies analisadas.

Como observado para as superfícies obtidas com o binder-A, para as de tinta-B, a distribuição das partículas de ZnO-AM é homogênea na superfície (Figura 22.b'); notando-se que ZnO-AM estão bem dispersas como os demais componentes presentes na tinta-B, indicando uma melhor interação das partículas de ZnO-AM com as matrizes poliméricas utilizadas nesse trabalho.

FIGURA 22. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DA TINTA-B CARREGADAS COM PARTÍCULAS DE ZnO.

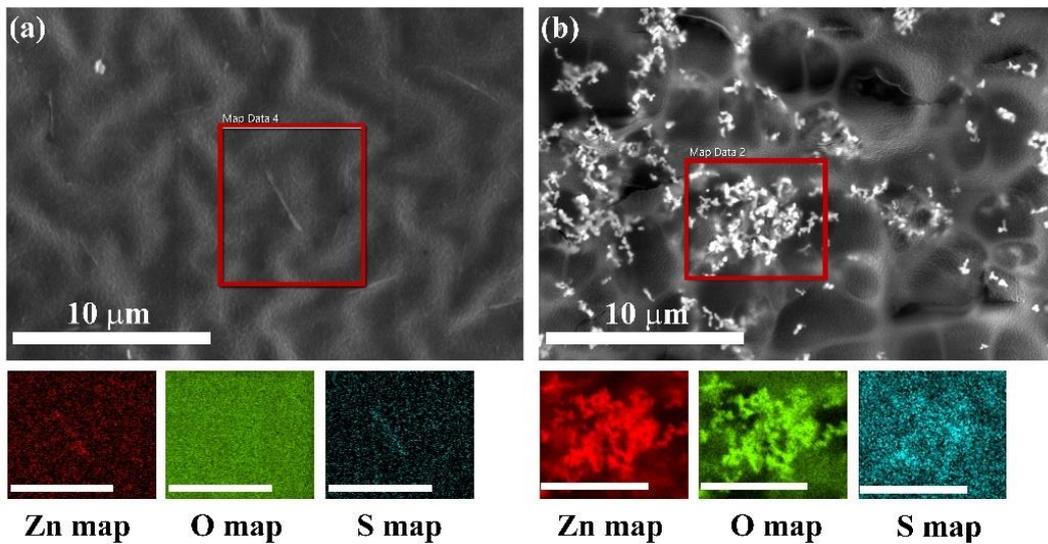


FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem capturada com SE detector das superfícies contendo ZnO-AV.
 (b) Imagem capturada com SE detector das superfícies contendo ZnO-AM.
 (a') Imagem capturada com BSE detector das superfícies contendo ZnO-AV.
 (b') Imagem capturada com BSE detector das superfícies contendo ZnO-AV.

O mapeamento das superfícies obtido pelo EDX confirma a distribuição das partículas sintetizadas de ZnO no binder-A e na tinta-B (Figura 23 e 24). No qual, indica a distribuição e a presença das partículas de ZnO em ambos os revestimentos: binder-A (S, Zn e O) e tinta-B (Ti, Si, Zn e O). Como mostrado das imagens de MEV-BSE (Figura 22.a' e b'), os resultados de mapeamento das partículas de ZnO, comprova que o pigmento ZnO-AM é de fato o que possui a melhor distribuição das partículas em ambas tintas comerciais.

FIGURA 23. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADAS COM ZnO.



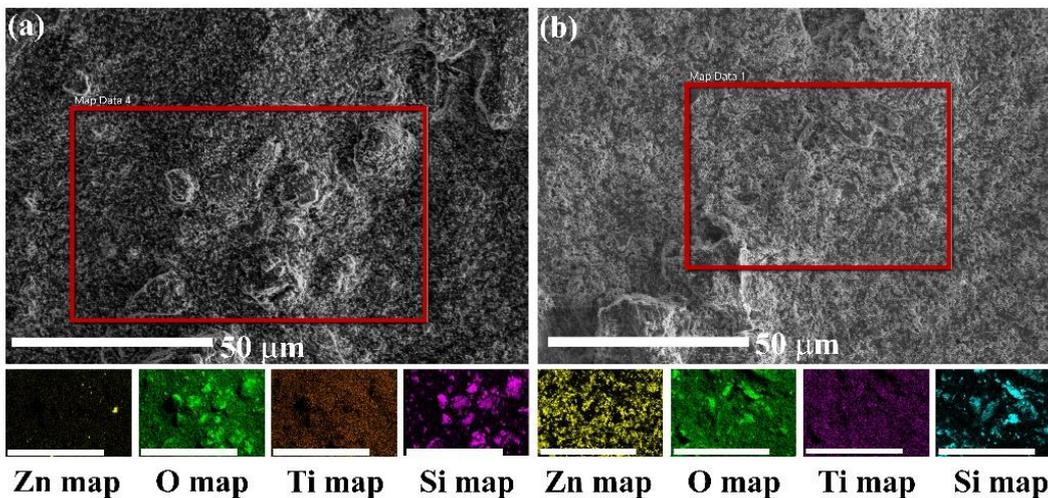
FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo ZnO-AV;

(b) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo ZnO-AM.

A escala de barra nos mapas elementares é de 25 µm. Os quadros vermelhos nas imagens MEV indicam a área de análise.

FIGURA 24. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM ZnO.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo ZnO-AV;

(b) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo ZnO-AM.

A escala de barra nos mapas elementares é de 25 µm. Os quadros vermelhos nas imagens MEV indicam a área de análise.

4.7.3 Ângulo de contato

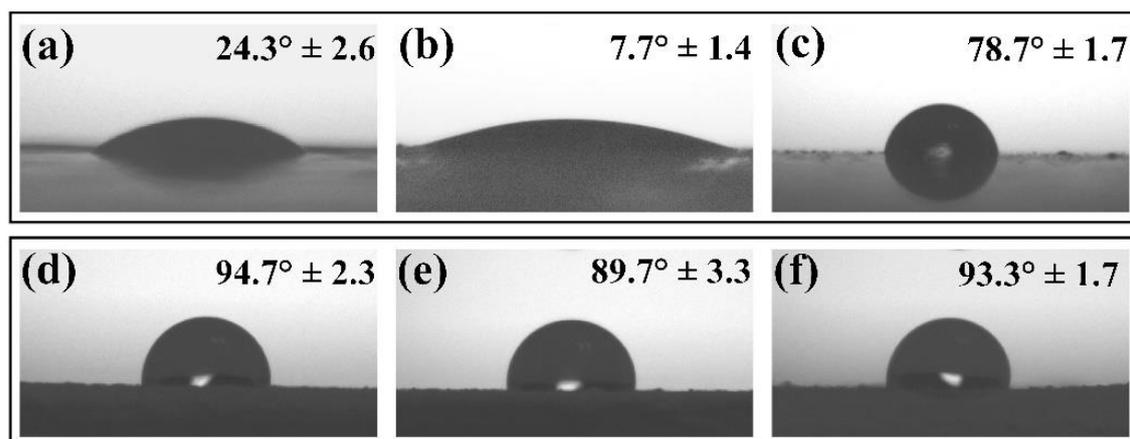
A inativação viral pelo mecanismo de contato ou dissolução ocorre quando há a interação direta de uma suspensão de gotículas contendo o vírus com uma superfície distinta. No qual, superfícies hidrofílicas tendem a reduzir o tempo necessário do contato do vírus com a superfície ativa (HOSSEINI et al., 2021.a). Portanto, superfícies hidrofílicas frente ao vírus SARS-CoV-2 vêm sendo estudadas (HOSSEINI et al., 2021.a; HOSSEINI et al., 2021.b). Na presente tese, foram avaliadas as propriedades de molhabilidade das superfícies pintadas contendo o ZnO sintetizados, e assim relacionar a atividade viral.

A presença de grupos hidroxila na superfície do ZnO quando em contato com água, faz com que as partículas sejam intrinsecamente hidrofílicas (ENNACERI et al., 2016). Portanto, a adição de ZnO em tintas pode alterar as propriedades de molhabilidade da superfície do revestimento, modificando a área de contato entre a superfície e a gota. Assim, medidas do ângulo de contato (AC) foram feitas em revestimentos carregados e não carregados com partículas de ZnO. O ângulo de contato obtido da gota de água na superfície não carregada do binder-A foi de $24,3^\circ \pm 2,6^\circ$, conforme mostrado na Figura 24.a. Como esperado, ao adicionar as partículas de ZnO no binder-A afetou seu comportamento de molhabilidade. De acordo com Figura 25 b e c, o AC médio na superfície carregada com ZnO-AV e ZnO-AM no binder-A foi de $7,7^\circ \pm 1,4^\circ$ e $78,7^\circ \pm 1,7^\circ$, respectivamente, indicando que a adição das partículas de ZnO-AV torna a superfície superhidrofílica. No entanto, a superfície ZnO-AM no binder-A tende a ser menos hidrofílica em comparação com a superfície binder-A pura (Figura 25.a).

Para as superfícies revestidas com partículas de ZnO em tinta-B (Figura 25.d-f), a adição de partículas de ZnO-AV tornou a superfície menos hidrofóbica do que a tinta comercial branca ($94,7^\circ \pm 2,3^\circ$), com ângulo de contato médio de $89,7^\circ \pm 3,3^\circ$, enquanto a adição de partículas de ZnO-AM não ocasionou uma alteração significativa na molhabilidade da superfície comparada a contendo apenas a tinta-B, com um ângulo de contato de $93,3^\circ \pm 1,7^\circ$.

Com base nos resultados de microscopia e ângulo de contato, pode-se sugerir que as partículas de ZnO-AV modificaram a estrutura da superfície dos filmes, aumentando a propriedade de molhabilidade da superfície em comparação com as partículas de ZnO-AM, uma vez que as partículas de ZnO-AV estão presentes na região muito próxima da superfície (Figura 20.a), facilitando conseqüentemente a propagação de gotículas, aumentando a taxa de evaporação, reduzindo a distância de deslocamento do vírus até a superfície e acelerando assim, a interação do vírus com o sólido ativo (HOSSEINI et al., 2021).

FIGURA 25. IMAGENS CAPTURADAS DO ÂNGULO DE CONTATO DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS DE ZnO EM SUBSTRATO DE POLICARBONATO.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Imagem AC da superfície do Binder-A sem adição das partículas de ZnO;
 (b) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas do ZnO-AV;
 (c) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas do ZnO-AM;
 (d) Imagem AC da superfície da tinta-B sem adição das partículas de ZnO;
 (e) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas do ZnO-AV;
 (f) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas do ZnO-AM.

4.7.4 Resultados da inativação do vírus SARS-CoV-2 obtidos a partir da RT-PCR

A detecção do RNA do SARS-CoV-2 em amostras de superfície indicam que o vírus (viável ou não viável) estava presente naquela superfície. Para verificar ainda mais o efeito inibitório direto das partículas de ZnO no SARS-CoV-2 das superfícies, a replicação do vírus foi detectada através da técnica RT-PCR.

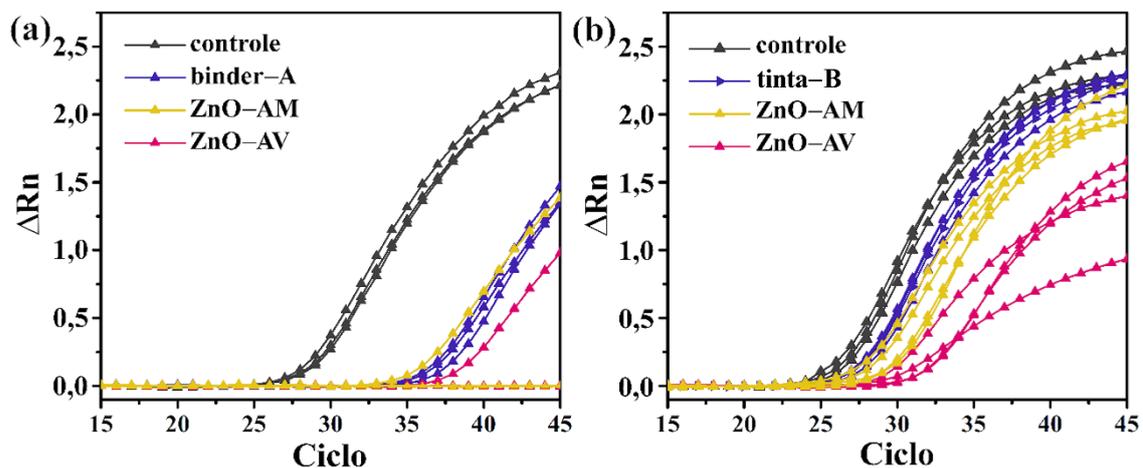
O método RT-PCR (Reverse Transcriptase Polymerase Chain Reaction) baseia-se na amplificação do RNA viral. O processo de RT-PCR inicia-se com a conversão do RNA viral presente na amostra em cópias complementares de DNA, a partir da enzima transcriptase reversa, essas cópias são amplificadas usando a reação em cadeia da polimerase (PCR), no qual fornece múltiplas cópias de uma sequência de DNA específica. Assim, a técnica mede a fluorescência da sonda para detectar a presença de DNA amplificado. Se a amostra original contiver o RNA viral específico, o RT-PCR produzirá um sinal detectável, indicando a presença do patógeno. Em ensaios de RT-PCR, limites de ciclo mais baixos (Cts) indicam números de cópias de RNA alvo mais altos, ou seja, maior carga viral presente.

A carga viral foi significativamente reduzida após 24 horas de exposição das células infectadas com SARS-CoV-2 nas superfícies contendo ZnO-AV e ZnO-AM, em comparação ao

controle (Figura 25). Resultados mostraram que a infecciosidade do SARS-CoV-2 foi inativada em 99,8% e 98,7% em 24 h de exposição as superfícies contendo ZnO-AV e ZnO-AM no binder-A, respectivamente (Figura 26.a).

Para as superfícies obtidas com a tinta-B, os valores de infectividade diminuiram, mostrando uma redução na carga viral das superfícies após a exposição de 94,6% e 67,3% para ZnO-AV e ZnO-AM, respectivamente (Figura 26.b). Os resultados indicam que a tinta comercial branca (tinta-B), mesmo contendo TiO_2 em sua formulação, possui baixa atividade antiviral contra o vírus SARS-CoV-2, tendo sua atividade aumentada com a inserção dos ZnO sintetizados neste trabalho.

FIGURA 26. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS (ΔR_n) EM FUNÇÃO DO CICLO PCR PARA AS SUPERFÍCIES PINTADAS COM AS TINTAS CONTENDO AS PARTÍCULAS DE ZnO-AV E ZnO-AM, APÓS SETE DIAS DO PROCESSO DE CURA.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Curva de ampliação das superfícies contendo o ZnO dispersos no binder-A;
(b) Curva amplifica das superfícies contendo ZnO dispersos na tinta-B.

A infecciosidade do vírus de uma superfície foi relacionada a sua propriedade de molhabilidade da superfície das amostras (CHATTERJEE et al., 2021; CHATTERJEE et al., 2022). Neste contexto, ZnO-AV curado no binder-A apresentou um menor ângulo de contato; no qual pode ter contribuído para a maior molhabilidade promovendo contato imediato do vírus com a superfícies das partículas expostas do ZnO-AV. Os altos valores de Ct (ciclo) apresentados na Tabela 3 para o binder-A puro pode estar associado a ensaios realizados em superfícies com a cura incompleta do binder. Uma vez que não há aditivos na composição química do ligante, seu processo de cura pode ser mais longo que comparado com a tinta-B, pois sua formulação é completa; portanto, a química de sua superfície pode interagir com a suspensão viral. Assim, o

teste antiviral foi realizado para a amostra ZnO-AV em binder-A, após um mês de cura a fim de verificar se a inativação é proveniente das partículas de ZnO ou do binder comercial isoladamente (Figura 27). Após a exposição à superfície contendo partículas de ZnO-AV, o percentual de redução da carga viral após 24 h foi de 80,9%. Ao mesmo tempo, o binder-A sem adição das partículas de ZnO mostrou uma baixa redução da carga viral (18,0%), denotando assim a eficiência antiviral do ZnO-AV frente ao vírus SARS-CoV-2.

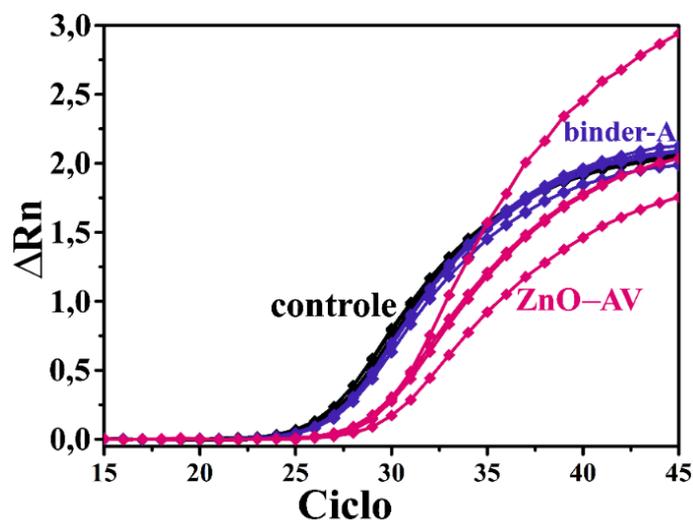
TABELA 3. RESULTADOS DA DIMINUIÇÃO DA CARGA VIRAL DAS AMOSTRAS E CONTROLES APÓS 24 H DE EXPOSIÇÃO, DETERMINADA POR RT-PCR.

Amostra	Ct	% Redução
Cobre	0	99,9
Polycarbonato	26,7	0
Binder-A	34	85,6
ZnO-AV (binder-A)	38	99,8
ZnO-AM (binder-A)	35	98,7
Tinta-B	26	44,9
ZnO-AV (Tinta-B)	30	94,6
ZnO-AM (Tinta-B)	27	67,3

FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: O Cobre foi utilizado como controle negativo nos experimentos antivirais. E o polycarbonato como controle positivo.

FIGURA 27. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS (ΔR_n) EM FUNÇÃO DO CICLO PCR PARA AS SUPERFÍCIES PINTADAS COM AS TINTAS CONTENDO AS PARTÍCULAS DE ZnO-AV E ZnO-AM, APÓS TRINTA DIAS DO PROCESSO DE CURA.



FONTE: A autora (2022).

CAPÍTULO 5

5. ÓXIDOS DE ZINCO CONTENDO ÍONS COBALTO

No presente capítulo, o objetivo foi avaliar o comportamento dos combustíveis utilizados nas sínteses em relação à sua capacidade de produzir materiais monofásicos de ZnO dopados a uma temperatura de 750 °C, bem como avaliar o efeito da adição dos íons dopantes nas propriedades antivirais do ZnO em relação ao vírus SARS-CoV-2. Para esse fim, utilizou-se o cobalto como íon dopante, uma vez que trabalhos anteriores relataram melhorias nas propriedades antipatogênicas do ZnO frente a fungos e bactérias, porém, materiais de ZnO:Co frente a vírus são pouco explorados. Os novos materiais obtidos foram avaliados quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Além disso, a adição de íons de cobalto resultou em óxidos coloridos, neste caso, verdes, que podem ser utilizados como pigmentos inorgânicos coloridos para serem aplicados como superfícies antivirais, melhorando a estabilidade e eficiência do material desenvolvido.

