



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

DANIELLE ASSIS DE ALBUQUERQUE LIMA

**FILMES FINOS DE QUITOSANA DOPADOS COM  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS: PRODUÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Recife

2024

DANIELLE ASSIS DE ALBUQUERQUE LIMA

**FILMES FINOS DE QUITOSANA DOPADOS COM  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS: PRODUÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em ciência de materiais na Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial necessário à obtenção do grau de mestre em Ciência dos materiais.

**Área de concentração:** Materiais Não Metálicos.

**Orientadora:** Dr<sup>a</sup>. Patrícia Maria de Albuquerque Farias

**Co-orientador:** Dr. Severino Alves Júnior  
Coorientador: Dr. Olavo Dhyhan de Farias Cardozo

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Lima, Danielle Assis de Albuquerque.

Filmes finos de quitosana dopados com nanopartículas de óxidos metálicos: produção, caracterização e aplicação em supercapacitores / Danielle Assis de Albuquerque Lima. - Recife, 2024.

132 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2024.

Orientação: Patrícia Maria de Albuquerque Farias.

Coorientação: Severino Alves Júnior.

Coorientação: Olavo Dhyhan de Farias Cardozo.

Inclui referências e anexo.

1. Quitosana; 2. Filmes finos; 3. Nanocompósitos; 4. ZnO NPs; 5. Supercapacitor. I. Farias, Patrícia Maria de Albuquerque. II. Alves Júnior, Severino. III. Cardozo, Olavo Dhyhan de Farias. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central


DANIELLE ASSIS DE ALBUQUERQUE LIMA

**FILMES FINOS DE QUITOSANA DOPADOS COM NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDOS METÁLICOS: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO  
EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.


Aprovada em: 05/09/2024

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **PATRICIA MARIA ALBUQUERQUE DE FARIAS**  
Data: 06/09/2024 12:24:02-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Maria Albuquerque de Farias (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 **ERIVERTON DA SILVA RODRIGUES**  
Data: 05/09/2024 19:26:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eriverton da Silva Rodrigues (Examinador  
Externo) Instituto Federal do Sertão Pernambucano

Documento assinado digitalmente  
 **MARCELO SOUZA DA SILVA**  
Data: 05/09/2024 20:53:57-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Marcelo Souza da Silva (Examinador Externo)  
Instituto Federal do Sertão Pernambucano

*Dedico este trabalho àqueles que se foram cedo demais e não puderam estar em corpo aqui, mas sempre estiveram e estarão em meu coração. Meu primo Alex, meu avô José Assis e minha avó Cícera Justina. Sempre me lembrarei de vocês.*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela minha vida e pela força que me concedeu para chegar até onde estou. Agradeço por me acolher nos momentos de ansiedade e incerteza, guiando-me através de todos os obstáculos que enfrentei. Sou grata também por me proporcionar esta oportunidade gratificante e enriquecedora.

Quero agradecer também à minha família, especialmente aos meus pais Daniel Assis e Claudenice Conceição, e aos meus irmãos Rafaela e Daniel, por me oferecerem apoio emocional e incondicional, sendo meus alicerces. Eles não me deixaram duvidar de mim mesma e me apoiaram em minha jornada acadêmica, profissional e, principalmente, pessoal, amando-me acima de tudo como filha e irmã. Minha família demonstrou e demonstra todo o orgulho que sente por minha caminhada.

Agradeço também a todos os meus amigos que estiveram comigo durante estes anos, formando uma rede de apoio não apenas nos momentos bons, mas principalmente nos momentos difíceis. Quero que saibam que sou mais feliz por tê-los em minha vida. Em especial, gostaria de citar as amigas feitas durante minha graduação: Kauanny Beatriz, Bianca Micaela e Vitória Praciano. Elas sempre me fizeram perceber meu potencial e, mesmo estando fisicamente distantes agora, tornaram esses 2 anos mais leves e aconchegantes. Eddie William, um querido amigo que também trago desde a graduação, e esteve comigo em todos os momentos, me animando e, por vezes, cuidando de mim, sendo como um irmão de alma. Agradeço também às minhas amigas de longe, Caroline e Beatriz Carvalho, que, mesmo à distância, sempre sabiam o que me dizer nos meus momentos de dúvida e medo, sendo pacientes para escutar minhas angústias. Assim como agradeço à minha querida família do chalé de Belo Horizonte.

Agradeço a todos os meus colegas do laboratório de terras raras, onde desenvolvi meu trabalho. Sou grata pela constante paciência de cada um, por me capacitarem a operar os equipamentos de caracterização e por sempre tentarem me ajudar no meu desenvolvimento pessoal e profissional. Não teria chegado tão longe sem o carinho e apoio de todos. Agradeço especialmente à Brenda, que hoje posso considerar uma amiga, por sempre me escutar e ajudar, tanto de forma acadêmica

quanto pessoal. Assim como também agradeço a Tadeu e Ivaldo, por todo o conhecimento compartilhado e ajuda no aprimoramento do meu trabalho.

Agradeço à minha orientadora, a professora Dr<sup>a</sup>. Patrícia Maria de Albuquerque Farias, pelos conselhos, ensinamentos, paciência, amizade, atenção e apoio. Tendo sido para mim, muito além de uma professora, acreditando em meu potencial e investindo na profissional que, graças a ela, acredito poder me tornar.

Aos meus coorientadores, o professor Dr<sup>o</sup>. Severino Alves-Junior e Dr<sup>o</sup>. Olavo Cardozo, pelo conhecimento compartilhado, pela confiança depositada e pela fé em meu potencial.

Quero agradecer também aos professores da UFRPE que fizeram parte do início da minha vida acadêmica e sempre me apoiaram a me capacitar ao máximo. Especialmente às professoras Dr<sup>a</sup>. Ruth Firme e Dr<sup>a</sup>. Claudia Cardoso e ao professor Dr<sup>o</sup>. André Liesen, que sempre me ensinaram com primor, dando-me oportunidades para o meu crescimento, me desafiando intelectualmente, ajudando-me a desenvolver uma boa postura de pesquisadora. Sou grata também por terem me auxiliado em momentos pessoais difíceis.

Agradeço à UFPE e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGMTR) pela oportunidade de fazer parte de seu corpo de pós-graduandos. Agradeço ao conhecimento trocado com todo o seu corpo docente e técnicos, e toda a ajuda e auxílio de sua administração, em especial aos assistentes Ingrid Vanessa e Rodrigo Leite por toda a paciência e cuidado.