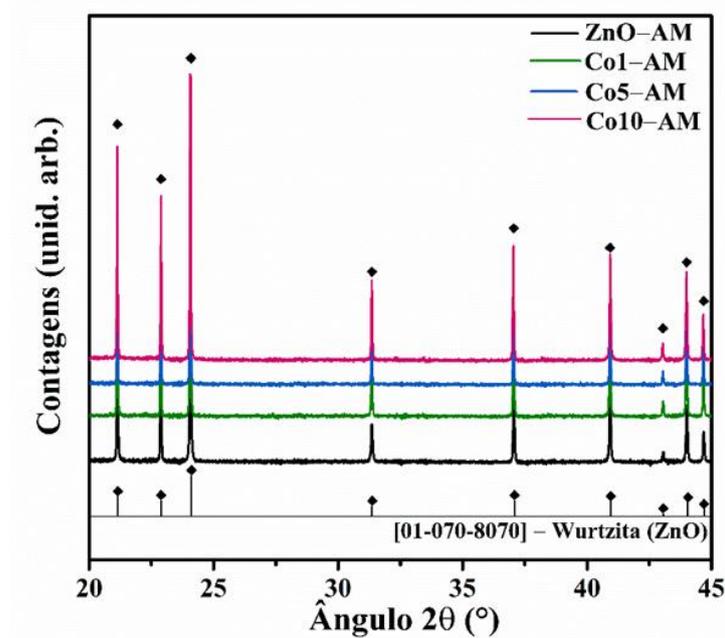
5.1 DRX

O difratograma de raios X dos ZnO contendo cobalto, obtidos via combustão com o amido de mandioca são mostrados na Figura 28. A partir dos resultados, nota-se que os óxidos obtidos são monofásicos, com fase majoritária wurtzita hexagonal, de acordo com a carta cristalográfica (PDF# 01-070-8070), indicando a inserção de íons Co^{2+} na matriz de ZnO e a substituição dos íons Zn^{2+} sem alteração da estrutura cristalina do ZnO, ou seja, a fonte de polissacarídeo utilizada, o amido, fornece uma eficiência energética para a formação monofásica do óxido dopado, estabilizando uma única fase na temperatura de calcinação de 750 °C, promovendo assim, uma maior organização dos sólidos e aumentando, a solubilidade sólida dos íons na matriz do ZnO (FU et al., 2010), independentemente da quantidade de íon dopante utilizada nesse estudo. Foi relatado anteriormente (PRIMO et al., 2019) que para materiais de ZnO:Co utilizando o amido como combustível, a temperatura de calcinação para obter óxidos monofásicos ocorre acima de 600 °C.

No entanto, para os óxidos obtidos via combustão com o extrato de *Aloe vera*, embora a fase Wurtzita predomine, há picos de baixa intensidade atribuída à fase cristalina de estrutura cúbica, identificada pela carta cristalográfica (PDF# 01-081-2296, indicado com símbolo *), correspondente à fase espinélica do ZnCo_2O_4 (Figura 29), ou seja, ZnO sintetizado a partir do extrato de *Aloe vera* é caracterizado como óxidos bifásicos até mesmo em baixa quantidade de íon dopante ($x \geq 1\%$). Indicando que, o combustível utilizado *Aloe vera*, não fornece energia suficiente para estabilizar uma única fase, independente da concentração de íon dopante utilizada, e temperatura de calcinação de 750 °C. Sugerindo assim, futuros trabalhos avaliando a melhor

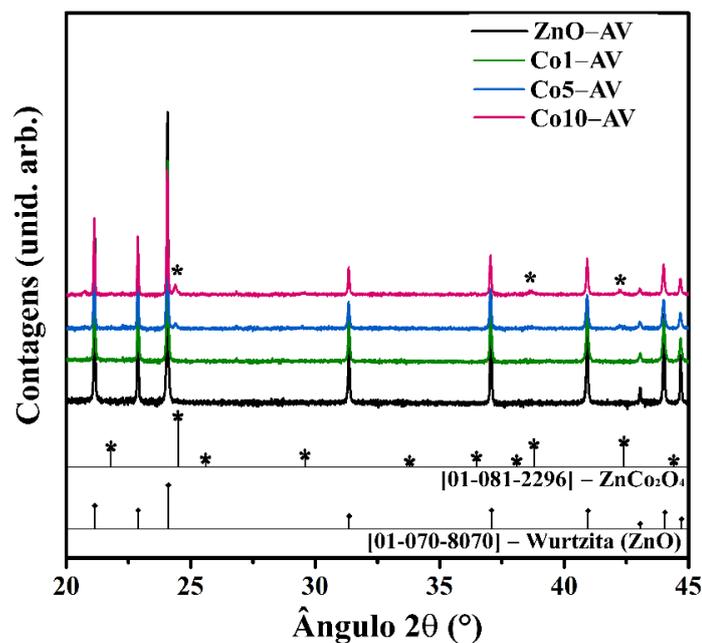
temperatura de calcinação para o emprego do extrato de *Aloe vera* como combustível para obtenção de óxidos monofásicos.

FIGURA 28. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS ZnO:Co OBTIDOS UTILIZANDO O AMIDO COMO COMBUSTÍVEL.



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 29. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS ZnO:Co OBTIDOS UTILIZANDO O EXTRATO DE ALOE VERA COMO COMBUSTÍVEL.



FONTE: A autora (2023).

A cristalinidade dos óxidos foi calculada pelo software EVA® da Bruker (Tabela 4). Os resultados mostram que os materiais obtidos com amido apresentam maior cristalinidade em relação aos obtidos com *Aloe vera*. Podendo estar correlacionado com o fato de o amido apresentar maior capacidade energética durante sua combustão, favorecendo a formação de óxidos monofásicos e de alta cristalinidade. Os padrões DRX permitiram determinar o tamanho médio dos cristalitos, estimado a partir dos picos de difração aplicando equação de Scherrer (HEDAYATI, et al., 2015).

TABELA 4. DADOS REFERENTES AO TAMANHO DE CRISTALITO E PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE DO ZnO DOPADO COM COBALTO.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
ZnO-AM	89,7	44,9
Co1-AM	89,5	47,0
Co5-AM	89,1	42,8
Co10-AM	88,6	43,5
ZnO-AV	90,8	43,3
Co1-AV	89,7	25,3
Co5-AV	88,4	42,7
Co10-AV	85,4	41,4

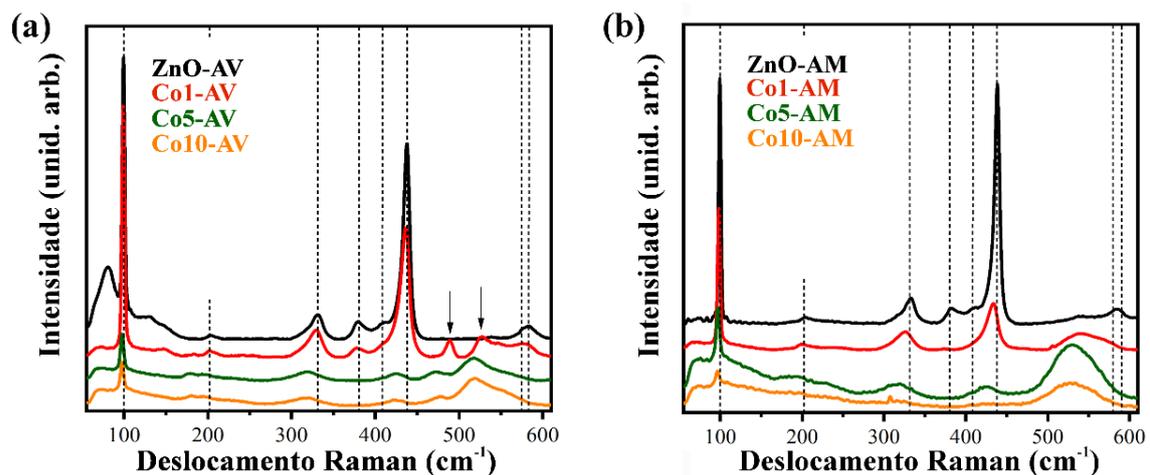
FONTE: A autora (2022).

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman dos óxidos contendo cobalto em diferentes concentrações são exibidos na Figura 30. De acordo com os espectros Raman, os óxidos sintetizados apresentam picos característicos de fase wurtzita, sugerindo a incorporação dos íons Co (II) na rede cristalina do ZnO, sem alteração da fase cristalina. Entretanto, há uma mudança nas intensidades dos picos, principalmente do modo $E_2(\text{high})$ em 437 cm^{-1} , com deslocamento para menor frequência e consequente desordem, devido a incorporação do íon dopante que causou uma quebra de simetria de translação de rede do ZnO (FRIEDRICH; SIEBER; NICKEL, 2007). Modos adicionais entre $470\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ são observados nas amostras contendo cobalto, causados pela inserção de íons Co na matriz hospedeira, ativando modos anômalos na estrutura Wurtzita do ZnO (PHAN et al., 2008). Segundo PHAN et al. (2008), a incorporação de Co^{2+} promove defeitos induzidos pela matriz hospedeira do ZnO, ativando modos anômalos na faixa entre $470\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ pela tensão interna.

Resultados semelhantes foram observados por WANG et al. (2008), atribuindo o modo em 530 cm^{-1} ($524\text{--}546\text{ cm}^{-1}$) como um defeito do doador ligado aos sítios tetraédricos do cobalto. BOUCHARD, GAMBARELLA (2010) atribuem os picos adicionais nas amostras dopadas aos modos E_g e F_{2g} da fase ZnCo_2O_4 .

FIGURA 30. ESPECTROS RAMAN DO ZnO DOPADO COM COBALTO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÍON DOPANTE.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Espectros Raman dos ZnO:Co obtidos via rota com extrato da *Aloe vera*;

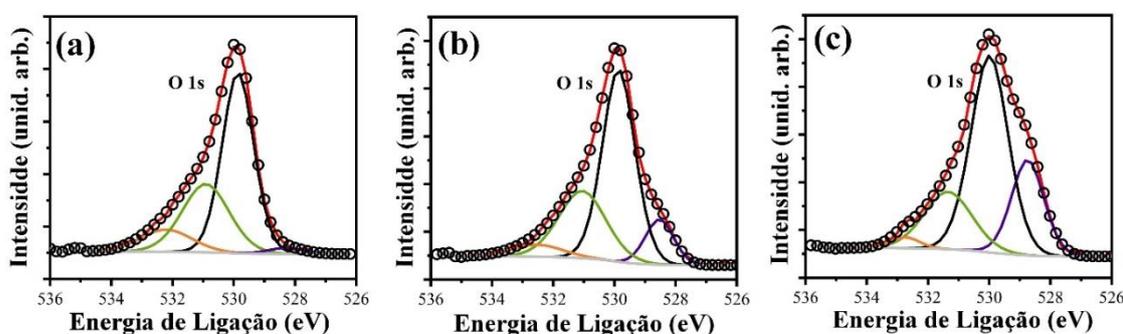
(b) Espectros Raman dos ZnO:Co obtidos via rota com amido.

5.3 XPS

Os estados químicos do óxido de zinco dopado com Co foram investigados através de medidas de XPS. Os espectros de alta resolução do nível Zn 2p, Co 2p e O 1s das amostras dopadas foram analisados.

Os espectros de XPS do estado de energia O 1s estão apresentados nas Figuras 31 e 32. Como pode ser observado, os espectros XPS das amostras obtidas via combustão com amido e *Aloe vera*, apresentam três componentes identificadas do estado de energia do O 1s, centrados em ~ 529,6 eV; 531,8 eV e 532,6 eV. Entretanto para os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera* é possível observar um aumento de área da quarta componente em aproximadamente 528,8 eV, no qual pode estar associada a átomos de oxigênio ligados aos íons cobalto, caracterizado pelo oxigênio na estrutura da wurtzita hexagonal cercada por íons de zinco e cobalto (NARASIMMAN; BALAKRISHNAN; ALEX, 2018). As demais componentes centradas 530,9 eV; 531,8 eV e 532,8 eV (seção 4.4), são atribuídas aos íons O₂ na ligação Zn–O da estrutura wurtzita, deficiência de oxigênio na matriz de ZnO e espécies de H₂O ou O₂ adsorvidas na superfície do ZnO, respectivamente.

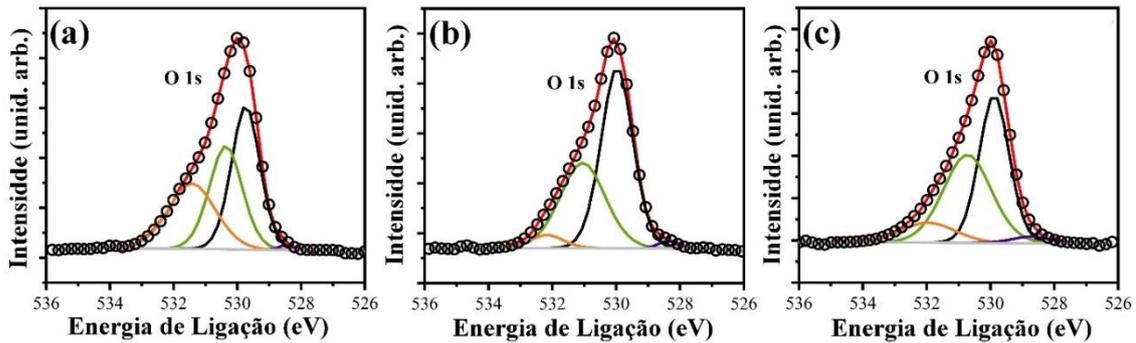
FIGURA 31. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1s DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS VIA COMBUSTÃO COM *ALOE VERA*.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Espectro XPS de alta resolução obtida para o pigmento Co1-AV;
 (b) Espectro XPS de alta resolução obtida para o pigmento Co5-AV;
 (c) Espectro XPS de alta resolução obtida para o pigmento Co10-AV.

FIGURA 32. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO O 1s DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.

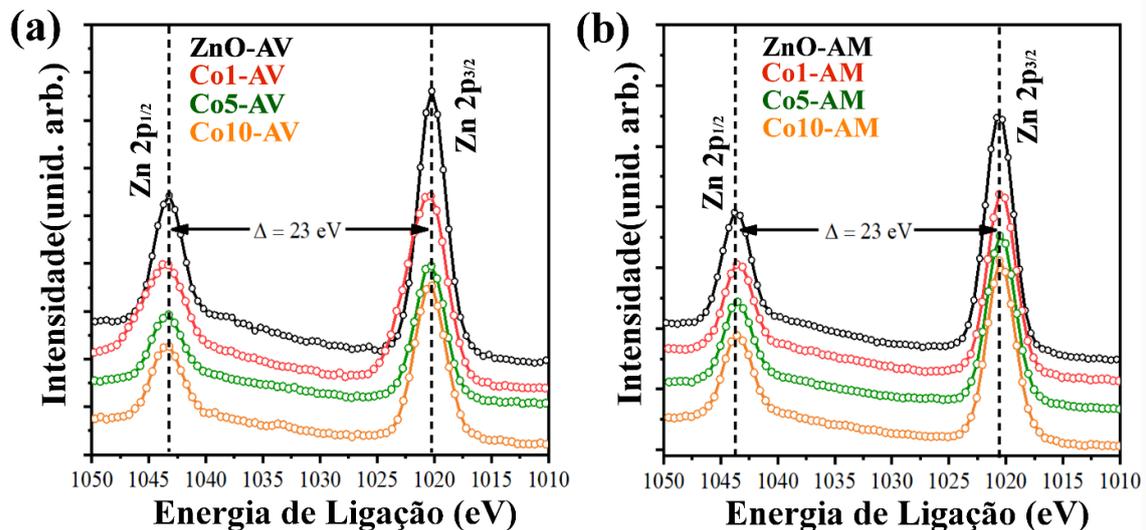


FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (a) Espectro XPS de alta resolução obtida para o pigmento Co1-AM;
 (b) Espectro XPS de alta resolução obtida para o pigmento Co5-AM;
 (c) Espectro XPS de alta resolução obtida para o pigmento Co10-AM.

Os espectros de alta resolução do nível Zn 2p das amostras ZnO:Co estão apresentadas na Figura 33. Os espectros são caracterizados pela presença de um duplete, atribuídos aos fotoelétrons $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, estando em conformidade com a referência padrão do ZnO (CAO et al., 2021).

FIGURA 33. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO Zn 2p DAS AMOSTRAS ZnO:Co.



FONTE: A autora (2022).

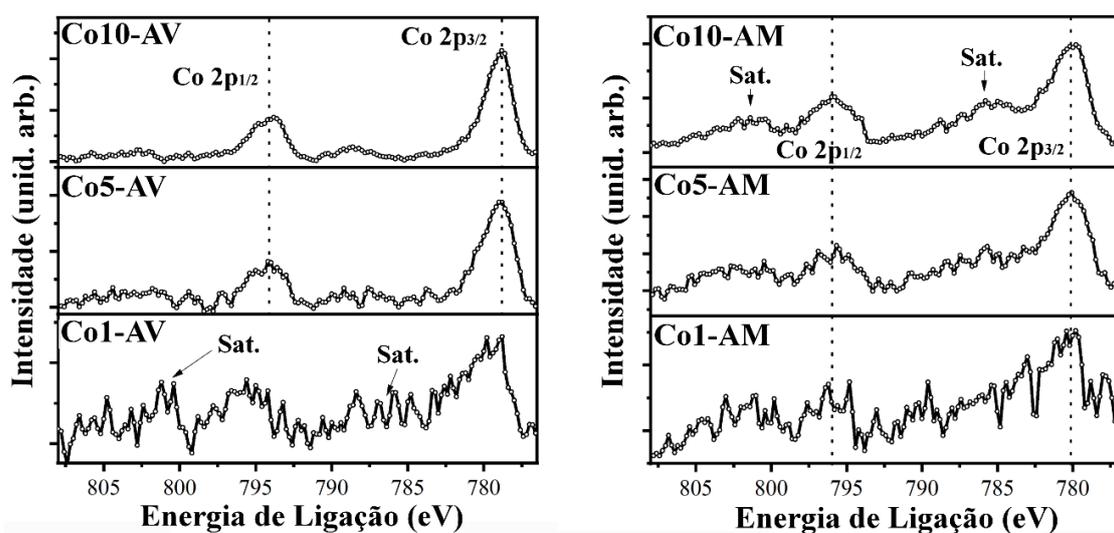
LEGENDA: (a) Espectro XPS de alta resolução dos pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*;
 (b) Espectro XPS de alta resolução dos pigmentos obtidos via combustão com amido.

A Figura 34 mostra os espectros de XPS do nível do Co 2p para os pigmentos ZnO:Co. Os espectros XPS do Co 2p para as amostras obtidas via combustão com a *Aloe vera* (Figura 33.a),

para a amostra com menor teor de dopante (Co1-AV) nota-se a presença de íons Co no estado de oxidação 2+, espectro esse característico do CoO (BIESINGER et al., 2011). Entretanto, para as amostras com maiores teores de íon dopante (Co5-AV e Co10-AV), observa-se a presença do duplete Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} característico do composto Co₃O₄. (BIESINGER et al., 2011), em que a presença de um pico satélite localizado em ~789 eV confirma a presença do cobalto no estado de oxidação 3+ (VIJAYANAND et al., 2011).

Para os óxidos obtidos via combustão com amido (Figura 34.b) mostram dois picos principais relativos a Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} centrados em ~ 780,1 e 795,9 eV, para esses materiais são observados a presença de estruturas de satélites de menor intensidade centrados em ~ 786,4 e 803,2 eV, indicando a presença de íons Co²⁺ incorporados na matriz ZnO independentemente da quantidade de íon dopante utilizado, o que confirma o estado de oxidação 2+ do íon incorporado nesse estudo, sendo esses resultados consistentes com estudos encontrados na literatura, para ZnO dopado com cobalto. (LI et al., 2012; HEIBA; ARDA, 2012).

FIGURA 34. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DO Co 2p.



FONTE: A autora (2022).

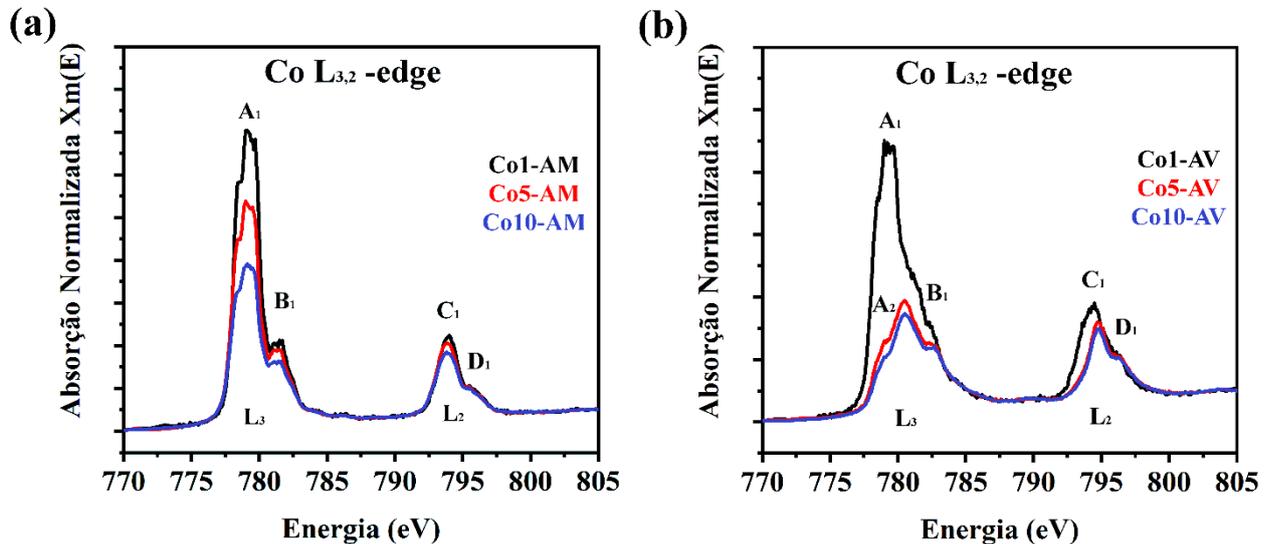
LEGENDA: (a) Espectro XPS de alta resolução dos pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*;
 (b) Espectro XPS de alta resolução dos pigmentos obtidos via combustão com amido.

5.4 NEXAFS

Para determinar as propriedades da estrutura eletrônica local e confirmar o estado de oxidação dos pigmentos ZnO:Co, foram realizadas análises utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X: NEXAFS (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure*). As características espectrais presentes nos espectros de NEXAFS são sensíveis à simetria dos íons analisados, assim como ao ambiente local em que se encontram, assim, a posição do pico e as características espectrais dos espectros de NEXAFS são influenciadas não somente pelo estado de oxidação do íon investigado, mas também pela sua simetria estrutural e pelo caráter covalente ou iônico das ligações entre os cátions e os átomos vizinhos (KUMAR et al., 2015). No experimento de NEXAFS, fótons de energias características são absorvidos, produzindo a transição de um elétron do núcleo para um estado vazio acima do nível de Fermi, sendo governados pelas regras de seleção do dipolo (KUMAR et al., 2015; BHARDWAJ et al., 2020). Segundo HUNG (2020), *L-edge* NEXAFS para metal de transição 3d é adequado para analisar seu estado de valência e coordenação, devido os orbitais 3d serem verificados diretamente, assim, o estado de valência e a coordenação dos íons metálicos de valência mista podem ser mais bem identificados. Portanto, Espectros NEXAFS em Co L-edges foram registrados no modo de rendimento total de fluorescência (TFY - *total fluorescence yield*) para os pigmentos sintetizados. A Figura 35 mostra a comparação dos espectros NEXAFS dos pigmentos obtidos a partir da inserção de íons Co na matriz do ZnO. As linhas de absorção Co L₃ (2p_{3/2}) e L₂ (2p_{1/2}) das transições de dipolo 2p → 3d_{4s} estão localizadas em torno de 779 e 793 eV, respectivamente, a separação de energia entre essas linhas de absorção é devida à separação spin-órbita dos buracos do núcleo 2p (GAUTAM et al., 2013; BHARDWAY et al., 2020). A forma de linha e os espectros próximos à borda dos pigmentos via combustão com amido são semelhantes a resultados relatados anteriormente de ZnO dopado com Co (GAUTAM et al., 2013; BHARDWAY et al., 2020; GAUTAM et al., 2009; KUMAR et al., 2015), no qual é observado um pico intenso (A₁) do pico de Co 2p_{3/2} com uma estrutura de ombro pequeno (B₁) localizado em maior energia de fóton. Esta característica pode ser vista tanto para a borda L₃ como para a borda L₂, denotado por A₁ e D₁. Essas características espectrais estão de acordo com a forma da linha do estado do Co em estado de oxidação 2+ na matriz do zinco, no qual estão coordenados em um arranjo tetraédrico (GAUTAM et al., 2013; BHARDWAY et al., 2020; GAUTAM et al., 2009; KUMAR et al., 2015). Entretanto para os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*, para os pigmentos x ≥ 5% há um deslocamento do pico (A₁) para 780 eV e o surgimento de um ombro a 778,9 eV (A₂), denotando o estado de oxidação 3+ dos íons Co nos pigmentos sintetizados (TUXEN et al. 2013), proveniente assim de uma segunda fase, sendo

nesse caso identificada como a fase ZnCo_2O_4 , corroborando assim, com os resultados de DRX e XPS.

FIGURA 35. ESPECTROS NEXAFS DO Co $L_{3,2}$ -EDGE DOS PIGMENTOS ZnO: Co.



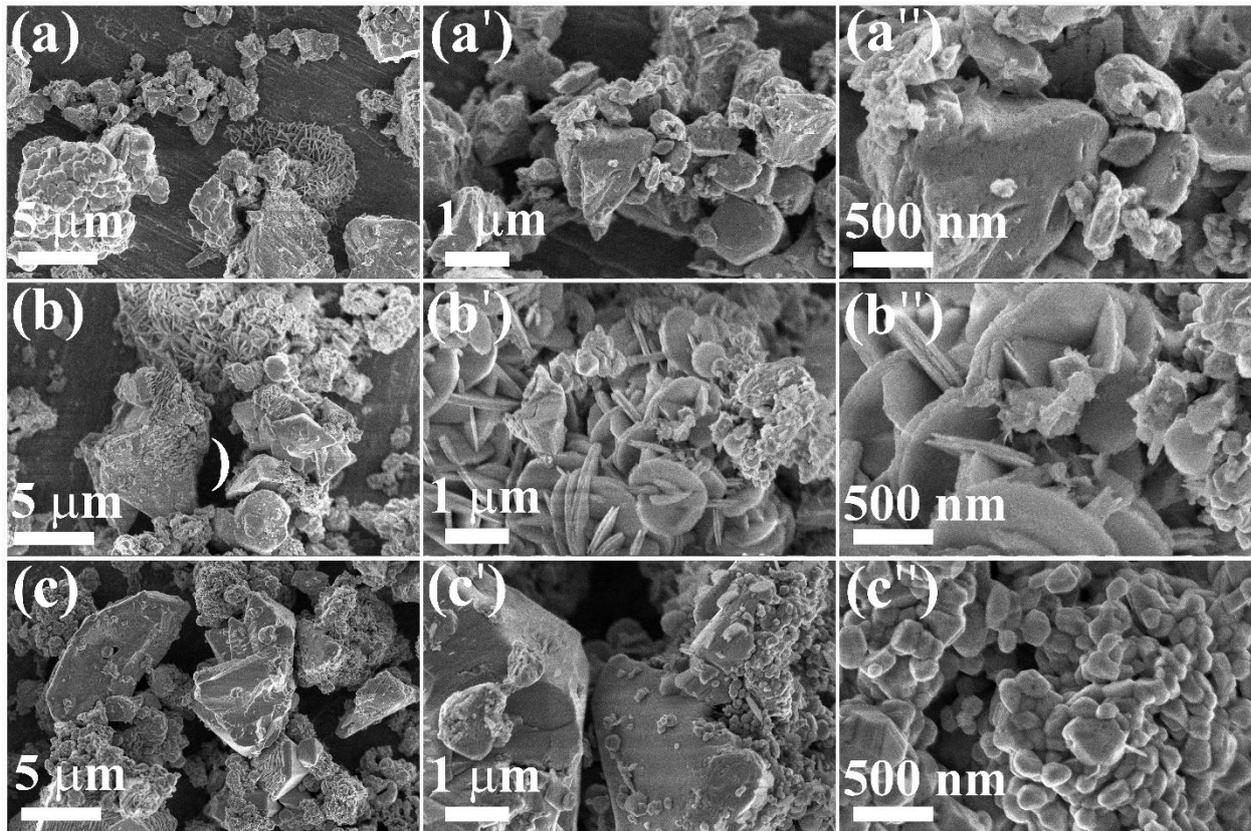
FONTES: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Espectro NEXAFS dos pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*;
(b) Espectro NEXAFS dos pigmentos obtidos via combustão com amido.

5.5 MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas nas Figuras 36 e 37 mostram as diferentes morfologias das partículas de ZnO:Co obtidas com diferentes combustíveis e porcentagens de íons cobalto inseridos. Nas Figuras 36 e 37 é possível notar que a morfologia das partículas varia conforme a porcentagem de dopante inserido na síntese e o combustível utilizado na combustão. Para os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*, as partículas apresentam estruturas variadas e tamanhos na escala micrométrica (Figuras 36.a-c). A partir da inserção de 5% de cobalto na estrutura do ZnO (Figura 36 b'') é notório que a morfologia mista apresenta maior tendência a formação de folhas finas de escala micrométrica. Entretanto, a com dopagem de 10% (Figura 36 c''), fica perceptível que as placas microscópicas estão recobertas por pseudoesferas nanométricas. Para os pigmentos Co1-AV e Co10-AV, a estrutura das partículas é semelhante à do ZnO-AV, com morfologia heterogênea, contendo partículas em formato de placas, pseudoesferas e até mesmo folhas, no qual predominou-se a formação de estruturas em formato de folhas para a amostra Co5-AV e pseudoesferas para a amostra Co10-AV sugerindo maior homogeneidade no preparo da amostra.

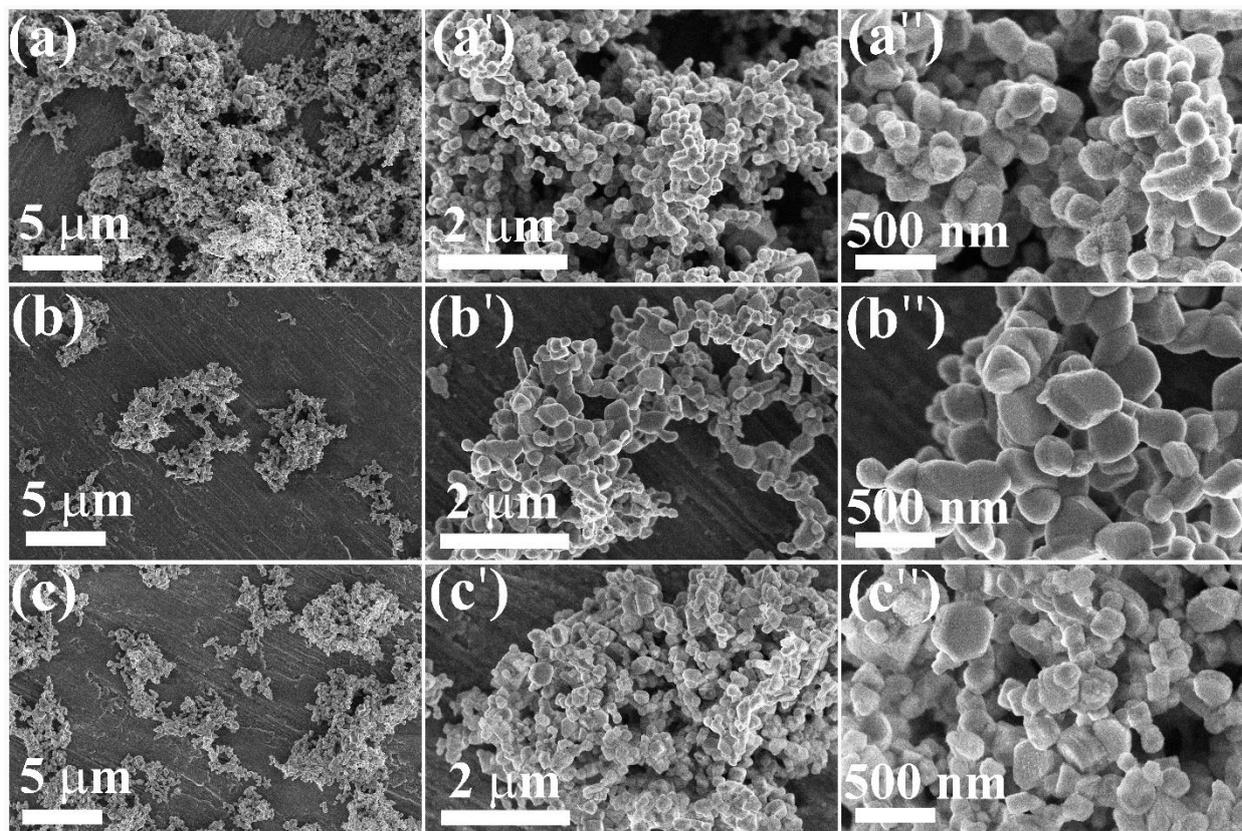
FIGURA 36. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS A PARTIR DA COMBUSTÃO DA ALOE VERA.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) MEV da amostra Co1-AV (Magnificação: 5000 x);
 (a') MEV da amostra Co1-AV (Magnificação: 20000 x);
 (a'') MEV da amostra Co1-AV (Magnificação: 50000 x);
 (b) MEV da amostra Co5-AV (Magnificação: 5000 x);
 (b') MEV da amostra Co5-AV (Magnificação: 20000 x);
 (b'') MEV da amostra Co5-AV (Magnificação: 50000 x);
 (c) MEV da amostra Co10-AV ((Magnificação: 5000 x);
 (c') MEV da amostra Co10-AV (Magnificação: 2000
 (c'') MEV da amostra Co10-AV ((Magnificação: 50000 x);

FIGURA 37. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS ZnO:Co OBTIDAS A PARTIR DA COMBUSTÃO DA *ALOE VERA*.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) MEV da amostra Co1-AM (Magnificação: 5000 x);
 (a') MEV da amostra Co1-AM (Magnificação: 20000 x);
 (a'') MEV da amostra Co1-AM (Magnificação: 50000 x);
 (b) MEV da amostra Co5-AM (Magnificação: 5000 x);
 (b') MEV da amostra Co5-AM (Magnificação: 20000 x);
 (b'') MEV da amostra Co5-AM (Magnificação: 50000 x);
 (c) MEV da amostra Co10-AM ((Magnificação: 5000 x);
 (c') MEV da amostra Co10-AM (Magnificação: 20000 x);
 (c'') MEV da amostra Co10-AM ((Magnificação: 50000 x).

Para as amostras obtidas a partir da combustão com amido (Figura 37 a-c), a morfologia das partículas apresenta-se em formato de pseudoesferas nanométricas, no qual não houve uma variação significativa comparado a amostra ZnO-AM. Como descrito anteriormente, isso é devido a suspensão coloidal do amido de mandioca ser mais homogênea, levando a formação de partículas com morfologia uniforme, uma vez que os íons inseridos na síntese complexam com as hidroxilas presente no amido de forma mais eficiente. A natureza do combustível e a relação combustível-oxidante afeta a área de superfície, a distribuição de tamanho e a aglomeração das partículas do material obtido (RAMASAMI et al., 2015).

Para as amostras contendo cobalto, não foi possível verificar se há separação das fases de ZnO e CoO, Co₂O₃ a partir do *BSE detector*, uma vez que Zn e Co possuem número atômico

próximo um do outro, não sendo assim, possível identificar as diferentes fases presentes no material sintetizado pela diferença de contraste nas imagens.

É importante destacar que a análise da morfologia das partículas é crucial para a compreensão do comportamento dos materiais em diferentes aplicações, principalmente quando se trata de materiais antivirais, uma vez que a forma e o tamanho das partículas podem afetar significativamente a interação com o vírus.

5.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS E COLORIMETRIA

A coloração dos óxidos obtidos é dependente da porcentagem de cobalto na matriz de ZnO e do combustível utilizado na síntese. Os óxidos obtidos pela combustão do amido exibiram coloração verde, no qual obteve-se tons mais saturados em cor, conforme houve o aumento da concentração de íons cobalto. Para a série obtida com *Aloe vera*, obteve-se materiais com tonalidades mais escuras mensurado pelos valores de L^* menores (Tabela 5).

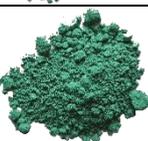
As propriedades colorimétricas dos óxidos obtidos a partir da inserção dos íons cobalto na matriz de ZnO foram avaliadas, visando sua aplicação como pigmentos inorgânicos sintéticos, uma vez que a cor é um parâmetro importante na indústria de tinta. Assim, o método CIEL*a*b* foi utilizado para determinar os parâmetros colorimétricos dos pigmentos ZnO:Co.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros colorimétricos das amostras de óxido de zinco contendo íons cobalto pelas rotas sintéticas utilizando amido e *Aloe vera* como combustíveis. Os maiores valores de luminosidade (L^*) foram obtidos para as amostras puras de ZnO-AM (93,43) e ZnO-AV (90,16). Conforme a porcentagem de cobalto inserido aumentou, a luminosidade diminuiu em todos os casos, sendo essa diferença ainda maior nas amostras obtidas com *Aloe vera*, indicando que este precursor tende a produzir materiais menos luminosos, devido a segunda fase ($ZnCo_2O_4$) presente nos óxidos obtidos, a qual afetou a cor final dos materiais sintetizados. Os parâmetros referentes a cromaticidade dos pigmentos (a^* e b^*) indicam que todos estão presentes no mesmo quadrante de cor verde/amarelo pois todos os valores de a^* foram negativos (tendem ao verde) e de b^* foram positivos (tendem ao amarelo) justificando a coloração esverdeada perceptível (QUINDICI, 2013). Com exceção da amostra Co10-AV, a qual se apresenta no quadrante vermelho/amarelo com coloração tendendo ao marrom.

A saturação da cor foi calculada a partir da equação $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$, e seu resultado variou conforme a quantidade de dopante e com relação ao precursor. Notou-se que as amostras obtidas a partir do amido resultaram em cores mais saturadas, possivelmente porque a matriz de partida apresentou coloração branca, favorecendo a cor verde observada. De forma comparativa,

todos os pares de amostras (mesma dopagem, precursor diferente) apresentaram colorações diferentes, indicando que a natureza do combustível utilizado interfere na coloração final do pigmento, principalmente devido a sua composição, pois as folhas de *Aloe Vera* apresentam também um exsudato amarelado que é composto majoritariamente por derivados antraquinônicos, como a aloína, a emodina, pigmentos, substâncias inseticidas e minerais como ferro, potássio, manganês e sódio (PARENTE, 2013), responsáveis pela coloração amarelada observada no óxido de zinco não dopado (ZnO-AV).