Agradeço a todos os técnicos e laboratórios responsáveis pelas análises realizadas neste trabalho. Ao BSTR, sou grata a Suelen pelas análises de TGA, e a Dominique, Gabriela Carvalho e Carol pelos ensinamentos na obtenção dos espectros de UV-Vis e Fotoluminescência. No Departamento de Ciência dos Materiais, agradeço a Nielson, e à UACSA, agradeço a Thaís pela realização do MEV e por toda a amizade e ensinamentos. Na Central Analítica, agradeço a Eliete pelas espectroscopias de FTIR dos filmes. Ao Departamento de Física, agradeço a Tarcyla, técnica responsável pela realização do DRX, e aos técnicos Elverson e Sérgio pela metalização dos materiais para o MEV. Agradeço também ao professor Dr. Celso Pinto de Melo e ao pós-doutorando Romário Justino pela realização dos

testes de impedância. Por fim, agradeço ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB e ao técnico Breno Henrique pela realização dos testes mecânicos dos filmes.

Por fim, quero expressar minha gratidão à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), que, por meio da bolsa, possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.



*“Resistir e triunfar diante do medo é o que significa ser um herói. Não pense, se transforme.” (Guillermo del Toro, 2016)*

## RESUMO

Os polissacarídeos têm atraído crescente interesse científico ao longo do tempo, não apenas por suas diversas aplicações, mas também por sua viabilidade econômica e sustentabilidade em comparação com polímeros sintéticos. Dentre esses, a quitosana destaca-se como um dos mais amplamente estudados. Derivada da desacetilação da quitina, o segundo polissacarídeo mais abundante do planeta, a quitosana apresenta características favoráveis, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e uma estrutura química versátil, devido à presença dos grupos hidroxila e amina, o que a torna adequada para diversas aplicações. Considerando sua adaptabilidade, o presente trabalho investiga a produção de filmes de quitosana, tanto dopados quanto não dopados, com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) puras, dopadas com ácido fólico (AF@ZnO NPs) e dopadas com prata (Ag@ZnO NPs), visando avaliar suas propriedades estruturais, ópticas e elétricas. Foram analisados a eficiência da dopagem e os efeitos dessa dopagem em quatro diferentes concentrações, com foco em identificar qual dos nanocompósitos apresenta maior potencial para aplicação em supercapacitores. Para tanto, foram utilizadas diversas técnicas analíticas, incluindo difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS), espectroscopias UV-VIS, fotoluminescência e FTIR, análise termogravimétrica (TGA), teste de tração e ensaios de impedância. Os resultados indicaram uma dopagem eficiente com todas as variações de nanopartículas de ZnO, assim como o aprimoramento e adição de propriedades aos filmes, como melhoria da estabilidade térmica, aprimoramento de propriedades elétricas, aumento da resistência à tração e boa flexibilidade. Em particular, os nanocompósitos dopados com Ag@ZnO NPs demonstraram características adequadas para uso em supercapacitores, especialmente como parte dos separadores eletrolíticos.

**Palavras-chave:** quitosana, filmes finos, nanocompósitos, ZnO NPs, supercapacitor.

## ABSTRACT

Polysaccharides have attracted increasing scientific interest over time, not only for their diverse applications but also for their economic viability and sustainability compared to synthetic polymers. Among these, chitosan stands out as one of the most extensively studied. Derived from the deacetylation of chitin, the second most abundant polysaccharide on the planet, chitosan possesses favorable characteristics such as biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, and a versatile chemical structure due to the presence of hydroxyl and amine groups, making it suitable for various applications. Considering its adaptability, this study investigates the production of chitosan films, both doped and undoped, with pure zinc oxide (ZnO) nanoparticles, folic acid-doped (AF@ZnO NPs), and silver-doped (Ag@ZnO NPs), aiming to evaluate their structural, optical, and electrical properties. The efficiency of the doping and its effects at four different concentrations were analyzed, with a focus on identifying which nanocomposite has the greatest potential for application in supercapacitors. To this end, various analytical techniques were employed, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS), UV-VIS spectroscopy, photoluminescence and FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), tensile testing, and impedance measurements. The results indicated efficient doping with all variations of ZnO nanoparticles, as well as enhancement and addition of properties to the films, such as improved thermal stability, enhanced electrical properties, increased tensile strength, and good flexibility. In particular, the nanocomposites doped with Ag@ZnO NPs demonstrated characteristics suitable for use in supercapacitors, especially as part of the electrolyte separators.

**Keywords:** chitosan, thin films, nanocomposites, ZnO NPs, supercapacitor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de desacetilação da quitina para obtenção da quitosana. ....	20
Figura 2. Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. ....	27
Figura 3. Estrutura de supercapacitor incorporado com filme de quitosana. ....	30
Figura 4. Metodologia de síntese para obtenção de filmes finos de quitosana. ....	34
Figura 5. Filmes finos de quitosana obtidos na dopagem com ZnO NPs nas concentrações de 2%, 5%, 7% e 10%. ....	35
Figura 6. Filme fino de quitosana. ....	39
Figura 7. Teste de transparência do filme fino de quitosana pura. ....	40
Figura 8. Teste de transparência dos filmes dopados com ZnO NPs. ....	41
Figura 9. Teste de transparência dos filmes dopados com AF@ZnO NPs. ....	41
Figura 10. Teste de transparência dos filmes dopados com Ag@ZnO NPs. ....	42
Figura 11. Filmes finos de quitosana dopados com ZnO NPs. ....	43
Figura 12. Filmes finos de quitosana dopados com Ag@ZnO NPs. ....	44
Figura 13. Filmes finos de quitosana dopados AF@ZnO NPs. ....	45
Figura 14. Difratoograma de raios-x de nanopartículas de óxido de zinco puras. ....	46
Figura 15. Difratoograma de raios-x de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico. ....	47
Figura 16. Difratoograma de raios-x de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata. ....	48
Figura 17. Imagens obtidas mediante MEV e respectivo histograma das ZnO NPs. ....	50
Figura 18. Imagens obtidas mediante MEV e respectivo histograma das AF@ZnO NPs. ....	52
Figura 19. Imagens obtidas mediante MEV e respectivo histograma das Ag@ZnO NPs. ....	53
Figura 20. Difratoograma de raios-x dos filmes dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% com ZnO NPs. ....	55
Figura 21. Difratoograma de raios-x dos filmes dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% com AF@ZnO NPs. ....	56
Figura 22. Difratoograma de raios-x dos filmes dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% com Ag@ZnO NPs. ....	57
Figura 23. Imagens obtidas mediante MEV acoplado com EDS dos filmes de quitosana não dopados. ....	58
Figura 24. Imagens obtidas mediante MEV dos filmes de quitosana dopados em concentrações (da esquerda para a direita) de 2, 5, 7 e 10% com ZnO, AF@ZnO, Ag@ZnO NPs (de cima para baixo). ....	60
Figura 25. Imagens obtidas mediante MEV dos filmes de quitosana dopados em concentrações (da esquerda para a direita) de 2, 5, 7 e 10% com ZnO, AF@ZnO, Ag@ZnO NPs (de cima para baixo), demonstrando a variação de espessura dos filmes. ....	61
Figura 26. Mapeamento dos nanocompósitos dopados com ZnO NPs. ....	62
Figura 27. Mapeamento dos nanocompósitos dopados com AF@ZnO NPs. ....	63
Figura 28. Mapeamento dos nanocompósitos dopados com Ag@ZnO NPs. ....	64
Figura 29. Estrutura química da quitosana. ....	65