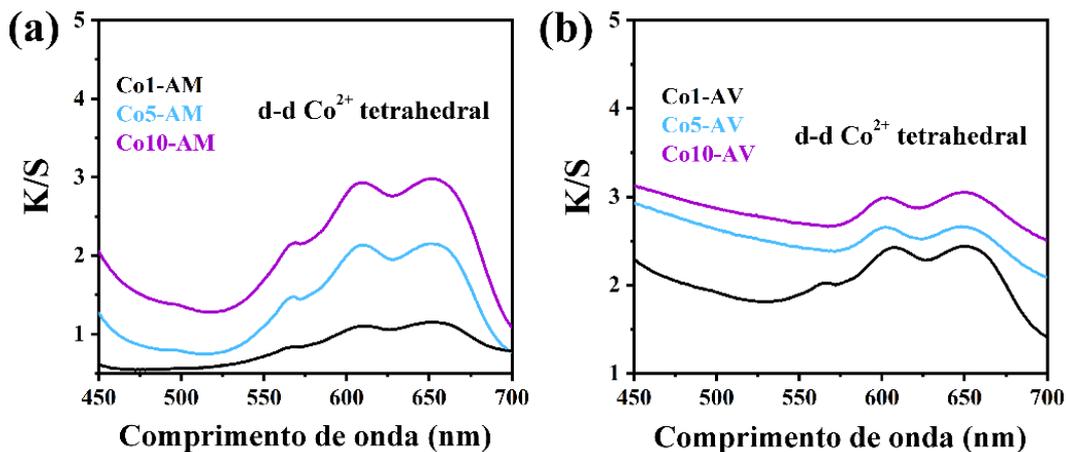
TABELA 5. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DOS ÓXIDOS OBTIDOS E APLICADOS COMO PIGMENTOS.

Amostra	L*	a*	b*	C*	Pigmento em forma de pó	Cor obtida pelo software
ZnO-AM	93,43	-0,85	3,38	3,48		
Co1-AM	69,60	-14,76	5,67	15,81		
Co5-AM	53,32	-19,48	6,99	20,69		
Co10-AM	49,19	-18,99	7,10	20,27		
ZnO-AV	90,16	-1,41	17,34	17,40		
Co1-AV	42,25	-8,79	8,42	12,77		
Co5-AV	36,06	-0,69	7,23	9,10		
Co10-AV	36,77	5,33	4,94	7,26		

Fonte: A autora (2022).

Espectros de absorção (K/S) obtidos a partir da equação de Kubelka-Munk (equação 2) das amostras ZnO:Co são apresentados na Figura 38. Ao inserir os íons Co(II) nas matrizes de ZnO (amido e *Aloe Vera*), bandas de absorção características do Co^{2+} localizadas em aproximadamente 571, 613 e 662 nm foram observadas, sendo essas atribuídas às transições $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ em ambiente tetraédrico d-d do Co^{2+} (GAUDON et al., 2007; DUAN et al., 2011), atribuídos a distorção Jahn-Teller da estrutura tetraédrica (CAVA et al., 2006), indicando que alguns íons Co^{2+} são substituídos por íons Zn^{2+} no ambiente tetraédrico (PAN, 2020). A coloração verde é conhecida nesse tipo de pigmento (ZnO:Co), no entanto a razão dessa cor permanece incerta. A hipótese mais aceita é de que os íons dopantes de cobalto dentro da estrutura do óxido de zinco permitem o ajuste do gap para baixas energias, originando o desvio para o vermelho, que é explicado pela forte interação de troca entre os elétrons d dos íons dopantes com os portadores sp (GAUDON, 2007; PAN 2020), o que justifica a coloração esverdeada observada em todos os pigmentos sintetizados.

FIGURA 38. ESPECTROS DE ABSORÇÃO K/S DOS PIGMENTOS ZnO:Co.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Espectro K/S dos pigmentos obtidos via combustão com amido;

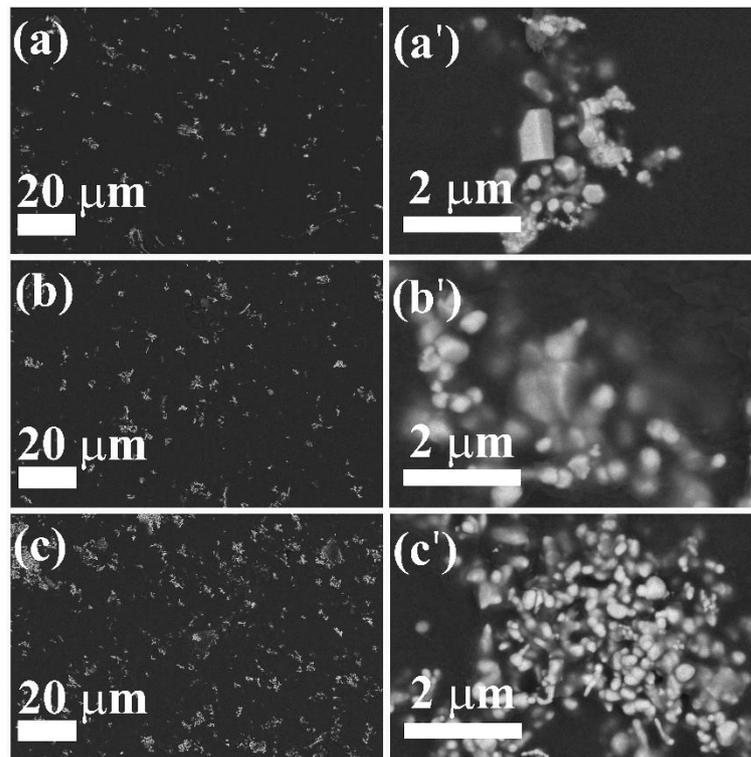
(b) Espectro K/S dos pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*.

5.7 SUPERFÍCIES ANTIVIRAIS

A distribuição das partículas sintetizadas de ZnO contendo íons cobalto também foram caracterizadas por imagens de MEV, as superfícies pintadas em binder-A foram capturadas com detector BSE (Figura 39 e Figura 40). Segundo as imagens MEV-BSE, a partir da diferença de contraste, as partículas de ZnO:Co foram identificadas quanto a sua dispersão no binder-A. O mesmo comportamento foi observado para as partículas obtidas a partir do uso do amido como

combustível, com distribuição homogênea das partículas sem aglomerações (Figura 39). A maioria das partículas encontra-se recobertas pelo polímero acrílico, enquanto para as superfícies obtidas a partir das dispersões dos óxidos obtidos a partir do extrato de *Aloe vera* encontram-se aglomeradas e expostas na superfície (Figura 40).

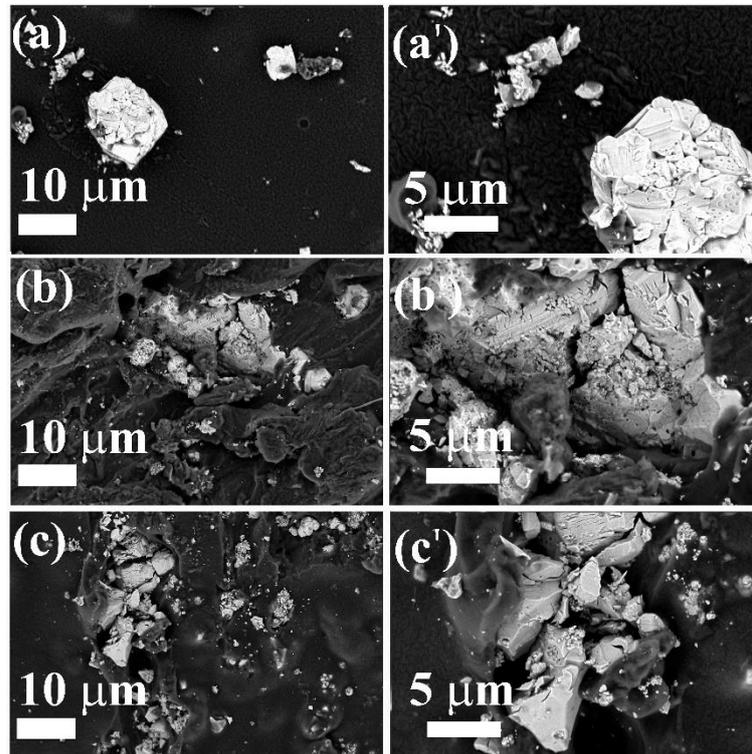
FIGURA 39. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DO BINDER-A CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.



OFONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AM.
 (b) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AM.
 (c) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AM.
 (a') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AM.
 (b') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AM.
 (c') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AM.

FIGURA 40. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DO BINDER-A CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM *ALOE VERA*.



FONTE: A autora (2023).

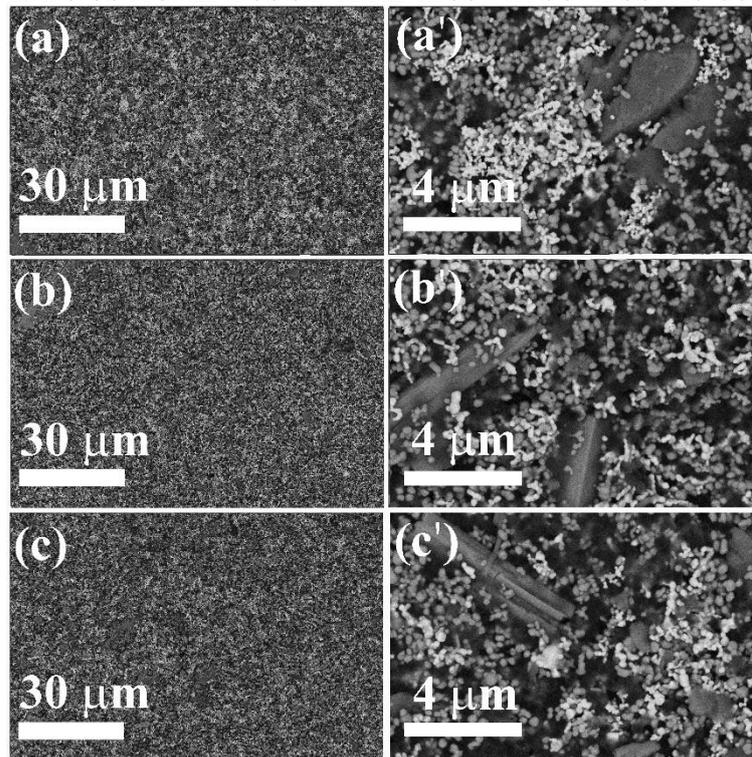
LEGENDA: (a) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AV.
 (b) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AV.
 (c) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AV.
 (a') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AV.
 (b') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AV.
 (c') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AV.

A partir da tinta comercial branca (tinta-B) os pigmentos sintetizados foram dispersos, e imagens MEV-BSE das superfícies curadas foram obtidas (Figura 41 e 42). Como observado, as partículas de ZnO:Co devido ao seu contraste mais brilhante comparado aos demais componentes presentes nas tintas, foram evidenciadas tanto para a série obtida com a combustão com amido quanto para as obtidas com *Aloe vera*. Nota-se que para as partículas dispersas na tinta-B são melhores distribuídas, e mais homogêneas na superfície quando utilizados os pigmentos obtidos via rota com o amido como combustível (Figura 41), mostrando os mesmos resultados obtidos ao utilizar o binder-A. Evidenciando que ao utilizar o amido como combustível, obtêm-se pigmentos com ótima interação com as tintas acrílicas base água.

De modo geral, a dispersão de pigmentos é composta por três etapas, molhabilidade, desaglomeração e estabilização (AGBO et al., 2018), essas etapas visam obter uma dispersão

estável e uniforme das partículas de pigmento em um meio, nesse caso, resina acrílica. Durante a umectação, o ar presente na superfície das partículas e entre os aglomerados é substituído pelo líquido usado no processo de dispersão, do qual a pré-condição para a umectação é que a tensão superficial do líquido seja baixa o suficiente em comparação com a energia superficial das partículas sólidas.

FIGURA 41. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DA TINTA-B CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.



FONTE: A autora (2023).

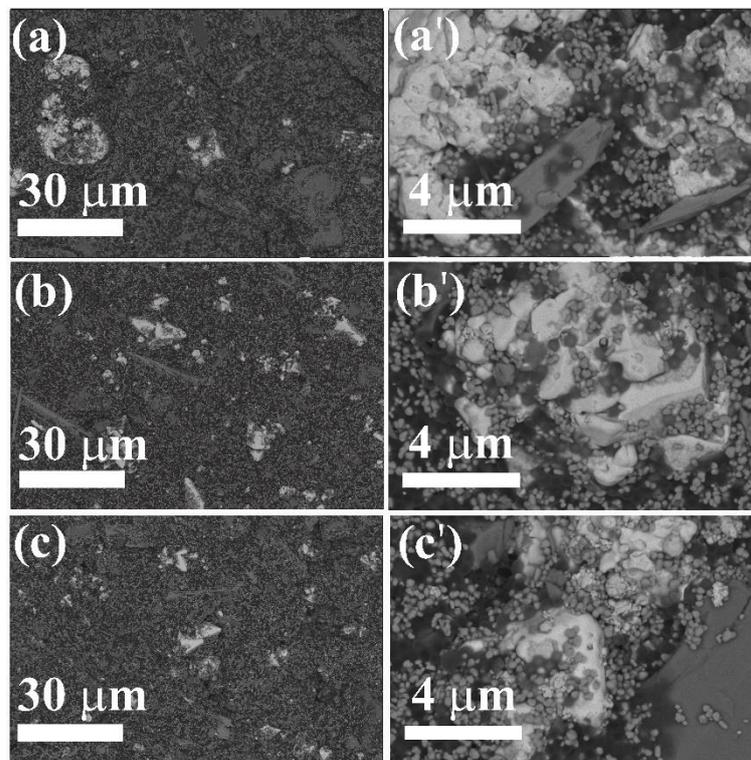
LEGENDA: (a) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AM.
 (b) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AM.
 (c) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AM.
 (a') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AM.
 (b') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AM.
 (c') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AM.

Ao comparar os combustíveis utilizados nesse trabalho, observa-se que as partículas obtidas via combustão com amido, contribuem para uma melhor dispersão em tintas acrílicas base água. Essa característica, pode estar relacionada ao fato do amido ao entrar em combustão libera gases (principalmente CO_2 e H_2O) no qual contribui na formação de poros, obtendo assim, óxidos com característica porosa (GARRIDO et al., 2021). Assim, essa superfície porosa pode contribuir

para a rápida umectação das partículas, devido a sua maior área superficial e energia de superfície, facilitando o processo de dispersão.

Para os óxidos obtidos via combustão com o extrato de *Aloe vera* o inverso é observado, devido as partículas obtidas serem maiores comparadas as partículas sintetizadas via combustão com amido. Essa propriedade pode estar relacionada com a quantidade de água presente na composição da planta, ou seja, para a presente síntese estudada faz se necessário um maior teor de polissacarídeo, sendo esse um fator importante na obtenção de óxidos porosos. Assim, a alta dureza e tamanho das partículas obtidas fazem com que o processo de dispersão ocorra de uma forma não homogênea, uma vez que o emprego de agentes dispersantes não foi utilizado no processo de obtenção dos revestimentos.

FIGURA 42. IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTO OBTIDOS DA TINTA-B CONTENDO OS PIGMENTOS SINTETIZADOS VIA COMBUSTÃO COM ALOE VERA.

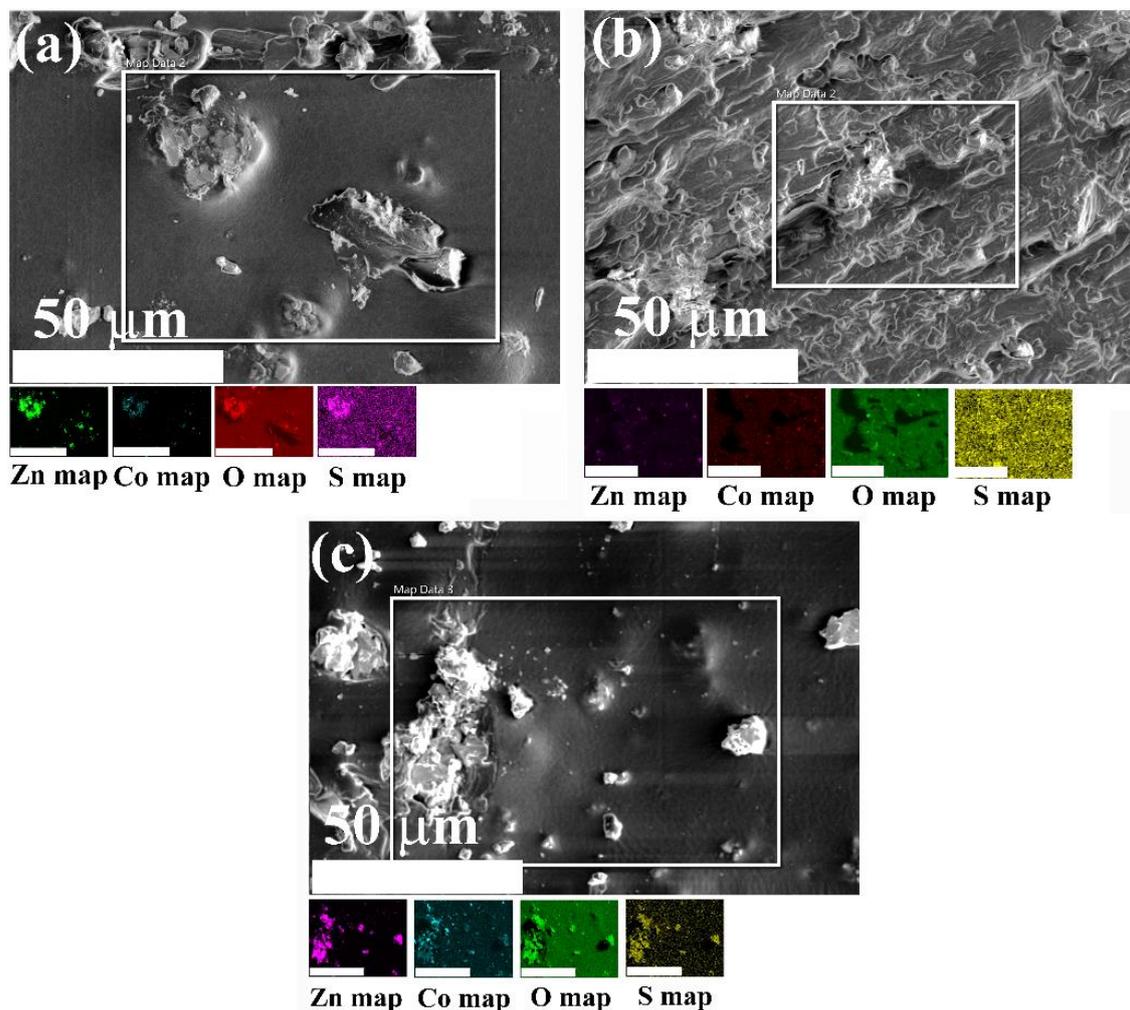


FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AV.
 (b) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AV.
 (c) Imagem MEV (2000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AV.
 (a') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co1-AV.
 (b') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co5-AV.
 (c') Imagem MEV (20000 x) capturada com BSE detector das superfícies contendo Co10-AV.

A composição das superfícies obtidas a partir da dispersão dos pigmentos sintetizados em binder-A e tinta-B foram caracterizadas a partir do mapeamento elementar (Figuras 43-46). Os resultados do mapeamento elementar indicam a presença dos elementos Zn, Co, O e S para as superfícies obtidas com o binder-A (Figuras 43 e 44), no qual, não difere a composição quanto a rota sintética utilizada na síntese dos pigmentos. Enquanto para as superfícies obtidas com a tinta-B, além da presença do Zn, Co e O, apresentam elementos como de Ti e Si (Figuras 45 e 46), como descrito anteriormente, são elementos referentes a composição da tinta branca comercial.

FIGURA 43. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADA COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM *ALOE VERA*.

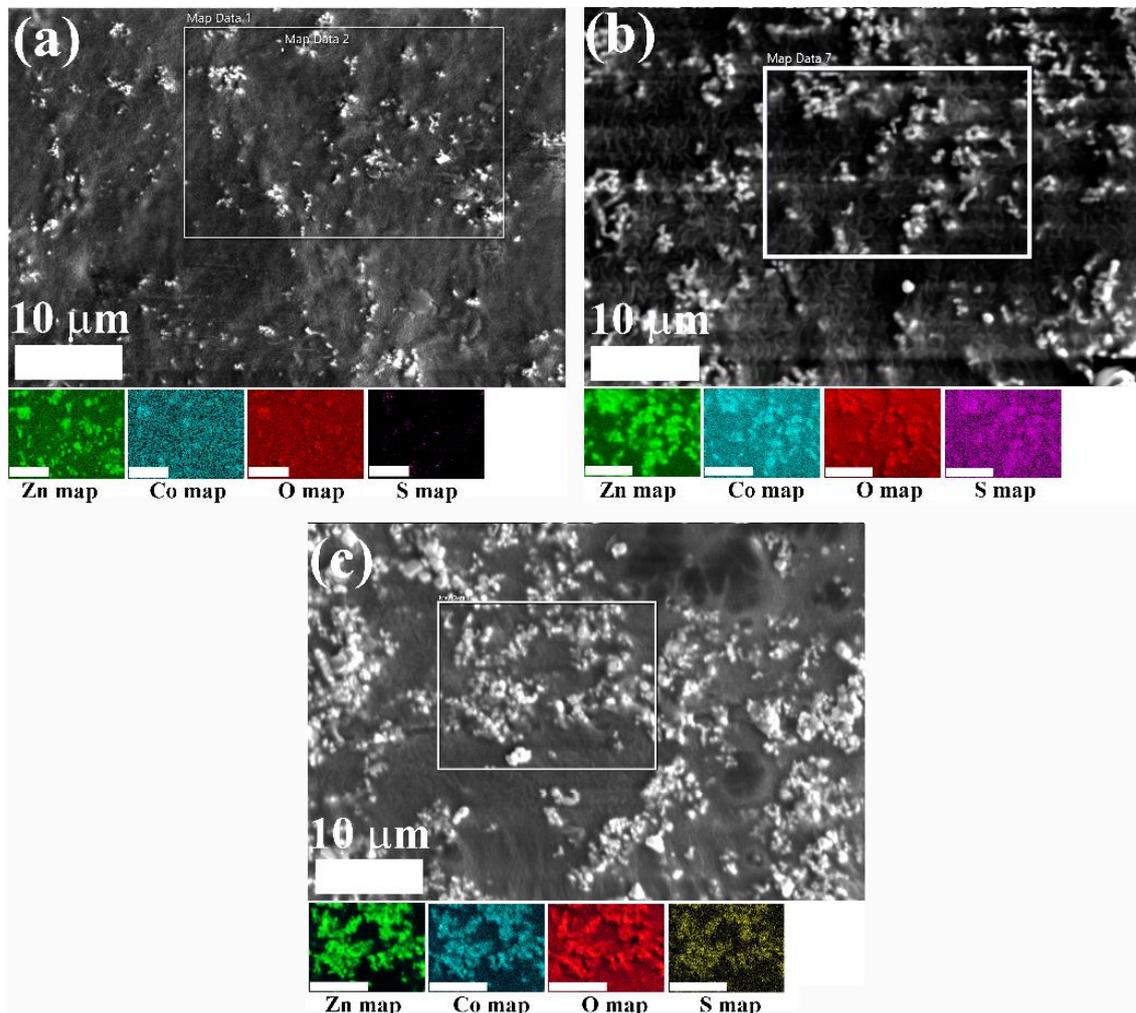


FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co1-AV;
 (b) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co5-AV.
 (c) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co10-AV.

A escala de barra nos mapas elementares é de 25 µm. Os quadros brancos nas imagens MEV indicam a área de análise.

FIGURA 44. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADA COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co1-AM;

(b) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co5-AM.

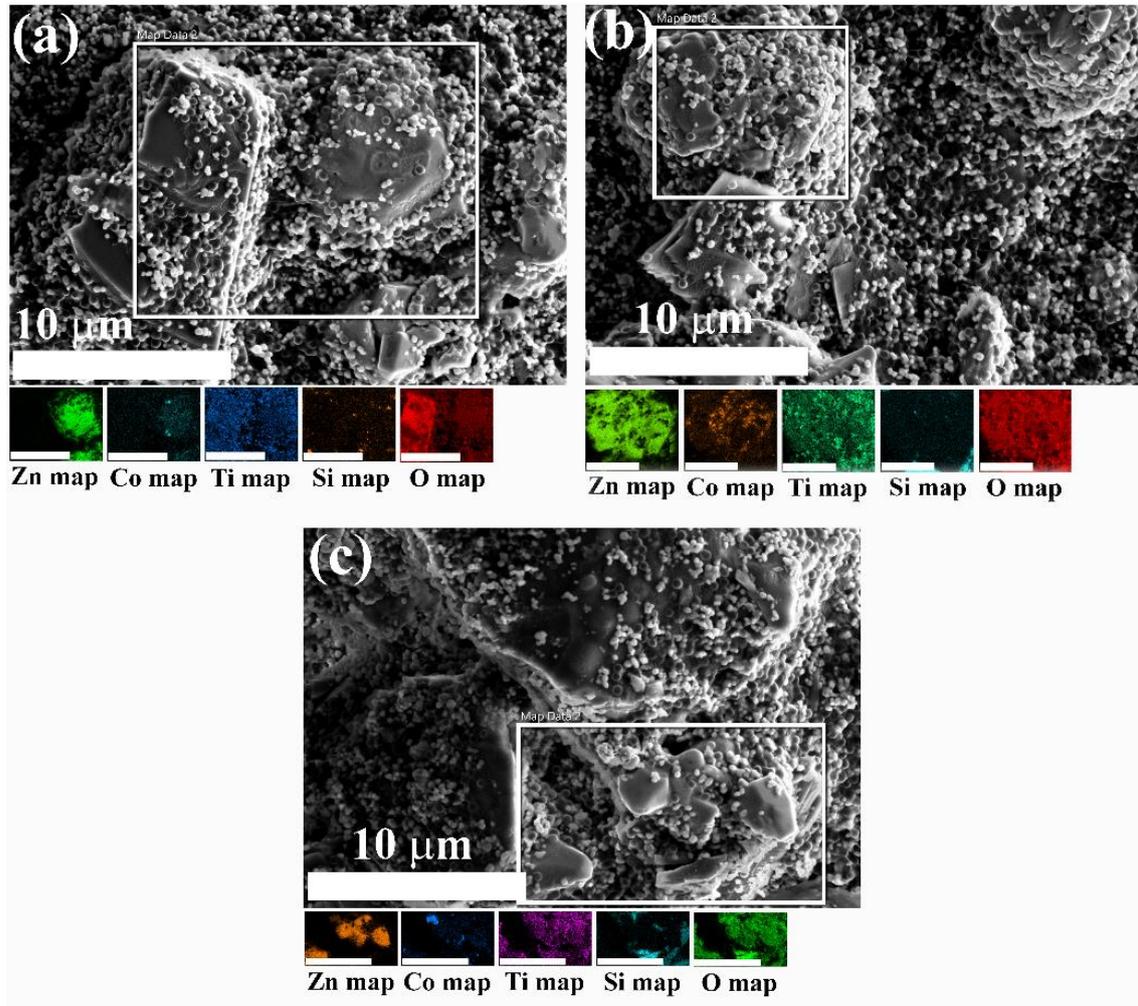
(c) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co10-AM.

A escala de barra nos mapas elementares é de 25 µm. Os quadros brancos nas imagens MEV indicam a área de análise.

A homogeneidade das partículas nas superfícies pintadas foi avaliada quanto a sua distribuição. É importante notar que, como observado anteriormente utilizando as imagens SEM-BSE, os pigmentos obtidos com a *Aloe vera* não são homogeneamente distribuídos nas superfícies (Figuras 43 e 45), independente da tinta utilizada para a sua dispersão. Por outro lado, os pigmentos obtidos com amido apresentam uma melhor distribuição das partículas (Figuras 44 e 46), atribuído a uma mistura mais favorável das partículas em tinta, contribuindo assim, para uma distribuição

uniforme na superfície, favorecendo a interação pigmento/tinta, mesmo não contendo aditivos na composição da tinta, como caracterizado por MEV-EDX para as superfícies curadas do binder-A (ver Figura 18).

FIGURA 45. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM *ALOE VERA*.



FONTE: A autora (2023).

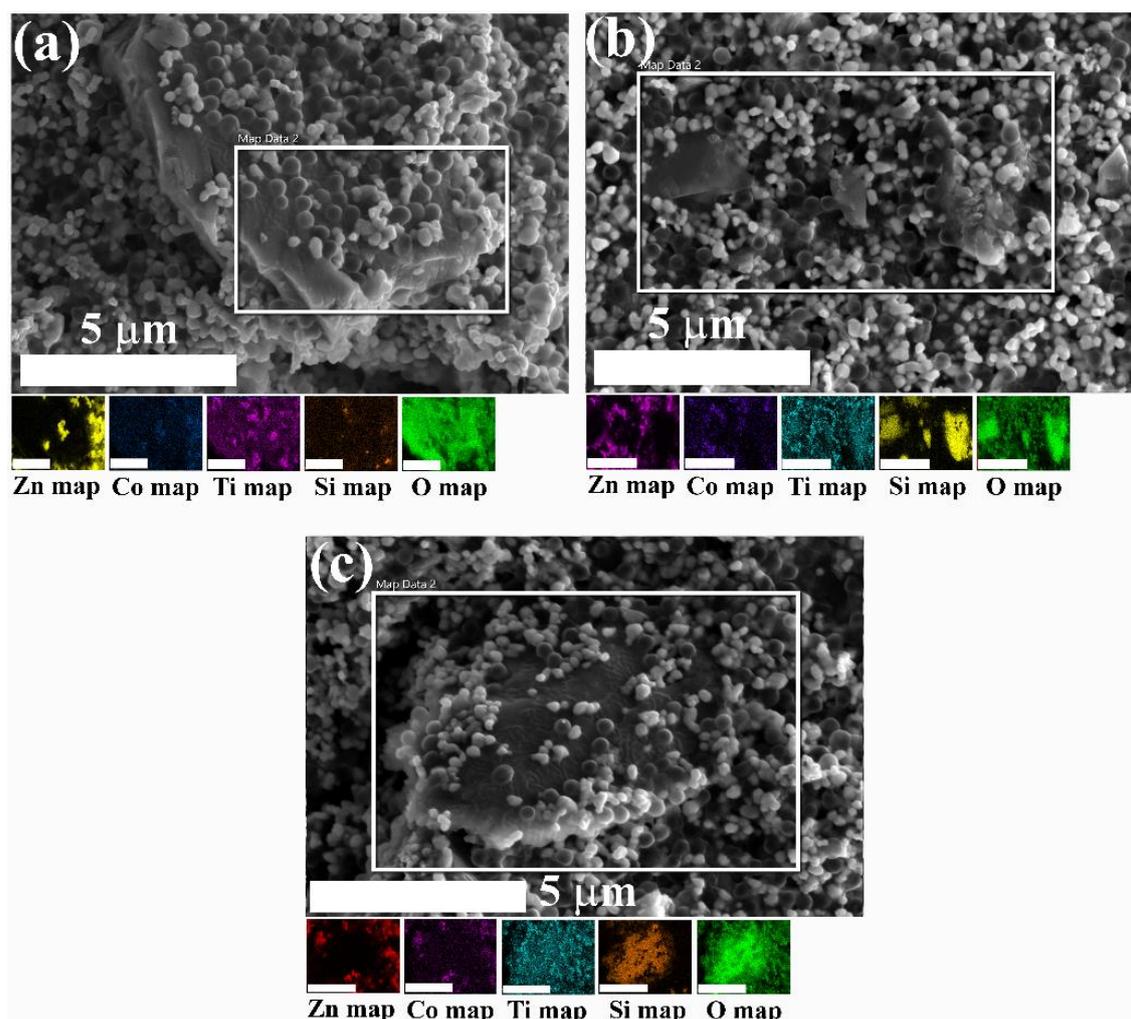
LEGENDA: (a) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co1-AV;

(b) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co5-AV.

(c) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co10-AV.

A escala de barra nos mapas elementares é de 25 µm. Os quadros brancos nas imagens MEV indicam a área de análise.

FIGURA 46. MAPEAMENTO ELEMENTAR A PARTIR DAS IMAGENS MEV DAS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM OS PIGMENTOS DE ZnO:Co VIA COMBUSTÃO COM AMIDO.



FONTE: A autora (2023).

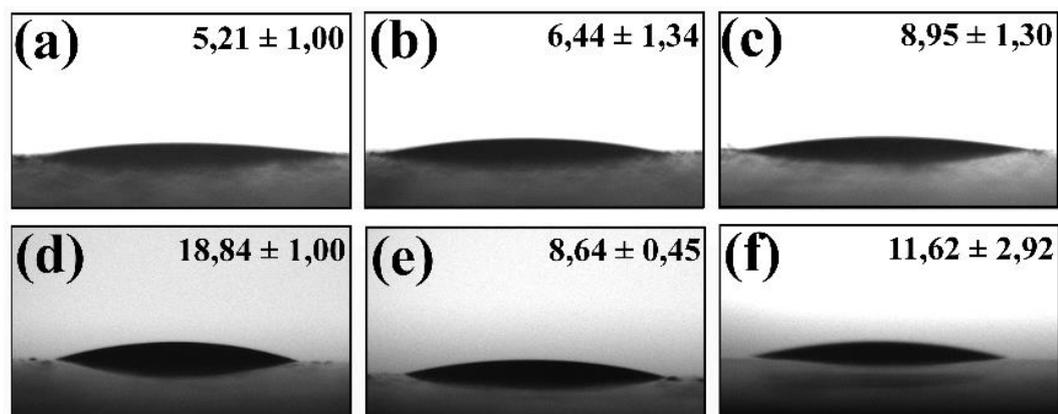
LEGENDA: (a) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co1-AM;
 (b) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co5-AM.
 (c) Mapeamento elementar EDX das superfícies contendo Co10-AM.
 A escala de barra nos mapas elementares é de 25 μm . Os quadros brancos nas imagens MEV indicam a área de análise.

5.8 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas do ângulo de contato (AC) foram feitas nos revestimentos carregados e não carregados com partículas de ZnO:Co, a fim de investigar as propriedades de molhabilidade das superfícies aplicadas frente ao vírus SARS-CoV-2. Como descrito na seção 4.7.2.1, o AC médio das superfícies contendo partículas de ZnO-AV e ZnO-AM no binder-A foi de $7,7^\circ \pm 1,4^\circ$ e $78,7^\circ \pm 1,7^\circ$, respectivamente. Como demonstrado na Figura 47, ao adicionar as partículas de ZnO:Co (*Aloe vera*) no binder-A as superfícies permaneceram com caráter hidrofílico. Para as superfícies

contendo ZnO:Co (amido), nota-se que houve uma mudança nas propriedades de molhabilidade das superfícies, apresentando um notável caráter hidrofílico com um $AC < 20^\circ$ em comparação com o revestimento ZnO-AM ($AC = 78^\circ$), esses resultados indicam que a dopagem com íons melhora a hidrofiliabilidade das superfícies, que depende da modificação da morfologia da superfície, variação do trabalho de adesão e energia livre da superfície (MIMOUNI et al., 2016).

FIGURA 47. IMAGENS CAPTURADAS DO ÂNGULO DE CONTATO DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS DE ZnO:Co EM BINDER-A.

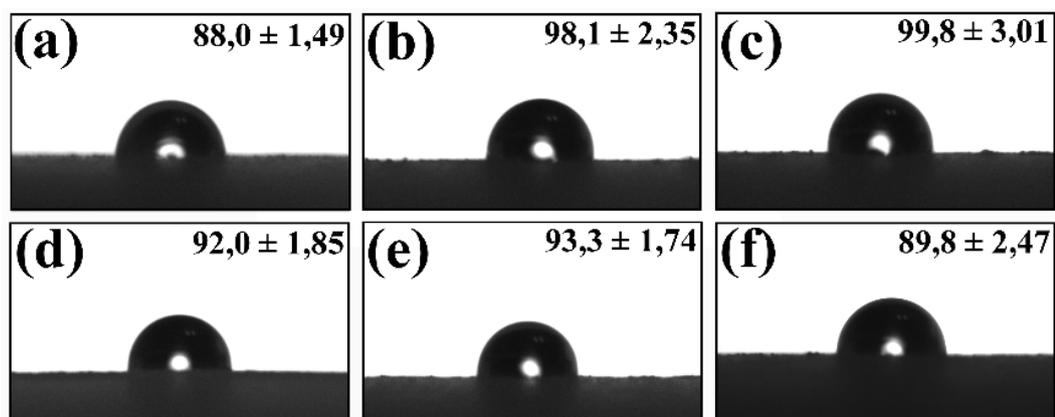


FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas de Co1-AV;
 (b) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas do Co5-AV;
 (c) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas do Co10-AV;
 (d) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas de Co1-AM;
 (e) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas do Co5-AM;
 (f) Imagem AC da superfície do binder-A contendo partículas do Co10-AM.

Para as superfícies revestidas com partículas de ZnO:Co em tinta-B (Figura 48), a adição de partículas, independente da rota sintética utilizada, tornaram a superfície dos revestimentos de caráter hidrofóbico. Como observado pelos resultados de MEV, essa mudança deve ter ocorrido devido as partículas sintetizadas estarem recobertas pelo filme formado, a partir do processo de secagem da tinta.

FIGURA 48. IMAGENS CAPTURADAS DO ÂNGULO DE CONTATO DAS SUPERFÍCIES DOS REVESTIMENTOS DE ZnO:Co EM BINDER-A.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas de Co1-AV; (b) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas do Co5-AV; (c) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas do Co10-AV; (d) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas de Co1-AM; (e) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas do Co5-AM; (f) Imagem AC da superfície da tinta-B contendo partículas do Co10-AM.

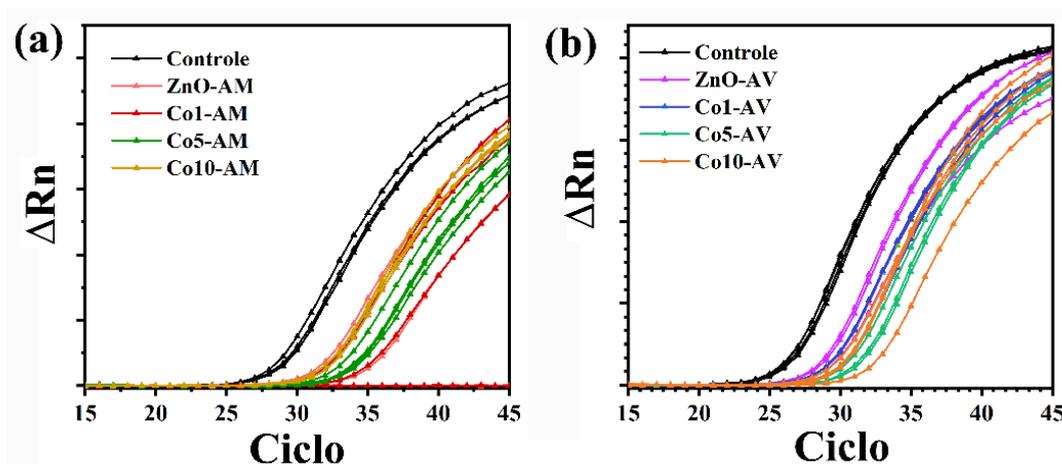
5.9 RESULTADOS DA INATIVAÇÃO DO VÍRUS SARS-CoV-2 OBTIDOS A PARTIR DA TÉCNICA RT-PCR

A fase de exposição virucida usando revestimentos de ZnO:Co foi avaliada de acordo com a ISO 22196:2011 adaptada (ISO 22196), e discutido no Capítulo 4. Como descrito em trabalhos anteriores (NAIR et al., 2011; SINGH et al., 2023; KHALID et al., 2021) a atividade antibacteriana dos ZnO dopados com íons Co têm sido relatadas como uma forma eficaz de aprimorar a atividade do ZnO não dopado. Assim, na presente Tese visou-se avaliar os pigmentos sintetizados frente ao vírus SARS-CoV-2, aplicados em tinta, no qual o objetivo foi avaliar se houve um aumento da atividade viral dos ZnO sintetizados contendo íons Co.