Figura 30. Espectros de absorvância na região do UV-VIS e Tauc Plot, dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs. ....	66
Figura 31. Espectros de absorvância na região do UV-VIS e Tauc Plot, dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs. ....	67
Figura 32. Espectros de absorvância na região do UV-VIS e Tauc Plot, dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs. ....	68
Figura 33. Espectros de emissão com excitação em 325 nm, dos filmes de quitosana dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs. ....	72
Figura 34. Espectros de emissão com excitação em 325 nm, dos filmes de quitosana dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs. ....	74
Figura 35. Espectros de emissão com excitação em 325 nm, dos filmes de quitosana dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs. ....	76
Figura 36. Espectros de FTIR dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs. ....	79
Figura 37. Espectros de FTIR dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs. ....	80
Figura 38. Estrutura química do ácido fólico. ....	81
Figura 39. Espectros de FTIR dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs. ....	82
Figura 40. Curvas de TGA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs. ....	84
Figura 41. Curvas de DTA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs. ....	85
Figura 42. Curvas de TGA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs. ....	86
Figura 43. Curvas de DTA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs. ....	87
Figura 44. Curvas de TGA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs. ....	88
Figura 45. Curvas de DTA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs. ....	89
Figura 46. Teste de tração dos filmes dopados com nanopartículas de ZnO puras. ....	91
Figura 47. Curvas de tensão-deformação dos filmes dopados com nanopartículas de óxido de zinco puras. ....	93
Figura 48. Teste de tração dos filmes dopados com nanopartículas de AF@ZnO puras. ....	94
Figura 49. Curvas de tensão-deformação dos filmes dopados com nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico. ....	95
Figura 50. Teste de tração dos filmes dopados com nanopartículas de Ag@ZnO puras. ....	96
Figura 51. Curvas de tensão-deformação dos filmes dopados com nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata. ....	98
Figura 52. Gráfico de Nyquist para filmes de quitosana com níveis variados de dopagem com nanopartículas Ag@ZnO. ....	100
Figura 53. Gráfico de Bode para filmes de quitosana com níveis variados de dopagem com nanopartículas Ag@ZnO. ....	101

Figura 54. Condutividade de filmes de quitosana com níveis variados de dopagem de nanopartículas Ag@ZnO em função da frequência. ....	102
---	-----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela de tamanho médio de cristalitos usando a equação de Scherrer e a análise de Williamson-Hall. ....	49
Tabela 2. Tabela de defeitos do ZnO. ....	71
Tabela 3. Tabela de atribuições de bandas para espectros de FTIR da quitosana. .	78
Tabela 4. Tabela de atribuições de bandas para espectros de FTIR dos nanocompósitos dopados com ZnO NPs. ....	80
Tabela 5. Tabela de propriedades de tração dos filmes dopados com nanopartículas de ZnO.....	92
Tabela 6. Tabela de propriedades de tração dos filmes dopados com nanopartículas de AF@ZnO.....	95
Tabela 7. Tabela de propriedades de tração dos filmes dopados com nanopartículas de Ag@ZnO.....	97
Tabela 8. Tabela de variação de resistência dos nanocompósitos a base de quitosana e Ag@ZnO NPs. ....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AF@ZnO</b>	Óxido de Zinco dopado com Ácido Fólico
<b>Ag@ZnO</b>	Óxido de Zinco dopado com Prata
<b>ATR</b>	Reflectância Total Atenuada
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>EDL</b>	Elétrico de Dupla Camada (do inglês, Electric Double Layer)
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<b>FTIR</b>	Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>HOMO</b>	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>LCA</b>	(do inglês, Life Cycle Assessment)
<b>LUMO</b>	Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>SSbD</b>	Safe-and-Sustainable-by-Design
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>UFPE</b>	Universidade Federal de Pernambuco
<b>UV-VIS</b>	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinco



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\beta$	Beta
$\delta$	Delta
$\theta$	Teta
$\sigma$	Sigma
$\pi$	Pi
$\mu$	Mi
$\Omega$	Ohm
$\eta$	Eta
$\lambda$	Lambda
$\alpha$	Alfa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA QUITOSANA.....	19
1.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO .....	23
1.3 QUITOSANA APLICADA A SUPERCAPACITORES .....	26
1.4 CONTEXTUALIZAÇÃO E ESTRUTURAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO.....	29
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
3.1 MATERIAIS .....	32
3.2 MÉTODOS.....	32
3.2.1 Síntese verde das nanopartículas de óxido de zinco .....	32
3.2.2 Síntese verde das nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata e ácido fólico.....	33
3.2.3 Método de Obtenção de Filmes Finos de quitosana .....	33
3.2.4 Método de Obtenção de Filmes Finos de Quitosana dopados com nanopartículas à base de ZnO NPs.....	34
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
3.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	35
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS acoplado .....	36
3.3.3 Espectroscopia UV/VIS.....	37
3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência .....	37
3.3.5 Espectroscopia na Região Do Infravermelho (FT-IR).....	37
3.3.6 Análise Térmica .....	38
3.3.7 Teste de Tração .....	38
3.3.8 Teste de Impedância.....	38
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
4.1 RESULTADOS.....	39
4.1.1 Caracterização das Nanopartículas de Óxido de Zinco puras e dopadas.....	46
4.1.2 Caracterização dos Filmes compósitos .....	54
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>6 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO I – ARTIGO PUBLICADO .....</b>	<b>132</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O princípio de Safe-and-Sustainable-by-Design (SSbD) implementado pela Comissão Europeia, tem como abordagem o desenvolvimento de produtos que sejam intrinsecamente seguros e sustentáveis desde sua produção (Apel *et al.*, 2023; Mech *et al.*, 2022; Sudheshwar *et al.*, 2024). Tratando-se de uma abordagem multidisciplinar, voltada para o desenvolvimento e produção de materiais por meio de processos sustentáveis levando em conta todo o ciclo da vida útil do material (do inglês, Life Cycle Assessment) (LCA), desde a sua concepção ou design até o seu descarte/reutilização. Evitando que apresentem propriedades danosas ao meio ambiente e à sociedade humana (Gottardo *et al.*, 2021; Tsalidis *et al.*, 2022; Groenewold *et al.*, 2024).