A carga viral foi avaliada para todas as superfícies obtidas, após dispersão em binder-A e tinta-B. Assim, após a exposição das superfícies contendo os novos pigmentos com as células infectadas com SARS-CoV-2, a carga viral remanescente foi detectada a partir da técnica RT-PCR. Os resultados obtidos por RT-PCR mostraram uma redução significativa após 24 horas de exposição das superfícies contendo binder-A e tinta-B, Figura 49 e 50, respectivamente. Para os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*, resultados mostraram que a carga viral do SARS-CoV-2 foi inativada em 85% em 24 h de exposição as superfícies contendo ZnO-AV no binder-A,

e com os pigmentos contendo cobalto, a carga viral foi reduzida proporcional a quantidade de íons Co em ZnO, com o maior percentual de redução da carga viral denotado para o pigmento Co10-AV em binder-A de 97,3% (Tabela 6). Porém, para as partículas obtidas via combustão com amido, a maior redução em binder-A encontrada foi para a superfície não dopada, contendo ZnO-AM, ou seja, a adição de íons Co não mostrou um aumento da propriedade antiviral do ZnO-AM frente ao SARS-CoV-2. Entretanto, as superfícies mostraram eficiência de redução frente ao vírus analisado, com redução da carga viral maior que 80% para todas as superfícies, classificando-os como superfícies antivirais. A baixa porcentagem de redução dos materiais contendo cobalto é esperado, uma vez que as partículas estão recobertas com a resina acrílica, não permitindo dessa forma o contato direto do vírus com a superfície dos pigmentos.

FIGURA 49. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DO CICLO qPCR PARA AS SUPERFÍCIES DO BINDER-A CARREGADAS COM PARTÍCULAS DE ZnO E ZnO:Co.



FONTE: A autora (2023).

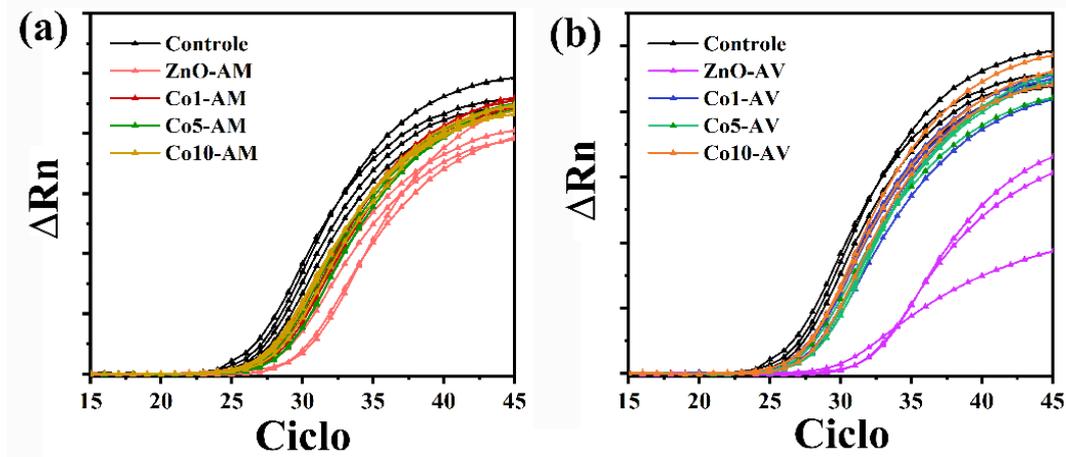
LEGENDA: (a) Curva de amplificadas das superfícies contendo os pigmentos obtidos via combustão com amido.

(b) Curva amplificadas das superfícies contendo os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*.

Para as superfícies obtidas com a tinta-B, como denotado no Cap. 4, os valores de infectividade diminuíram para as superfícies contendo partículas de ZnO-AV e ZnO-AM, mostrando uma redução da carga viral nas superfícies após 24 horas de exposição de 94,6% e 67,3% para ZnO-AV e ZnO-AM, respectivamente (Figura 50). Entretanto, os resultados indicam que as superfícies contendo os pigmentos de cobalto quando dispersos em tinta comercial branca (tinta-B), possui baixa atividade antiviral contra o vírus SARS-CoV-2, apresentando percentual de redução menor que 60%. Esse comportamento é devido à baixa hidrofiliabilidade das superfícies obtidas e o total recobrimento das partículas nos revestimentos de ZnO:Co. Segundo HOSSEINI et al. (2021a), os revestimentos antivirais devem ser obtidos de forma que o pigmento estudado

não seja encapsulado com a resina utilizada na sua dispersão, assim, a eficácia do agente ativo se elui no revestimento. Se o pigmento estiver encapsulado em uma matriz impermeável, os revestimentos não alcançam o efeito antiviral, no qual o patógeno é inativado pelo contato físico entre a parede do vírus e a superfície dos pigmentos.

FIGURA 50. GRÁFICOS DE AMPLIFICAÇÃO MOSTRANDO VALORES NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DO CICLO qPCR PARA AS SUPERFÍCIES DA TINTA-B CARREGADAS COM PARTÍCULAS DE ZnO E ZnO:Co.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: (a) Curva de amplificadas das superfícies contendo os pigmentos obtidos via combustão com amido.
(b) Curva amplificadas das superfícies contendo os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera*.

TABELA 6. RESULTADOS DA DIMINUIÇÃO DA CARGA VIRAL DAS AMOSTRAS E CONTROLES APÓS 24 H DE EXPOSIÇÃO, DETERMINADA POR RT-PCR.

Amostra	Ct	% Redução
Cobre	0	99,9
Polycarbonato	25	0
Binder-A	25,5	17,7
ZnO-AV (binder-A)	28	80,9
Co1-AV (binder-A)	28,5	86,2
Co5-AV (binder-A)	29,4	91,5
Co10-AV (binder-A)	29,5	97,3
ZnO-AM (binder-A)	35	98,7
Co1-AM (binder-A)	31	87,5
Co5-AM (binder-A)	33	97,0
Co10-AM (binder-A)	31,4	89,6
Tinta-B	26	44,9
ZnO-AV (Tinta-B)	30	94,6
Co1-AV (Tinta-B)	26	38,7
Co5-AV (Tinta-B)	26,4	53,1
Co10-AV (Tinta-B)	25,9	34,7
ZnO-AM (Tinta-B)	27	67,3
Co1-AM (Tinta-B)	26,3	50,7
Co5-AM (Tinta-B)	26,7	59,8
Co10-AM(Tinta-B)	26	40,6

FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: O Cobre foi utilizado como controle negativo nos experimentos antivirais, e o polycarbonato como controle positivo.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Com base em nos resultados obtidos, fica evidente que os polissacarídeos avaliados como combustíveis são eficientes na síntese de combustão em solução para produzir tanto ZnO quanto ZnO contendo íons cobalto. Além disso, as rotas de síntese relatadas para obtenção das partículas e sua dispersão em tinta são economicamente viáveis e adequadas para produção em larga escala. Dessa forma, o uso de combustíveis renováveis, como o amido e a *Aloe vera*, é uma medida importante para tornar a síntese de combustão em solução ainda mais sustentável e amigável ao meio ambiente.

Ao comparar ambas as rotas sintéticas, nota-se que ao utilizar o amido como combustível mostrou-se uma rota favorável na obtenção de óxidos monofásicos, sem a formação de uma segunda fase mesmo para o pigmento com a maior concentração de cobalto ($x = 10\%$). Assim, conclui-se que a escolha do combustível para a síntese de óxidos, é um fator importante na característica final dos materiais sintetizados, como a morfologia, tamanho de partícula, formação de óxidos monofásicos ou mistos, e aspecto cor.

Os óxidos obtidos via combustão com a *Aloe vera* demonstraram ser de baixo rendimento, difícil reprodutibilidade quando comparados com os óxidos obtidos via combustão com amido. Isso se deve ao fato da fonte utilizada para síntese, *Aloe vera*, ser constituída em mais de 90% de teor de água, assim, os carboidratos presentes na planta são inferiores ao necessário para complexar os íons presentes na síntese e assim, controlar a queima para a obtenção desses materiais, os pigmentos de ZnO e ZnO:Co.

Conclui-se a partir dos resultados de NEXAFS que o combustível utilizado na síntese de combustão é um fator importante na obtenção de pigmentos monofásicos, uma vez que os pigmentos obtidos via combustão com *Aloe vera* possui Co com oxidação mista, com o aumento do teor de íons Co inseridos na matriz de ZnO.

O ligante acrílico e a tinta branca comercial foram usados para avaliar a dispersão dos óxidos sintetizados, a fim de avaliar o seu emprego como pigmentos e então, avaliar sua eficiência como agente antiviral frente ao vírus SARS-CoV-2. A caracterização morfológica mostrou partículas uniformemente distribuídas na superfície da amostra revestida com partículas de ZnO-amido tanto em binder-A quanto tinta-B. Isso indica que partículas de ZnO obtidas usando amido possuem melhor interação com as tintas utilizadas para avaliar seu emprego como pigmento. O mesmo comportamento é denotado para as partículas ZnO:Co obtidas pela combustão do amido. Para os revestimentos acrílicos, ambas as tintas utilizadas a partir da dispersão das partículas de ZnO-AV exibiu agregação das partículas, no qual não foram completamente recobertas pela matriz

da resina acrílica, podendo estar relacionada com a sua alta atividade antiviral frente ao vírus SARS-CoV-2.

As partículas de ZnO dispersas em ambos os revestimentos acrílicos exibem atividade virucida de acordo com resultados RT-PCR avaliados num período de 24 h. Ao comparar os resultados obtidos de ZnO não dopados, o melhor resultado é da amostra ZnO-AM quando adicionado ao binder-A (prod. Amsterdam), e ZnO-AV disperso na tinta-B. Para as superfícies contendo os pigmentos ZnO:Co, o pigmento Co10-AV disperso em binder-A apresentou o melhor resultado.

Resultados de RT-PCR mostram que houve uma diminuição da atividade antiviral dos pigmentos contendo cobalto, no qual pode estar relacionada ao encapsulamento das partículas dos pigmentos. Assim, a partir dos resultados obtidos na presente tese, conclui-se que são necessários futuros estudos para desenvolver revestimentos na qual as partículas dos pigmentos fiquem expostas nas superfícies e assim ser efetivo como um pigmento antiviral, uma vez que, o contato vírus/superfície do sólido é necessária.

A tinta comercial branca (tinta-B) mostrou-se baixa atividade antiviral frente ao SARS-CoV-2, mesmo tendo em sua composição TiO_2 , no qual teve sua atividade aprimorada após a inserção dos pigmentos sintetizados.

Os óxidos sintetizados são ótimos candidatos quanto ao seu emprego como pigmentos inorgânicos, em destaque os pigmentos obtidos via combustão com amido, devido sua alta porosidade, reprodutibilidade, pureza dos pigmentos e ótima interação em resinas acrílicas.

Conclui-se que o método RT-PCR é uma técnica eficaz e pode ser explorada para determinar a presença de SARS-CoV-2 em superfícies tratadas, a fim de avaliar as propriedades antivirais de diferentes agentes antipatogênicos.

Por fim, é importante destacar que os revestimentos à base acrílica são amplamente utilizados em ambientes internos e externos, e seu potencial na dispersão dos pigmentos deve ser explorado para viabilizar a produção de revestimentos antivirais, limitando a propagação do vírus SARS-CoV-2 via rota por fômite. Esses materiais têm grande potencial na construção civil e na produção de tintas inteligentes. Portanto, é fundamental continuar investindo em pesquisas e desenvolvimento nessa área para atender às demandas do mercado e da sociedade, fornecendo soluções mais eficazes e sustentáveis para as necessidades atuais e futuras.

6.1 ARTIGOS PUBLICADOS

PRIMO, J.d.O.; HORSTH, D.F.L.; BALABA, N.; UMEK, P.; ANAISSI, F.J.; BITTENCOURT, C. Synthesis of Blue Gahnite ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Co, Nd}$): A Cost-Effective Method for Producing Solar-Reflective Pigments for Cool Coatings. *Materials*, 16(4), 1696, 2023.

HORSTH, D.F., PRIMO, J.d.O., BALABA, N., ANAISSI, F.J. AND BITTENCOURT, C. Color stability of blue aluminates obtained from recycling and applied as pigments. *RSC Sustainability*, 1(1), pp.159-166, 2023.

BALABA, N.; JAERGER, S.; HORSTH, D.F.L.; PRIMO, J.d.O.; CORREA, J.d.S.; BITTENCOURT, C.; ZANETTE, C.M.; ANAISSI, F.J. Polysaccharides as Green Fuels for the Synthesis of MgO: Characterization and Evaluation of Antimicrobial Activities. *Molecules*, 28(1), 142, 2023.

BALABA, N.; HORSTH, D.F.L.; CORREA, J.D.S.; PRIMO, J.d.O.; JAERGER, S.; ALVES, H.J.; BITTENCOURT, C.; ANAISSI, F.J. Eco-Friendly Polysaccharide-Based Synthesis of Nanostructured MgO: Application in the Removal of Cu^{2+} in Wastewater. *Materials*, 16(2), 693, 2023.

PRIMO, J.d.O.; CORREA, J.d.S.; HORSTH, D.F.L.; DAS, A.; ZAJĄC, M.; UMEK, P.; WATTIEZ, R.; ANAISSI, F.J.; ONDERWATER, R.C.A.; BITTENCOURT, C. Antiviral Properties against SARS-CoV-2 of Nanostructured ZnO Obtained by Green Combustion Synthesis and Coated in Waterborne Acrylic Coatings. *Nanomaterials*, 12(23), 4345, 2022.

HORSTH, D.F.L.; PRIMO, J.d.O.; BALABA, N.; CORREA, J.S.; ZANETTE, C.M.; SILVA, D.K.; BITTENCOURT, C.; ANAISSI, F.J. Synthesis and Characterization of Boehmite Particles Obtained from Recycling: Water Disinfection Application. *Nanomaterials*, 12(16), 2771, 2022.

PRIMO, J. O.; HORSTH, D.F.; CORREA, J. S.; DAS, A.; BITTENCOURT, C.; UMEK, P.; BUZANICH, A. G.; RADTKE, M., YUSENKO, K. V.; ZANETTE, C.; ANAISSI, F. J. Synthesis and Characterization of Ag/ZnO Nanoparticles for Bacteria Disinfection in Water. *Nanomaterials*, 12(10), 1764, 2022.

CORREA, J.S.; PRIMO, J.O.; BITTENCOURT, C.; HORSTH, D.F.H.; RADOVANOVIC, E.; SILVEIRA, A. T.; TOMA, H. E.; ZANETTE, C. M.; ANAISSI, F. J. Experimental data for green synthesis of Zn-abietate complex from natural resin. *Data in Brief*, (40) 107776, 2022.

CORREA, J.S.; PRIMO, J.O.; BITTENCOURT, C.; HORSTH, D.F.H.; RADOVANOVIC, E.; SILVEIRA, A.T.; TOMA, H.E.; ZANETTE, C.M.; ANAISSI, F. J. Ecofriendly synthesis of Zn-abietate complex derived from *Pinus elliottii* resin and its application as an antibacterial pigment against *S. aureus* and *E. coli*. *Dyes and Pigments*, (197) 109946, 2022.

PRIMO, J. O.; TRENTINI, J. D.; PERON, D. C.; JAEGER, S.; ANAISSI, F. J. Porous zincite prepared by the calcination of colloidal starch applied in the removal of dyes and its use as a hybrid pigment. *Particulate Science and Technology*, 1-10, 2021.

HORSTH, D. F. L.; PRIMO, J. O.; DALPASQUALE, M.; BITTENCOURT, C.; ANAISSI, F. J. Colored aluminates pigments obtained from metallic aluminum waste, an opportunity in the circular economy—*Cleaner Engineering and Technology*, v. 5, p. 1-13, 100313, 2021.

PRIMO, J.O.; BITTENCOURT, C., ACOSTA, S.; SIERRA-CASTILLO, A.; COLOMER, J.-F.; JAERGER, S.; TEIXEIRA, V.C.; ANAISSI, F.J. Synthesis of zinc oxide nanoparticles by eco-friendly routes: adsorbent for copper removal from wastewater. *Frontiers in Chemistry*, 8, art. no. 571790, 2020.

ANAISSI, F. J.; HORSTH, D. F. L.; DALASTRA, J.; PRIMO, J. O.; BORTH, K. W.; ROCHA, M. L. M.; BALABA, N. Design, Synthesis, and Application of Colored Cobalt Pigments (Pink, Blue, Green). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, n. 11, pp. 2265-2273, 2020.

PRIMO, J. O.; BORTH, K. W.; PERON, D. C.; TEIXEIRA, V. C.; GALANTE, D.; BITTENCOURT, C.; ANAISSI, F. J. Synthesis of Green Cool Pigments (Co_xZn_{1-x}O) for application in NIR radiation reflectance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 780, p. 17-24, 2019.

CORREA, J. S.; PRIMO, J. O.; SANTOS, R. R.; ANAISSI, F. J. Resina poliéster modificada com Colofônia e emulsionada por inversão de fase. *Revista Processos Químicos*, v.12, p.149 - 153, 2018.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, B.H.; SHAH, M.; HASHMI, S.S.; NAZIR, M.; NAZ, S.; AHMAD, W.; KHAN, I.U.; HANO, C. Green bio-assisted synthesis, characterization and biological evaluation of biocompatible ZnO NPs synthesized from different tissues of milk thistle (*Silybum marianum*). **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, p. 1171, 2019.
- AGBO, C.; JAKPA, W.; SARKODIE, B.; BOAKYE, A.; FU, S. A Review on the Mechanism of Pigment Dispersion. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 874–889, 2018.
- AMARAL, Delton. **Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto Y'Ba IND. 2''Cu IND. 3''O IND. 7'-δ através do Método Pechini**. 2007. 85 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, 2007.
- ALCÁZAR-ALAY, S.C.; MEIRELES, M.A.A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, p. 215-236, 2015.
- ALENEZI, M. R.; ALZANKI, T. H.; ALMESHAL, A. M.; ALSHAMMARI, A. S.; BELIATIS, M. J.; HENLEY, S. J.; SILVA, S. R. P. M. Hierarchically designed ZnO nanostructure based high performance gas sensors. **RSC Advances**, v. 4, n. 90, p. 49521–49528, 2014.
- AL-GAASHANI, R.; RADIMAN, S.; DAUD, A. R.; TABET, N.; AL-DOURI, Y. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2283–2292, 2013.
- ALIOTTA, C.; LIOTTA, L. F.; LA PAROLA, V.; MARTORANA, A.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R.; DEGANELLO, F. Ceria-based electrolytes prepared by solution combustion synthesis: The role of fuel on the materials properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 14–22, 2016.
- ALVARADO, D. R.; ARGYROPOULOS, D. S.; SCHOLLE, F.; PEDDINTI, B. S. T.; GHILADI, R. A. A facile strategy for photoactive nanocellulose-based antimicrobial materials. **Green Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 3424–3435, 2019.
- ARGOLO, M.I.S.; SILVA, L.S.; SIQUEIRA, J.M. DA S. MIRANDA, F.; MEDEIROS, M.E.; GARRIDO, F.M.S. Structural and optical properties of Ni/NiO composites synthesized by eco-friendly self-propagation synthesis (SHS): Effects of NH₄OH addition. **Ceramics International**, v. 45, p. 21640-21646, 2019.
- ATTIA, G. H.; MOEMEN, Y. S.; YOUNS, M.; et al. 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**, v. 203, p. 111724, 2021.
- BAI, J.; MENG, F.; WEI, C.; ZHAO, Y.; TAN, H., LIU, J. Solution combustion synthesis and characteristics of nanoscale MgO powders. **Ceramics-Silikaty**, v. 55, n; 1, p. 20-25, 2011a.
- BAI, J.; WEI, C.; MENG, F.; et al. Fabrication of porous Al₂O₃–MgAl₂O₄ ceramics using combustion-synthesized powders containing in situ produced pre-forming agents. **Materials Letters**, v. 65, n. 11, p. 1559–1561, 2011b.

- BALA, N.; SAHA, S.; CHAKRABORTY, M.; MAITI, M.; DAS, S.; BASU, R.; NANDY, P. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Hibiscus subdariffa* leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. *RSC Advances*, v. 5, n. 7, p. 4993-5003, 2015.
- BASAVEGOWDA, N.; BAEK, K. H. Multimetallic Nanoparticles as Alternative Antimicrobial Agents: Challenges and Perspectives. *Molecules*, v. 26, n. 4, p. 912, 2021.
- BASU, S.; KABI, P.; CHAUDHURI, S.; SAHA, A. Insights on drying and precipitation dynamics of respiratory droplets from the perspective of COVID-19. *Physics of Fluids*, v. 32, n. 12, p. 123317, 2020.
- BAYAT, S.; SOBHANI, A.; SALAVATI-NIASARI, M. Simple sol–gel green auto combustion synthesis by using carbohydrate sugars as a novel reducing agent, characterization, photocatalytic behavior and slow-burning property of Ni₂SiO₄ nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, p. 16981-16991, 2017.
- BENHEBAL, H.; CHAIB, M.; SALMON, T.; et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process. *Alexandria Engineering Journal*, v. 52, n. 3, p. 517–523, 2013.
- BHARDWAJ, R.; CHAE, K. H.; GOYAL, N. Electronic structural study of defect-induced magnetism in Co doped ZnO nanostructure. *Vacuum*, v. 178, p. 109446, 2020.
- BIESINGER, M. C.; PAYNE, B. P.; GROSVENOR, A. P.; et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 7, p. 2717 – 2730, 2011.
- BIGLARI, Z.; ALAMOLHODA, S.; MASOUDPANAH, S.M. Salt-assisted solution combustion synthesis of Ni and Ni/NiO powders. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 32, p. 3321-3327, 2019.
- BIROL, H.; RENATO RAMBO, C.; GUIOTOKU, M.; HOTZA, D. Preparation of ceramic nanoparticles via cellulose-assisted glycine nitrate process: a review. *RSC Adv.*, v. 3, n. 9, p. 2873–2884, 2013.
- BOZZI, A.; PERRIN, C.; AUSTIN, S.; ARCE VERA, F. Quality and authenticity of commercial aloe vera gel powders. *Food Chemistry*, v. 103, n. 1, p. 22–30, 2007.
- BOUCHARD, M.; GAMBARDELLA, A. Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, n. 11, p. 1477-1485, 2010.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, New York, 1990, 908 pp.
- CAGNO, V.; MEDAGLIA, C.; CERNY, A.; CERNY, T.; ZWYGART, A.C.-A.; CERNY, E.; TAPPAREL, C. Methylene Blue has a potent antiviral activity against SARS-CoV-2 and H1N1 influenza virus in the absence of UV-activation in vitro. *Scientific reports*, v. 11, n. 1, p. 14295, 2021.

CAO, L.; WANG, L.; XU, L.; SHEN, Y.; XIE, M.; HAO, H. Controllable growth of Cu–Bi co-doped ZnO nanospheres on cotton fabrics and a study on their photocatalytic performance in visible light. **RSC advances**, v. 11, n. 47, p. 29416-29425, 2021.

CARP, O.; ALINATIRSOAGA; JURCA, B.; et al. Biopolymer starch mediated synthetic route of multi-spheres and donut ZnO structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 285–293, 2015.

CARVALHO, A. M. G.; ARAÚJO, D. H. C.; CANOVA, H. F.; et al. X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 23, n. 6, p. 1501–1506, 2016.

CIESIELSKI, W.; TOMASIK, P. Complexes of amylose and amylopectins with multivalent metal salts. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, n. 12, p. 2039-2051, 2004.

CHANG, X. L.; WANG, C.; FENG, Y.; LIU, Z. Effects of heat treatments on the stabilities of polysaccharides substances and barbaloin in gel juice from Aloe vera Miller. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 2, p. 245–251, 2006.

CHATTERJEE, S.; MURALLIDHARAN, J.S.; AGRAWAL, A.; BHARDWAJ, R. Designing antiviral surfaces to suppress the spread of COVID-19. **Physics of Fluids**, v. 33, n. 5, p. 052101, 2021.

CHATTERJEE, S.; MURALLIDHARAN, J.S.; AGRAWAL, A.; BHARDWAJ, R. A review on coronavirus survival on impermeable and porous surfaces. **Sādhanā**, v. 47, n. 1, p. 5, 2022.

CHEN, M.; WANG, X.; YU, Y. H.; et al. X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 158, n. 1-2, p. 134 – 140, 2000.

CHEN, M.C.; KOH, P.W.; PONNUSAMY, V.K.; LEE, S.L. Titanium dioxide and other nanomaterials based antimicrobial additives in functional paints and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 163, p. 106660, 2022.

CHOI, S.; CHUNG, M. H. A review on the relationship between aloe vera components and their biologic effects. **Seminars in Integrative Medicine**, v. 1, n. 1, p. 53 – 62, 2003.

CHOI, Y. S.; KANG, J. W.; HWANG, D. K.; PARK, S. J. Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes, **IEEE Transactions on Electron Devices**, vol. 57, no. 1, pp. 26-41, 2010, doi: 10.1109/TED.2009.2033769.

COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. Basic Properties and Applications of ZnO. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**. p.1–20, 2006. Elsevier.

CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; IBÁÑEZ, J.; et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n.16, p. 165202, 2007.

DAMIANI, Larissa Rodrigues. **Filmes de óxido de zinco e nitreto de zinco depositados por magnetron sputtering com diferentes pressões de argônio, oxigênio e nitrogênio**. 2015. Tese

(Doutorado em Microeletrônica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. doi:10.11606/T.3.2016.tde-13072016-142431.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DAREZERESHKI, E.; ALIZADEH, M.; BAKHTIARI, F.; SCHAFFIE, M.; RANJBAR, M. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions. **Applied Clay Science**, v. 54, n. 1, p. 107–111, 2011.

DARROUDI, M.; SABOURI, Z.; KAZEMI OSKUEE, R.; et al. Sol-gel synthesis, characterization, and neurotoxicity effect of zinc oxide nanoparticles using gum tragacanth. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9195–9199, 2013.

DAS, J.; PRADHAN, S. K.; SAHU, D. R.; MISHRA, D.K.; SARANGI, S. N.; NAYAK, B. B.; VERMA, S.; ROUL, B. K.; Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 10, p. 2492 – 2497, 2010.

DASTGEER, G.; AFZAL, A.M.; JAFFERY, S.H.A.; IMRAN, M.; ASSIRI, M.A.; NISAR, S. Gate modulation of the spin current in graphene/WSe₂ van der Waals heterostructure at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 919, p. 165815, 2022.

DEGANELLO, F.; LIOTTA, L. F.; MARCÌ, G.; FABBRI, E.; TRAVERSA, E. Strontium and iron-doped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 1, p. 8, 2013.

DEGANELLO, F.; MARCÌ, G.; DEGANELLO, G. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 3, p. 439–450, 2009.

DEGANELLO, F.; TYAGI, A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 64, n. 2, p. 23–61, 2018.

DEMISSE, W.; XU, J.; RICE, L.; TYAGI, P. Review of internal and external surface finishing technologies for additively manufactured metallic alloys components and new frontiers. **Progress in Additive Manufacturing**, 1-21, 2023.

DJURIŠIĆ, A. B.; CHEN, X. Y.; LEUNG, Y. H. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials. **Recent patents on nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 124-134, 2012.

DONG, C.L.; PERSSON, C.; VAYSSIERES, L.; AUGUSTSSON, A.; SCHMITT, T.; MATTESINI, M.; AHUJA, R.; CHANG, C.L.; GUO, J.-H. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation. **Physical Review B**, v. 70, n. 19, p. 195325, 2004.

DOS SANTOS GARRIDO, F. M.; ARGOLO, M. I. S.; MEDEIROS, M. E.; SIQUEIRA, J. M. Starch as a Sustainable Fuel for Solution Combustion Synthesis: Nanomaterials for Energy and Environmental Applications. **Current Nanoscience**, v. 17, n. 4, p. 505–524, 2021.

DUAN, X.; PAN, M.; YU, F.; YUAN, D. Synthesis, structure and optical properties of CoAl₂O₄ spinel nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. 1079-1083, 2011.

EIVAZZADEH-KEIHAN, R.; ZARE-BAKHEIR, E.; ALIABADI, H.A.M.; GORAB, M.G.; GHAFURI, H.; MALEKI, A.; MADANCHI, H.; MAHDAVI, M. A novel, bioactive and antibacterial scaffold based on functionalized graphene oxide with lignin, silk fibroin and ZnO nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 8770, 2022.

EL-DIASTY, E. M.; AHMED, M. A.; OKASHA, N. A. G. W. A.; MANSOUR, S. F.; EL-DEK, S. I.; EL-KHALEK, H. M. A.; YOUSSEF, M. H. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against dermatophytic lesions of cattle. **Rom J Biophys**, v. 23, n. 3, p. 191-202, 2013.

ELLMER, K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives. **Handbook of Transparent Conductors**. p.193–263, 2011. Boston, MA: Springer US.

ENNACERI, H.; WANG, L.; ERFURT, D.; RIEDEL, W.; MANGALGIRI, G.; KHALDOUN, A.; EL KENZ, A.; BENYOUSSEF, A.; ENNAOUI, A. Water-resistant surfaces using zinc oxide structured nanorod arrays with switchable wetting property. **Surface and Coatings Technology**, v. 299, p. 169-176, 2016.

FATHI, H.; MASOUDPANAH, S. M.; ALAMOLHODA, S.; PARNIANFAR, H. Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe₃O₄ powders. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7448–7453, 2017.

FOO, K. L.; HASHIM, U.; MUHAMMAD, K.; VOON, C. H. Sol–gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 429, 2014.

FRENZEL, H.; LAJN, A.; VON WENCKSTERN, H.; et al. Recent Progress on ZnO-Based Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors and Their Application in Transparent Integrated Circuits. **Advanced Materials**, v. 22, n. 47, p. 5332–5349, 2010.

FRIEDRICH, F.; SIEBER, I.; NICKEL, N.H. The influence of structural disorder on the phonon modes in zinc oxide. **Superlattices and Microstructures**, v. 42, n. 1-6, p. 52 – 24, 2007.

FU, Y. Q., LUO, J. K., DU, X. Y., FLEWITT, A. J., LI, Y., MARKX, G. H., WALTON, A. J.; MILNE, W. I. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606–619, 2010.

GARRIDO, F.M.S.; ARGOLO, M.I.S.; MEDEIROS, M.E.; SIQUEIRA, J.M. Starch as a sustainable fuel for solution combustion synthesis: nanomaterials for energy and environmental applications. **Current Nanoscience**, v. 17, n. 4, p. 505-524, 2021.

GAUDON, M.; TOULEMONDE, O.; DEMOURGUES, A. Green coloration of Co-doped ZnO explained from structural refinement and bond considerations. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 26, p. 10996-11002, 2007.

GAUR, J.; VIKRANT, K.; KIM, K.-H.; et al. Photocatalytic degradation of Congo red dye using zinc oxide nanoparticles prepared using Carica papaya leaf extract. **Materials Today Sustainability**, v. 22, p. 100339, 2023.

- GAUTAM, S.; THAKUR, P.; BAZYLEWSKI, P.; et al. Spectroscopic study of Zn_{1-x}Co_xO thin films showing intrinsic ferromagnetism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, n. 1, p. 130–134, 2013.
- GAUTAM, S.; THAKUR, P.; CHAE, K. H. Electronic of Co-doped ZnO thin films by X-ray Absorption and Emission Spectroscopy. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 55, n. 1, p. 167-172, 2009.
- GEOFFREY A. OZIN; ANDRÉ C. ARSENAULT; LUDOVICO CADEMARTIRI.
Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials. 2nd Edition ed. Royal Society of Chemistry, 2015.
- GHAFFARI, H.; TAVAKOLI, A.; MORADI, A.; TABARRAEI, A.; BOKHARAEI-SALIM, F.; ZAHMATKESHAN, M.; FARAHMAND, M.; JAVANMARD, D.; KIANI, S.J.; ESGHAEI, M.; et al. Inhibition of H1N1 influenza virus infection by zinc oxide nanoparticles: another emerging application of nanomedicine. **Journal of biomedical science**, v. 26, n. 1, p. 1-10, 2019.
- GHORBANI, H.; MEHR, F.; PAZOKI, H.; RAHMANI, B. Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1219–1221, 2015.
- GHOSE, R.; HWANG, H. T.; VARMA, A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 147–154, 2013.
- GILABERT, J.; PALACIOS, M. D.; SANZ, V.; MESTRE, S. Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)₂O₄ pigments. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 5, p. 215–225, 2017.
- GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L.; IMBERT, F. E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 117–131, 2013.
- GREATOREX, J.S.; DIGARD, P.; CURRAN, M.D.; MOYNIHAN, R.; WENSLEY, H.; WREGHITT, T.; VARSANI, H.; GARCIA, F.; ENSTONE, J.; NGUYEN-VAN-TAM, J.S. Survival of influenza A (H1N1) on materials found in households: implications for infection control. **PloS one**, v. 6, n. 11, p. e27932, 2011.
- GUDKOV, S.V.; BURMISTROV, D.E.; SEROV, D.A.; REBEZOV, M.B.; SEMENOVA, A.A.; LISITSYN, A.B. A mini review of antibacterial properties of ZnO nanoparticles. **Frontiers in Physics**, v. 9, p. 641481, 2021.
- GUGLIERI, C.; CÉSPEDES, E.; ESPINOSA, A.; LAGUNA-MARCO, M.Á.; CARMONA, N.; TAKEDA, Y.; OKANE, T.; NAKAMURA, T.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, M.; GARCÍA, M.Á.; et al. Evidence of oxygen ferromagnetism in ZnO based materials. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 14, p. 2094-2100, 2014.
- HADKE, S.; KALIMILA, M. T.; RATHKANTHIWAR, S.; et al. Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14949–14957, 2015.

HAJKOVA, P.; SPATENKA, P.; HORSKY, J.; HORSKA, I.; KOLOUCH, A. Photocatalytic effect of TiO₂ films on viruses and bacteria. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. S1, p. S397-S401, 2007.

HALDER, S.; YADAV, K. K.; SARKAR, R.; et al. Alteration of Zeta potential and membrane permeability in bacteria: a study with cationic agents. **SpringerPlus**, v. 4, n. 1, p. 672, 2015.

HASTIR, A.; KOHLI, N.; SINGH, R. C. Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb, Dy and Er) doped ZnO sensor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 105, p. 23 – 34, 2017.

HE, Q.; LU, J.; LIU, N.; LU, W.; LI, Y.; SHANG, C.; LI, X.; HU, L.; JIANG, G. Antiviral properties of silver nanoparticles against SARS-CoV-2: effects of surface coating and particle size. **Nanomaterials**, v. 12, n. 6, p. 990, 2022.

HEDAYATI, H. R.; SABBAGH ALVANI, A. A.; SAMEIE, H.; SALIMI, R.; MOOSAKHANI, S.; TABATABAEE, F.; ZARANDI, A. A. Synthesis and characterization of Co_{1-x}Zn_xCr_{2-y}Al_yO₄ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 588 – 595, 2015.

HEIBA, Z. K.; ARDA, L. XRD, XPS, optical, and Raman investigations of structural changes of nano Co-doped ZnO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1020, p. 167 – 171, 2012.

HOSSEINI, M.; BEHZADINASAB, S.; BENMAMOUN, Z.; DUCKER, W. A. The viability of SARS-CoV-2 on solid surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 55, p. 101481, 2021.

HOSSEINI, M.; BEHZADINASAB, S.; CHIN, A.W.H.; POON, L.L.M.; DUCKER, W.A. Reduction of infectivity of SARS-CoV-2 by zinc oxide coatings. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 7, n. 11, p. 5022-5027, 2021a.

HOSSEINI, M.; CHIN, A.W.H.; BEHZADINASAB, S.; POON, L.L.M.; DUCKER, W.A. Cupric oxide coating that rapidly reduces infection by SARS-CoV-2 via solids. **ACS applied materials & interfaces**, v. 13, n. 5, p. 5919-5928, 2021b.

HUANG, J.; YIN, Z.; ZHENG, Q. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 3861, 2011.

HUNG, S.. In-situ X-ray techniques for non-noble electrocatalysts. **Pure and Applied Chemistry**, v. 92, n. 5, p. 733-749, 2020.

HUSZLA, K.; WYSOKOWSKI, M.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A., STASZAK, M.; JANCZAREK, M.; JESIONOWSKI, T.; WYRWAS, B. UV-light photocatalytic degradation of non-ionic surfactants using ZnO nanoparticles. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, p. 173–188, 2022.

HWANG, C. C.; TSAI, J. S.; HUANG, T. H. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates—investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2-3, p. 330-336, 2005.

IKRAM, M.; SHAHID, H.; HAIDER, J.; et al. Nb/Starch-Doped ZnO Nanostructures for Polluted Water Treatment and Antimicrobial Applications: Molecular Docking Analysis. **ACS Omega**, v. 7, n. 43, p. 39347–39361, 2022.

IQBAL, G.; FAISAL, S.; KHAN, S.; SHAMS, D. F.; NADHMAN, A. Photo-inactivation and efflux pump inhibition of methicillin resistant *Staphylococcus aureus* using thiolated cobalt doped ZnO nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 192, p. 141–146, 2019.

ISMAIL, A. A.; EL-MIDANY, A.; ABDEL-AAL, E. A.; EL-SHALL, H. Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. **Material Letters**, v. 59, p. 1924–1928, 2005.

ISO 22196-2011: Measurement of Antibacterial Activity on Plastics and Other Non-Porous Surfaces. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2011.

IVANOVA, E. P.; TRUONG, V. K.; WANG, J. Y.; et al. Impact of Nanoscale Roughness of Titanium Thin Film Surfaces on Bacterial Retention. **Langmuir**, v. 26, n. 3, p. 1973–1982, 2010.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71–79, 1981.

JALES, Silvana Teresa Lacerda. **Desenvolvimento tecnológico e caracterização de hidrogel contendo *Aloe vera* (L).** **Burman f.** 2018. 88f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos) - Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

JAMISON, D. A.; ANAND NARAYANAN, S.; TROVÃO, N. S.; et al. A comprehensive SARS-CoV-2 and COVID-19 review, Part 1: Intracellular overdrive for SARS-CoV-2 infection. **European Journal of Human Genetics**, v. 30, n. 8, p. 889–898, 2022.

JONES, F., TRAN, H., LINDBERG, D., ZHAO, L., HUPA, M. Thermal stability of zinc compounds. **Energy & fuels**, v. 27, n. 10, p. 5663–5669, 2013.

JOTHILAKSHMI, R.; RAMAKRISHNAN, V.; THANGAVEL, R.; et al. Micro-Raman scattering spectroscopy study of Li-doped and undoped ZnO needle crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 5, p. 55 – 561, 2009.

JUNG, C. H.; JALOTA, S.; BHADURI, S. B. Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere. **Materials Letters**, v. 59, n. 19-20, p. 2426–2432, 2005.

KANG, L.; DENG, J.; LIU, T.; CUI, M.; ZHANG, X.; LI, P.; LI, Y.; LIU, X.; LIANG, W. One-step solution combustion synthesis of cobalt nickel oxides/C/Ni/CNTs nanocomposites as electrochemical capacitors electrode materials. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 126–135, 2015.