Um dos principais problemas enfrentados pela humanidade ao longo da história é o aumento contínuo dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera, juntamente com o acúmulo de resíduos químicos (Kim; Li, 2020; Salman *et al.*, 2022). Ainda no século XIX, o químico sueco Svante Arrhenius demonstrou em seu trabalho que havia uma correlação na elevada concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, ao efeito estufa. Esse gás se acumula na atmosfera, retendo a radiação solar e, conseqüentemente, provocando um aumento da temperatura global (Arrhenius, 1896; Fathalian *et al.*, 2024).

Nesse contexto, ressalta-se a importância da descoberta e do desenvolvimento de novos materiais que possam ser aplicados em diversos campos do conhecimento. Sendo o principal foco desse esforço a busca por características que favoreçam a sustentabilidade e a biodegradabilidade dos materiais (Foong *et al.*, 2023; Bontempi, 2017).

O uso de polissacarídeos tem chamado à atenção da comunidade científica como uma alternativa não apenas sustentável, mas também economicamente viável ao uso de polímeros sintéticos (Martins; Albuquerque; Souza, 2022; Bukvic; Rossi; Errea, 2023; Li *et al.*, 2019). Esses compostos são extremamente abundantes na biosfera, o que os torna uma opção promissora para diversas aplicações (Ferreira; Alves; Coelho, 2016). Podendo ser encontrados tanto em elementos responsáveis pela estrutura de plantas (algas), como em exoesqueletos de animais (quitosana) (Thakur, V. K.; Thakur, M. K., 2016).

Identificada em 1884, a quitina ( $\beta$ -(1-4)-poli-N-acetil-d-glucosamina), juntamente com a celulose, é um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza (Muzzarelli, 2011; Chakravarty; Edwards, 2022; Hisham *et al.*, 2023). A quitina é normalmente encontrada nos exoesqueletos de pequenos insetos e crustáceos, como baratas, camarões, siri e caranguejos (Tang *et al.*, 2023; Iber *et al.*, 2022; Joseph *et al.*, 2021).

Além disso, também pode ser identificada nas paredes celulares das leveduras e fungos, onde ocorrem na forma de microfibrilas cristalinas ordenadas. Nestes organismos, a quitina desempenha um papel fundamental como componente estrutural, conferindo rigidez e suporte às células (Rinaudo, 2006; Brown; Esher; Alspaugh, 2020). Contudo, a quitina não consegue solubilizar-se em solventes usuais, evidenciando seus aspectos de insolubilidade e intratabilidade, fazendo com que normalmente se utilize seu derivado desacetilado, a quitosana (Pillai; Paul; Sharma, 2009; Baharlouei; Rahman, 2022; Mohan *et al.*, 2022).

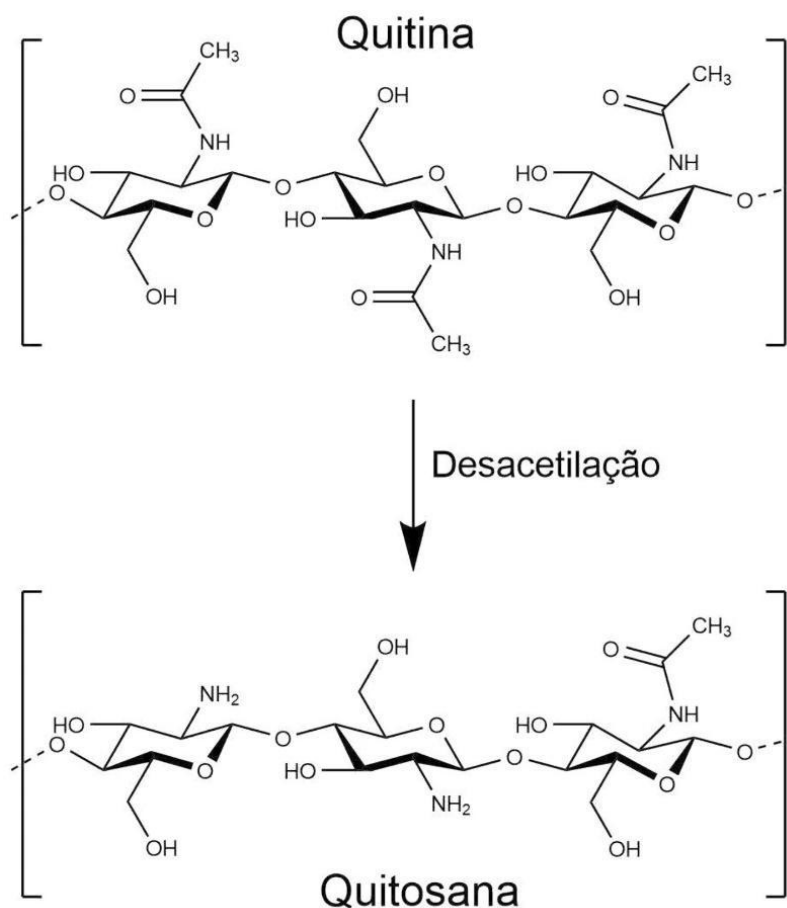
## 1.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA QUITOSANA

Para se obter a quitosana partindo da quitina, é necessário submeter este polissacarídeo a uma série de processos. Dentre os quais a desmineralização e a desproteinização, podem ser apontados como fundamentais. Após a realização dos mesmos, é feita a desacetilação, convertendo a quitina em quitosana (Knidri *et al.*, 2018; Kou; Peters; Mucalo, 2021). Assim como a quitina, a quitosana também é um polissacarídeo, porém com algumas propriedades distintas devido à remoção parcial de seus grupos acetil durante a desacetilação (Wang; Zhuang, 2022).