KALYANI, P. A new solution combustion route to synthesize LiCoO₂ and LiMn₂O₄. **Journal of Power Sources**, v. 111, n. 2, p. 232–238, 2002.

KARIMIYAN, A.; NAJAFZADEH, H.; GHORBANPOUR, M.; HEKMATI-MOGHADDAM, S. H. Antifungal Effect of Magnesium Oxide, Zinc Oxide, Silicon Oxide and Copper Oxide Nanoparticles Against *Candida albicans*. **Zahedan Journal of Research in Medical Sciences**, v. 17, n. 10, 2015.

KASEMETS, K.; IVASK, A.; DUBOURGUIER, H.-C.; KAHRU, A. Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO₂ to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Toxicology in Vitro**, v. 23, n. 6, p. 1116–1122, 2009.

KAVYASHREE, D.; SHILPA, C. J.; NAGABHUSHANA, H.; et al. ZnO superstructures as an antifungal for effective control of *Malassezia furfur*, dermatologically prevalent yeast: Prepared by aloe vera assisted combustion method. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 6, p. 1066 – 1080, 2015.

KEYAERTS, E.; VIJGEN, L.; MAES, P.; DUSON, G.; NEYTS, J.; VAN RANST, M. Viral load quantitation of SARS-coronavirus RNA using a one-step real-time RT-PCR. **International journal of infectious diseases**, v. 10, n. 1, p. 32-37, 2006.

KHALID, A.; AHMAD, P.; ALHARTHI, A.I.; MUHAMMAD, S.; KHANDAKER, M.U.; FARUQUE, M.R.I.; KHAN, A.; DIN, I.U.; ALOTAIBI, M.A.; ALZIMAMI, K.; ALFURAIH, A.A.; BRADLEY, D.A. Enhanced optical and antibacterial activity of hydrothermally synthesized cobalt-doped zinc oxide cylindrical microcrystals. **Materials**, v. 14, n. 12, p. 3223, 2021.

KHORSAND ZAK, A.; ABD. MAJID, W. H.; MAHMOUDIAN, M. R.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p. 618 – 624, 2013.

KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. **Materials Letters**, v. 6, n. 11–12, p. 427–432, 1988.

KLEIN, S.; MÜLLER, T.G.; KHALID, D.; SONNTAG-BUCK, V.; HEUSER, A.-M.; GLASS, B.; MEURER, M.; MORALES, I.; SCHILLAK, A.; FREISTAEDTER, A.; et al. SARS-CoV-2 RNA extraction using magnetic beads for rapid large-scale testing by RT-qPCR and RT-LAMP. **Viruses**, v. 12, n. 8, p. 863, 2020.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.

KRÓL, A.; POMASTOWSKI, P.; RAFIŃSKA, K.; RAILEAN-PLUGARU, V.; BUSZEWSKI, B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 37 – 52, 2017.

KUCHEYEV, S.O.; BIENER, J.; WANG, Y.M.; BAUMANN, T.F.; WU, K.J.; VAN BUUREN, T.; HAMZA, A.V.; SATCHER, J.H.; ELAM, J.W.; PELLIN, M.J. Atomic Layer Deposition of ZnO on Ultralow-Density Nanoporous Silica Aerogel Monoliths. **Applied physics letters**, v. 86, n. 8, 2005.

KUMAR, R. S.; DANANJAYA, S. H. S.; DE ZOYSA, M.; YANG, M. Enhanced antifungal activity of Ni-doped ZnO nanostructures under dark conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 110, p. 108468–108476, 2016.

KUMAR, S.; SAHARE, P. D. Observation of band gap and surface defects of ZnO nanoparticles synthesized via hydrothermal route at different reaction temperature. **Optics Communications**, v. 285, n. 24, p. 5210-5216, 2012.

KUMAR, S.; SONG, T. K.; GAUTAM, S.; et al. Structural, magnetic and electronic structure properties of Co doped ZnO nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 66, p. 76–82, 2015.

KUMAR, V.; PRAKASH, J.; SINGH, J.P.; CHAE, K.H.; SWART, C.; NTWAEABORWA, O.M.; SWART, H.C.; DUTTA, V. Role of silver doping on the defects related photoluminescence and antibacterial behaviour of zinc oxide nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 159, p. 191-199, 2017.

LAZAROVA, T.; GEORGIEVA, M.; TZANKOV, D.; et al. Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology, and magnetic properties of nanosized NiFe₂O₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 700, p. 272–283, 2017.

LI, C.; WANG, C.; LI, Z.; CAO, Z.; XIE, Y.; XUE, M.; ZHAO, J. Preparation of ZnO Nanoparticle/Acrylic Resin Superhydrophobic Coating via Blending Method and Its Wear Resistance and Antibacterial Properties. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3775, 2021.

LI, P.; WANG, S.; LI, J.; WEI, Y. Structural and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystallites prepared by a one-step solution route. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 1, p. 220 – 225, 2012.

LIU, X.; ROPP, S. L.; JACKSON, R. J.; FREY, T. K. The Rubella Virus Nonstructural Protease Requires Divalent Cations for Activity and Functions in *trans*. **Journal of Virology**, v. 72, n. 5, p. 4463–4466, 1998.

LV, C.; HU, C.; LUO, J.; LIU, S.; QIAO, Y.; ZHANG, Z.; SONG, J.; SHI, Y.; CAI, J.; WATANABE, A. Recent advances in graphene-based humidity sensors. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 422, 2019.

MAGGIO P PECHINI. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. 12. jul. 1967. United States: U.S. Patent n. 3.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANIKANDAN, A.; SRIDHAR, R.; ARUL ANTONY, S.; RAMAKRISHNA, S. A simple aloe vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: Morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe₂O₄ nanostructures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1076, p. 188–200, 2014.

MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 4, p. 1012–1015, 1992.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo. Florianópolis: UFSC, 2007. 101p.

- MELK, M. M.; EL-HAWARY, S. S.; MELEK, F. R.; et al. Antiviral Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Mediated by *Plumbago indica* L. Extract Against Herpes Simplex Virus Type 1 (HSV-1). **International Journal of Nanomedicine**, v. 16, p. 8221–8233, 2021.
- MERKL, P.; LONG, S.; MCINERNEY, G.M.; SOTIRIOU, G.A. Antiviral activity of silver, copper oxide and zinc oxide nanoparticle coatings against SARS-CoV-2. **Nanomaterials**, v. 11, n. 5, p. 1312, 2021.
- MIMOUNI, R.; MAHDHI, N.; BOUBAKER, K.; MADOURI, A.; AMLOUK, M. Physical study on Cobalt–Indium Co-doped ZnO nanofilms as hydrophobic surfaces. **Superlattices and Microstructures**, v. 91, p. 345-357, 2016.
- MISHRA, Y. K.; ADELUNG, R.; RÖHL, C.; et al. Virostatic potential of micro–nano filopodia-like ZnO structures against herpes simplex virus-1. **Antiviral Research**, v. 92, n. 2, p. 305–312, 2011.
- MODAN, E. M.; PLĂIAȘU, A. G. Advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials. The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, v. 43, n. 1, 53-60, 2020.
- MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 1–22, 2012.
- MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S.; ARUNA, S. T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 3, p. 954–976, 2015.
- NAIR, M.G.; NIRMALA, M.; REKHA, K.; ANUKALIANI, A. Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles. **Materials letters**, v. 65, n. 12, p. 1797-1800, 2011.
- NARASIMMAN, S.; BALAKRISHNAN, L.; ALEX, Z. C. Fiber optic magnetic field sensor using Co doped ZnO nanorods as cladding. **RSC advances**, v. 8, n. 33, p. 18243 – 18251, 2018.
- NASKAR, A.; LEE, S.; KIM, K. Antibacterial potential of Ni-doped zinc oxide nanostructure: comparatively more effective against Gram-negative bacteria including multi-drug resistant strains. **RSC Advances**, v. 10, n. 3, p. 1232–1242, 2020.
- OZKENDIR, O. M.; YILDIRIMCAN, S.; YUZER, A.; OCAKOGLU, K. Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 26, n. 4, p. 347-353, 2016.
- PAN, H.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Xie, H. Effect of cobalt doping on optical, magnetic and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. **Optik**, v. 208, p. 164560, 2020.
- PARENTE, L.M.L.; CARNEIRO, L.M.; TRESVENZOL, L.M.F.; GARDIN, N. E. Aloe vera: características botânicas, fitoquímicas e terapêuticas. **Arte Méd Ampl**, v. 33, n. 4, p. 160-4, 2013.
- PASQUET, J.; CHEVALIER, Y.; COUVAL, E.; et al. Antimicrobial activity of zinc oxide particles on five micro-organisms of the Challenge Tests related to their physicochemical properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 460, n. 1–2, p. 92–100, 2014.

- PHAN, T.L.; VINCENT, R.; CHERNS, D.; DAN, N. H.; YU, S.C. Enhancement of multiple-phonon resonant Raman scattering in Co-doped ZnO Nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 8, p. 082110, 2008.
- PRABHU, V.G.; SHAJIRA, P.S.; LAKSHMI, N.; JUNAID BUSHIRI, M. Magnetic properties of Ni/NiO nanocomposites synthesized by one step solution combustion method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 238-243, 2015.
- PRAKASH, J.; CHO, J.; MISHRA, Y.K. Photocatalytic TiO₂ nanomaterials as potential antimicrobial and antiviral agents: Scope against blocking the SARS-COV-2 spread. **Micro and Nano Engineering**, v. 14, p. 100100, 2022.
- PRIMO, J. D. O.; BORTH, K. W.; PERON, D. C.; et al. Synthesis of green cool pigments (Co_xZn_{1-x}O) for application in NIR radiation reflectance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, 2019.
- PRIMO, J. D. O.; CORREA, J. D. S.; HORSTH, D. F. L.; et al. Antiviral Properties against SARS-CoV-2 of Nanostructured ZnO Obtained by Green Combustion Synthesis and Coated in Waterborne Acrylic Coatings. **Nanomaterials**, v. 12, n. 23, 2022.
- QUINDICI, M.; O Segredo das Cores; All Print Editora: São Paulo, 2013.
- RAGUPATHI, C.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; BOUOUDINA, M. Combustion synthesis, structure, magnetic and optical properties of cobalt aluminate spinel nanocrystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13067–13074, 2014.
- RAKOWSKA, P. D.; TIDDIA, M.; FARUQUI, N.; et al. Antiviral surfaces and coatings and their mechanisms of action. **Communications Materials**, v. 2, n. 1, p. 53, 2021.
- RAMASAMI, Alamelu K.; REDDY, M. V.; BALAKRISHNA, Geetha R. Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 194-202, 2015.
- RASMUSSEN, J. W.; MARTINEZ, E.; LOUKA, P.; WINGETT, D. G. Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications, **Expert Opin. Drug Delivery**, v. 7, n. 9, p. 1063–1077, 2010.
- RIBEIRO, P. C.; LIRA, H. L.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 17, n. 2, 988-996, 2012.
- RIYADH, M. A.; QURAIISH, A. K.; KASSIM, M. S.; RAWAA, A. A.; ROAA, J. M.; NOOR, A. K.; ALWAN, N. J. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol – Gel Route and Their Characterization. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1–6, 2015.
- SANGEETHA, G.; RAJESHWARI, S.; VENCKATESH, R. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *aloe barbadensis miller* leaf extract: Structure and optical properties. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2560 – 2566, 2011.

SHAFIEE, P.; REISI NAFCHI, M.; ESKANDARINEZHAD, S.; MAHMOUDI, S.; AHMADI, E. Sol-gel zinc oxide nanoparticles: advances in synthesis and applications. **Synthesis and Sintering**, v. 1, n. 4, 2021.

SHARMA, A.; VARSHNEY, M.; SHIN, H.J.; LEE, B.-H.; CHAE, K.H.; WON, S.O. 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**, v. 191, p. 129-144, 2017.

SHIMOKAWA, M.; YOSHIDA, H.; KOMATSU, T.; OMACHI, R.; KUDO, K. Emergence of Wrinkles during the Curing of Coatings. **Gels**, v. 4, n. 2, p. 41, 2018.

SINGH, A. P.; KUMAR, R.; THAKUR, P.; et al. NEXAFS and XMCD studies of single-phase Co doped ZnO thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 18, p. 185005, 2009.

SINGH, K.; NANCY; KAUR, H.; SHARMA, P. K.; SINGH, G.; SING, J. ZNO and cobalt decorated ZnO NPs: Synthesis, photocatalysis and antimicrobial applications. **Chemosphere**, v. 313, p. 137322, 2023.

SPECCHIA, S.; ERCOLINO, G.; KARIMI, S.; ITALIANO, C.; VITA, A. Solution combustion synthesis for preparation of structured catalysts: A mini-review on process intensification for energy applications and pollution control. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v. 26, n. 3, p. 166–186, 2017.

SPISAK, W.; KASZCZYSZYN, M.; SZAR, M.; KOZAK, J.; STACHOWICZ, K. Antiviral activity of galvanic microcells of zinc and copper contained within painted surfaces. **Scientific reports**, v. 12, n. 1, p. 1368, 2022.

SPORTELLI, M. C.; IZZI, M.; LOCONSOLE, D.; et al. On the Efficacy of ZnO Nanostructures against SARS-CoV-2. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 6, p. 3040, 2022.

STANKOVIĆ, A.; STOJANOVIĆ, Z.; VESELINOVIĆ, L.; et al. ZnO micro and nanocrystals with enhanced visible light absorption. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 177, n. 13, p. 1038 – 1045, 2012.

STAROSZCZYK, H.; CIESIELSKI, W.; TOMASIK, P. Starch-metal complexes and metal compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 8, p. 2845-2856, 2018.

STOIMENOV, P. K.; KLINGER, R. L.; MARCHIN, G. L.; KLABUNDE, K. J. Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6679–6686, 2002.

SUPRAJA, N.; PRASAD, T. N. V. K. V.; KRISHNA, T. G.; DAVID, E. Synthesis, characterization, and evaluation of the antimicrobial efficacy of *Boswellia ovalifoliolata* stem bark-extract-mediated zinc oxide nanoparticles. **Applied Nanoscience**, v. 6, p. 581-590, 2016.

SURENDRA, B. S.; MALLIKARJUNASWAMY, C.; PRAMILA, S.; REKHA, N. D. Bio-mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Lantana camara* flower extract: its characterizations, photocatalytic, electrochemical and anti-inflammatory applications. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, p. 100442, 2021.

- SURESH, D.; NETHRAVATHI, P. C.; UDAYABHANU; et al. Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 446–454, 2015.
- TAHMASEBI, K.; PAYDAR, M. H. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposite powder using urea as fuel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 1, p. 156–163, 2008.
- TAKEUCHI, H.; OKADA, A.; MIURA, T. Roles of the histidine and tryptophan side chains in the M2 proton channel from influenza A virus. **FEBS Letters**, v. 552, n. 1, p. 35–38, 2003.
- THAKUR, P.; BISOGNI, V.; CEZAR, J.C.; BROOKES, N.B.; GHIRINGHELLI, G.; GAUTAM, S.; CHAE, K.H.; SUBRAMANIAN, M.; JAYAVEL, R.; ASOKAN, K. Electronic Structure of Cu-Doped ZnO Thin Films by X-ray Absorption, Magnetic Circular Dichroism, and Resonant Inelastic x-Ray Scattering. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, p. 103915, 2010.
- TAVAKOLI, A.; ATAIE-PIRKOOH, A.; MM SADEGHI, G.; et al. Polyethylene glycol-coated zinc oxide nanoparticle: an efficient nanoweapon to fight against herpes simplex virus type 1. **Nanomedicine**, v. 13, n. 21, p. 2675–2690, 2018.
- TIRSOAGA, A.; VISINESCU, D.; JURCA, B.; IANCULESCU, A.; CARP, O. Eco-friendly combustion-based synthesis of metal aluminates MA₂O₄ (M= Ni, Co). **Journal of nanoparticle Research**, v. 13, p. 6397-6408, 2011.
- TOMBULOGLU, H.; SABIT, H.; AL-KHALLAF, H. KABANJA, J. H. ALSAEED, M.; AL-SALEH, N.; AL-SUHAIMI, E. Multiplex real-time RT-PCR method for the diagnosis of SARS-CoV-2 by targeting viral N, RdRP and human RP genes. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 2853, 2022.
- TUXEN, A.; CARENCO, S.; CHINTAPALLI, M.; et al. Size-Dependent Dissociation of Carbon Monoxide on Cobalt Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 6, p. 2273–2278, 2013.
- VAN DOREMALEN, N.; BUSHMAKER, T.; MORRIS, D.H.; HOLBROOK, M.G.; GAMBLE, A.; WILLIAMSON, B.N.; TAMIN, A.; HARCOURT, J.L.; THORNBURG, N.J.; GERBER, S.I.; et al. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1. **New England journal of medicine**, v. 382, n. 16, p. 1564-1567, 2020.
- VARMA, A.; MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S.; MANUKYAN, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. **Chemical reviews**, v. 116, n. 23, p. 14493-14586, 2016.
- VENUGOPAL, B.R.; SAMUEL, E.P.; SHIVAKUMARA, C.; RAJAMATHI, M. Macroporous metal oxide foams through self-sustained combustion reactions. **Journal of Porous Materials**, v. 16, p. 205-208, 2009.
- VIGNESH, K.; NAIR, A. S.; UDHAYAKEERTHANA, C.; KALAIVANI, T. Synthesis and characterization ZnO nanoparticles using sol-gel method and their antibacterial study. **Materials Science and Engineering**, v. 1219, n. 1, p. 012019, 2022.

- VIJAYALAKSHMI, K.; SIVARAJ, D. Enhanced antibacterial activity of Cr doped ZnO nanorods synthesized using microwave processing. **RSC Advances**, v. 5, n. 84, p. 68461–68469, 2015.
- VIJAYANAND, S.; JOY, P. A.; POTDAR, H. S.; PATIL, D.; PATIL, P. Nanostructured spinel ZnCo₂O₄ for the detection of LPG. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 152, n. 1, p. 121 – 129, 2011.
- VISINESCU, D.; JURCA, B.; IANCULESCU, A.; CARP, O. Starch - A suitable fuel in new low-temperature combustion-based synthesis of zinc aluminate oxides. *Polyhedron*, v. 30, n. 17, p. 2824 – 2831, 2011.
- VISINESCU, D.; PATRINOIU, G.; TIRSOAGA, A.; CARP, O. **Polysaccharides Route: A New Green Strategy for Metal Oxides Synthesis. Environmental Chemistry for a Sustainable World**; Lichtfouse, E.; Schwarzbauer, J.; Robert, D., Eds.; Springer Netherlands, 2012, vol. 1, pp. 119-169.
- WANG, X.; ZHENG, R.; LIU, Z.; et al. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods with hidden secondary phases. **Nanotechnology**, v. 19, n. 45, 2008.
- WEN, W.; WU, J.-M. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. **RSC Adv.**, v. 4, n. 101, p. 58090–58100, 2014.
- YUE, S.; YAN, Z.; SHI, Y.; RAN, G. Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol–gel method. **Materials Letters**, v. 98, p. 246–249, 2013.
- YUGANDHAR, P.; VASAVI, T.; JAYAVARDHANA RAO, Y.; et al. Cost Effective, Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using Fruit Extract of *Syzygium alternifolium* (Wt.) Walp., Characterization and Evaluation of Antiviral Activity. **Journal of Cluster Science**, v. 29, n. 4, p. 743–755, 2018.
- ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 8, p. 1997–2004, 1994.
- ŽIVCOVÁ, Z.; ČERNÝ, M.; PABST, W.; GREGOROVÁ, E. Elastic properties of porous oxide ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 13, p. 2765–2771, 2009.