A quitosana, definida como a versão N-desacetilada da quitina, se caracteriza como um copolímero linear, estruturado de unidades hidrofílicas repetidas (D-glucosamina) e hidrofóbicas residuais (N-acetil-D-glucosamina) (Yarnpakdee *et al.*, 2022; Pakizeh; Moradi; Ghassemi, 2021). Em contraste com o polímero de origem, a solubilidade da quitosana está relacionada aos grupos aminos distribuídos ao longo de sua cadeia. Esses grupos se tornam protonados em condições ácidas, o que resulta na solubilização da quitosana (Mukhtar *et al.*, 2021).

Na quitosana, os grupos acetamida são removidos, resultando em unidades de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) ligadas de 2-amino-2-desoxi- $\beta$ -D-glicopirranose (D-glicosamina: GlcN), que possuem grupos amino livres ( $-\text{NH}_2$ ) ligados aos carbonos 2, como ilustrado na Figura 1 (Kou; Peters; Mucalo, 2022; Babaei-Ghazvini; Acharya; Korber, 2021).

**Figura 1.** Reação de desacetilação da quitina para obtenção da quitosana.



**Fonte:** Khajavian *et al.*, 2022. Adaptado.

A quitosana possui em sua estrutura uma abundância dos grupos hidroxila e amina. Em virtude da presença destes grupamentos funcionais, a quitosana pode formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, apresentando uma estrutura cristalina rígida (Choi; Nam; Nah, 2016). Além disso, essa estrutura atribui à quitosana versatilidade, facilitando modificações químicas, melhorando suas propriedades

mecânicas, biológicas, físico-químicas e tecnológicas (Negm *et al.*, 2020; Aranaz *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, os polímeros de origem biológica, como a quitosana, têm conquistado determinado destaque devido à sua produção a partir de fontes renováveis, o que resulta em um impacto ambiental significativamente menor (Desai *et al.*, 2023; Huq *et al.*, 2022). Esses materiais não apenas oferecem uma alternativa viável aos polímeros convencionais derivados de fontes não renováveis, como também podem produzir novos materiais com aplicações inovadoras (Babu; O'connor; Seeram, 2013; Yu *et al.*, 2021; Saeed; Fatehi; Ni, 2011; Dai *et al.*, 2020; Duan *et al.*, 2019; Abdel-Gawad *et al.*, 2017; Shen; Fatehi; Ni, 2014; Fatehi *et al.*, 2010).

Devido à sua natureza policatiônica, a quitosana apresenta impressionantes propriedades físico-químicas. Tendo atraído a atenção da comunidade científica por sua excelente versatilidade biológica, podendo ser utilizada em diversas aplicações no setor biomédico (Azmana *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020). Como na recuperação de tecidos danificados, em processos de cicatrização e na terapia genética. Além de desempenhar um papel importante como ferramenta diagnóstica e terapêutica (Jayakumar *et al.*, 2010; Pena *et al.*, 2022; Gupta *et al.*, 2022; Gao; Wu, 2022).

Pois, assim como a quitina, a quitosana apresenta características de biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade, além de demonstrar uma significativa atividade antimicrobiana. Adicionalmente, dispõe de alta funcionalidade e custo-efetividade, sendo reconhecida por suas propriedades antibacterianas, anticâncer e antivirais (Alhodieb *et al.*, 2022; Haider *et al.*, 2024). A quitosana apresenta ainda como uma de suas características notáveis, a sua capacidade de ser obtida em forma de filmes, ampliando a sua aplicabilidade em diversas áreas, como embalagens, medicina e agricultura (Schaefer, 2018; Zhang *et al.*, 2022).

Os filmes podem ser facilmente obtidos mediante métodos simples de síntese, como por exemplo, método de fundição de solução em meio ácido. Resultando em materiais com propriedades aprimoradas, além de reduzir o impacto ambiental causado por resíduos plásticos (Qiao *et al.*, 2021).

Essas características destacam a quitosana como um material promissor para diversas outras aplicações em setores como na indústria alimentícia, como aditivos alimentares e em embalagens (Zhang *et al.*, 2021; Morin-Crini *et al.*, 2019; El-Araby *et*

*al.*, 2024). Na agricultura, como fontes ecológicas para a aplicação de agroquímicos, assim como estimulante da atividade genética de processos vegetais, como o aumento de proteínas que podem ser armazenadas (Xoca-Orozco *et al.*, 2017; Landi *et al.*, 2017; Bhupenchandra *et al.*, 2020).

Na indústria de cosméticos, para aprimoramento dos produtos, buscando evitar reações adversas aos produtos sintéticos, como coceira, irritação na pele, fototoxicidade e fotoalergia (Jiménez-Gómez; Cecilia, 2020). Na área de tratamento de águas residuais, por apresentarem ótimas propriedades de adsorção e biodegradabilidade, possibilitando a retirada de metais pesados da água, sem haver contaminação e risco à saúde (Wang *et al.*, 2019).

Assim como no setor de construção civil, que tem reconhecido de forma crescente as aplicações do polímero. Motivados pela necessidade de promover o desenvolvimento sustentável e na neutralidade das ações ofensivas do carbono, principalmente no setor industrial da construção civil, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas voltadas para a incorporação da quitosana nos materiais de construção (Silva *et al.*, 2023; Negm *et al.*, 2020).

Diversos estudos têm analisado a melhoria das propriedades de materiais de construção após a adição da quitosana. Verificando resultados que demonstraram que com a implementação da quitosana em concreto, o material adquiriu uma resistência significativa à compressão e tração (Silva *et al.*, 2023; Santos, 2019). Além de um aprimoramento nas propriedades estruturais, podendo ser utilizado como um revestimento de proteção contra a corrosão (Rivera-Ortiz *et al.*, 2021). De modo geral, a quitosana proporciona melhorias notáveis nas propriedades mecânicas e estruturais dos compósitos utilizados no setor.

Além de também estar presente no setor energético, onde o uso da quitosana tem apresentado um crescimento notável, com ênfase para a área de armazenamento de energia (Schlemmer *et al.*, 2021; Ibrahim *et al.*, 2023). Devido à sua adaptabilidade, resultante de sua estrutura química, da quitosana possibilita o desenvolvimento de propriedades elétricas específicas. Um exemplo disso é o uso da quitosana como material componente de eletrodos para supercapacitores. Destacando o potencial do polímero em contribuir para o avanço dessa tecnologia,

indicando um caminho de resultados mais eficientes e sustentáveis (Vinodh *et al.*, 2021; Bargnesi *et al.*, 2023).

Os eletrodos a base da quitosana apresentam uma alta qualidade de funcionamento, resultado de sua rápida resposta nos processos de carga e descarga, além de satisfatória condutividade elétrica e capacitância específica. Vale também ressaltar que devido à sua porosidade controlada, esses eletrodos mantêm a estabilidade dos dispositivos, promovendo uma alta difusão de íons e reduzindo a probabilidade de curtos-circuitos. E ainda apresentam uma boa estabilidade química, alto custo-benefício, sustentabilidade e facilidade de manuseio (Lin *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022; Roy; Tahmid; Rashid, 2021).

Na busca por novas aplicações e pelo aprimoramento de suas características, a dopagem da quitosana com nanopartículas tem sido amplamente explorada em diferentes áreas. Essa abordagem visa potencializar as propriedades da quitosana, ampliando seu uso em setores como medicina, eletrônica e materiais de construção (Frank *et al.*, 2020).

## 1.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

O conceito de "nano" foi proposto pela primeira vez em 1925, por Richard Zsigmondy, ganhador do Prêmio Nobel de Química, tendo sido o primeiro a medir partículas – como as partículas coloidais - e cunhar o termo "nanômetro" relacionado ao tamanho dessas partículas. O desenvolvimento da nanotecnologia moderna, por sua vez, é atribuído ao físico Richard Feynman, vencedor do Prêmio Nobel de Física em 1965, apresentando sua ideia de manipulação da matéria a nível atômico, durante sua famosa palestra "There's Plenty of Room at the Bottom" em 1959 (Hulla; Sahu; Hayes, 2015; Pisano; Durlo, 2023).

A nanotecnologia é a habilidade de manipulação da matéria em nível nanométrico de tamanho (Patel, J. K.; Patel, A.; Bhatia, 2021). Assim, referindo-se à habilidade de manipulação da matéria a nível atômico/molecular, uma vez que o raio atômico se encontra na faixa de tamanho de  $10^{-12}$ m (picômetro), um cristal formado



por mil átomos, está na faixa de tamanho de  $10^{-9}$  m. Um nanômetro corresponde a um bilionésimo de metro ( $10^{-9}$  m) (Barhoum *et al.*, 2022; Mubeen *et al.*, 2021).

O estudo desses materiais, principalmente com o advento do microscópio, possibilitou não só a observação de forma individual dos átomos e moléculas, como também tornou possível a obtenção de novas estruturas, por meio do rearranjo de átomos. Observando o desenvolvimento de diferentes propriedades, sejam elas mecânicas, ópticas e etc., variando conforme o arranjo estabelecido (Callister, 1999; Pradhan; Mishra; Mishra, 2024).

Desde o desenvolvimento de seu conceito, a nanotecnologia tem sido profundamente estudada e com isso foram identificadas suas muitas aplicações (Allan *et al.*, 2021; Gajanan; Tijare, 2018). Por exemplo, na área da química medicinal, mais especificamente no âmbito farmacêutico, sabe-se que é possível usá-la para o tratamento de câncer. Por meio da produção de sondas de nanopartículas, biossensores para o diagnóstico, plataformas multifuncionais e em uma nova forma de administração de medicação melhorando a solubilidade de diversos medicamentos (Nie *et al.*, 2007; Saka *et al.*, 2022).

Um dos principais materiais provenientes dessa ciência e que tem ganhado um grande destaque nas últimas décadas, são as nanopartículas de óxidos metálicos (Amendola *et al.*, 2020). Essa popularidade se deve ao fato de que suas propriedades mecânicas, químicas, eletrônicas e condutoras poderem ser facilmente modificadas por meio de alterações em seu tamanho e formato. Tendo em vista que cada propriedade será distintamente influenciada por um determinado tamanho que o material tomar (Liu, 2006; Poole; Owens, 2003).

Dentre os óxidos metálicos atualmente estudados, o óxido de zinco tem sido mais amplamente investigado, por possuir diversas propriedades atrativas, como também uma variedade de aplicações significativas (Akintelu; Folorunso, 2020). Identificado como o terceiro nanomaterial contendo metal, mais usado no mundo, o óxido de zinco é um composto inorgânico comumente usado na vida cotidiana (Faizan; Hayat; Pichtel, 2020). Podendo listar algumas de suas aplicações, como na fabricação de sensores de gás, biossensores, administradores de medicamentos,

cerâmicas, dispositivos ópticos, cosméticos, componentes para células solares e na medicina (Islam *et al.*, 2022).

As nanopartículas de óxido de zinco apresentam dois tipos de estruturas cristalinas: cúbica de face centrada e wurtzita. Dentre essas estruturas, a forma wurtzita é a mais comumente utilizada. Essa estrutura cristalina se diferencia das demais devido às suas sub-redes interconectadas de  $O^{2-}$  e  $Zn^{2+}$ , onde os íons se interligam por tetraedros, aumentando a simetria polar do composto no eixo hexagonal (Zare *et al.*, 2022). Sendo essa diferença de polaridade, o principal fator a influenciar no surgimento de defeitos, na corrosão e no crescimento dos cristais (Wang, 2004).

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n, que apresenta diversas propriedades especialmente físico-químicas e ópticas fortemente cobiçadas (Zare *et al.*, 2022). Destacando-se por ser um dos óxidos metálicos mais seguros e econômicos, podendo ser obtido em uma ampla variedade de morfologias, como nanotubos, nanoflocos, nanobastões, nanocintos e nanoflores (Paulkumar *et al.*, 2014; Paulkumar *et al.*, 2013; Rajeshkumar, 2016; Walia, 2014).

As nanopartículas (NPs) de óxido de zinco apresentam diversas propriedades e aplicações em várias áreas. Na área biomédica, por exemplo, são comumente utilizadas e estudadas com o objetivo de servir como sistemas de liberação de medicamentos. Além disso, essas nanopartículas demonstram propriedades anticancerígenas, antifúngicas, antidiabéticas, antivirais, antibacterianas, antimicrobiana, antioxidante, cicatrizante e anti-inflamatória (Sherly *et al.*, 2014; Sangeetha; Rajeshwari; Venckatesh, 2011; Rahman *et al.*, 2018).

Sendo amplamente utilizado na área médica, por conta do zinco ser comumente encontrado em todos os tecidos do corpo humano. Demonstrando ser um componente importante no organismo, para um bom funcionamento de um grande número de enzimas e macromoléculas, desempenhando papéis estruturais e de cofator enzimático. É um material necessário para o desempenho adequado das metaloproteínas (Klug; Rhodes, 1987; Król *et al.*, 2017; Gudkov *et al.*, 2021).

Além da aplicação biológica, as nanopartículas de óxido de zinco possuem um band gap de 3,37eV e uma energia de ligação de excitação de 60meV, apresentando

uma natureza covalente que se situa na fronteira entre semicondutores e materiais covalentes iônicos. (Wellings *et al.*, 2008). Essas nanopartículas também demonstram alta estabilidade térmica e mecânica, o que as torna um material promissor para o uso em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, diodos emissores de luz e lasers (Zhang *et al.*, 2012; Kołodziejczak-Radzimska; Jesionowski; Krysztafkiewicz, 2010).

E devido a suas características e propriedades, os bionanocompósitos à base de óxido de zinco, têm ganhado ampla atenção na atualidade (Mallakpour; Sirous; Hussain, 2021). Segundo o trabalho de Fortunati *et al.* (2018), com a presença de nanopartículas de ZnO, integradas a matriz poliméricas de exemplos como a quitosana, espera-se identificar uma melhoria em suas características e propriedades. Sugerindo, que com a dopagem destes óxidos, compósitos promissores podem ser produzidos, adquirindo uma boa perspectiva de seu uso no setor alimentício, biomédico, fotocatalisadores, dentre outros.

### 1.3 QUITOSANA APLICADA A SUPERCAPACITORES

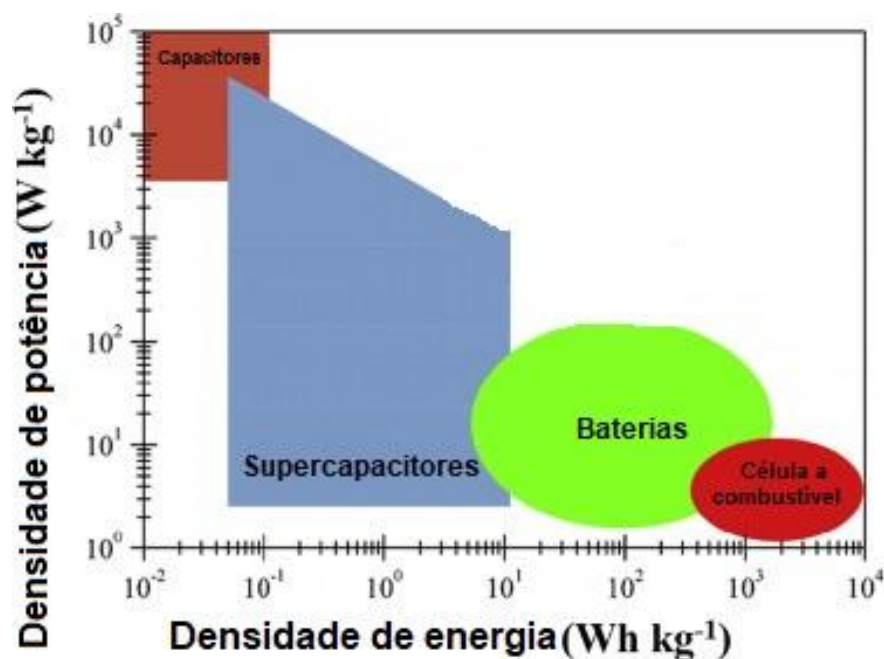
Com o aumento da demanda de energia nas últimas décadas, houve também uma necessidade crescente para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia renovável e de alto desempenho, e que apresentem características ecologicamente corretas (Vinodh *et al.*, 2021). Tendo sido produzidos dispositivos não convencionais, como: baterias, células a combustível e supercapacitores. Baseados na conversão de energia eletroquímica, sendo este um tipo de energia constantemente debatido para a obtenção de energia limpa (Sharma *et al.*, 2019).

Por meio da análise do diagrama de Ragone demonstrado na Figura 2, é indicado os diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia e suas características referentes a sua densidade de energia e densidade de potência. Possibilitando perceber que dentre os diversos dispositivos produzidos, os supercapacitores apresentam características significativamente mais promissoras que os demais. No diagrama, as baterias e células a combustível de baixa temperatura, são indicadas como mecanismos que apresentam uma densidade de energia bastante elevada e atrativa, contudo com densidade de potência limitada

(Raghavendra *et al.*, 2020). Os capacitores convencionais, por outro lado, apresentam uma elevada densidade de potência, e uma baixa densidade de energia (Yadlapalli *et al.*, 2022).

Enquanto que os supercapacitores, ou capacitores eletroquímicos, preenchem a lacuna entre esses dois tipos de dispositivos. Demonstrando uma alta densidade de potência, e uma alta densidade de energia, tendo um caráter promissor para aplicações onde ocorrem explosões de energia. Podendo fornecer milhares de vezes mais energia em um volume, além de comumente apresentarem uma vida útil mais longa (Sharma *et al.*, 2019; Kötz; Carlen, 2000; Frackowiak; Beguin, 2001; Stoller *et al.*, 2008).

**Figura 2.** Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia.



**Fonte:** Vinodh *et al.*, 2021. Adaptado.

Inventados em meados do século XIX, os supercapacitores oferecem diversas vantagens em comparação aos capacitores convencionais. Incluindo alta densidade de potência, resposta rápida durante os ciclos de carga e descarga, vida útil

estendida, baixa resistência de entrada e um perfil ambiental mais promissor (Sahin; Blaabjerg, 2020; Glavin; Hurley, 2012).

O supercapacitor do tipo elétrico de dupla camada (do inglês, Electric Double Layer) (EDL), também conhecido como ultracapacitor, são dispositivos elétricos que conseguem armazenar de 10 a 100 vezes mais eletricidade e transferir energia de forma mais eficiente, comparado a baterias e capacitores convencionais (Miller; Simon, 2008). Ocorrendo quando existe uma diferença de potencial aplicada, causando a migração dos íons eletrolíticos para a superfície dos eletrodos, resultando na obtenção de uma capacitância elétrica significativamente promissora.

Ademais, é importante ressaltar também, que além dos capacitores de dupla camada, existem também os pseudocapacitores, que são obtidos por meio de reações redoxes (Namisnyk; Zhu, 2003). Esses pseudocapacitores promovem o aumento de sua capacitância e densidade energética devido à ocorrência de processos faradaicos. Eles incorporam em sua estrutura óxidos metálicos, como o  $MnO_2$  e  $RuO_2$ , sinalizados no trabalho de Sahin, Blaabjerg e Sangwongwanich (2022). Dessa forma, os pseudocapacitores melhoram as propriedades elétricas do supercapacitor, especialmente em seus eletrodos, pois os óxidos acabam por comportar-se como eletrodos capacitivos.

No entanto, embora estes dispositivos apresentem um caráter ecologicamente correto, para a produção desses supercapacitores, diversos materiais não renováveis são utilizados, o que pode gerar repercussões ambientalmente negativas. Tendo isso em vista, a quitosana tem sido estudada para a construção dos eletrodos desses dispositivos, por serem materiais renováveis, sustentáveis e abundantes (Okonkwo, P.; Collins; Okonkwo, E., 2017). Dentre os polímeros estudados, a quitosana tem se mostrado de grande relevância para essa aplicação (Jiang *et al.*, 2023; Panda; Yang; Chang, 2021; Wang *et al.*, 2022; Meng *et al.*, 2022).

Devido às suas excepcionais propriedades, como atoxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, assim como de sua abundância e das técnicas de produção eficazes e sustentáveis, além de apresentar alta resistência mecânica. A quitosana tem sido amplamente utilizada na obtenção de eletrodos e eletrólitos que são mais seguros, sustentáveis e de alto desempenho (Wang *et al.*, 2017; Rostami; Khodaei, 2023).

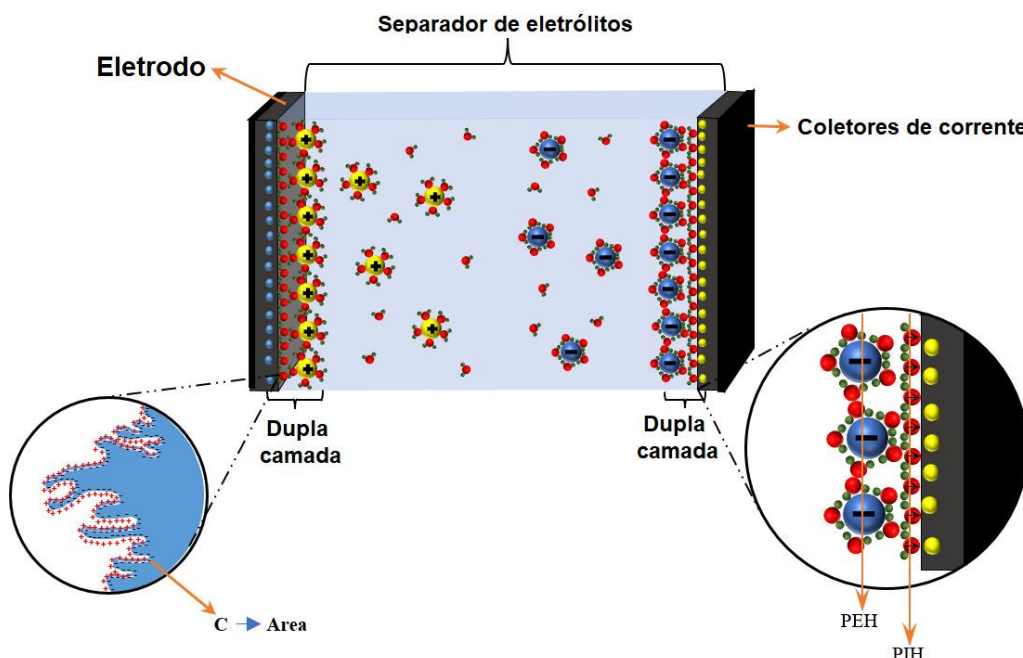
No entanto, a quitosana se comporta como um isolante, apresentando baixa condutividade iônica. Entretanto, sua estrutura de rede polimérica versátil, devido à presença de grupos funcionais OH e NH<sub>2</sub>, permite a modificação de suas propriedades (Rostami; Khodaei, 2023). Havendo estudos como o de Torvi, Naik e Kariduraganavar (2018), demonstrando que com a incorporação de diferentes materiais como o grafeno e polianilina, observou-se uma melhora da condutividade assim como uma alta densidade de corrente.

Vale ressaltar ainda que a quitosana contém poros, e o controle sobre essa porosidade, acaba por melhorar a difusão de íons. Reduzindo os riscos de curto-circuito e aprimorando a estabilidade do supercapacitor (Lin *et al.*, 2021). As propriedades eletrolíticas da quitosana permitem respostas mais rápidas durante os momentos de abastecimento e distribuição elétrica. Essas características são consequências da elevada capacitância específica e do aprimoramento de sua condutividade elétrica. Assim, os filmes de quitosana se destacam como uma escolha sustentável, de ótimo custo-benefício e versátil para o armazenamento de energia (Roy; Tahmid; Rashid, 2021).

#### 1.4 CONTEXTUALIZAÇÃO E ESTRUTURAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO

Considerando o grande potencial da quitosana (Wang *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2023; Vorobiov *et al.*, 2021) e das nanopartículas de óxido de zinco (Cardozo *et al.*, 2024; Ammar *et al.*, 2021; Cardozo; Stingl; Farooq, 2024) no desenvolvimento de sistemas de geração e acumulação de energia a partir de fontes sustentáveis. O presente trabalho refere-se ao desenvolvimento e à utilização de filmes de quitosana, integrados a nanopartículas de óxido de zinco puras, assim como dopadas com prata (Ag@ZnO) e com ácido fólico (AF@ZnO), como material base para a montagem de um sistema separador de eletrólitos. Visando melhorar não apenas a condutividade elétrica dos filmes, como também sua resistência mecânica, além das propriedades antibacterianas presentes principalmente na prata e no ZnO.

**Figura 3.** Estrutura de supercapacitor incorporado com filme de quitosana.



**Fonte:** Autoria própria.

Sendo ilustrada pela Figura 3, a aplicação dos filmes nanocompósitos de quitosana, que apresentam promissora aplicação como separadores de eletrólitos. Devido às suas eficientes características de condutividade iônica e estabilidade mecânica. Sendo adequados para aplicações diversas, partindo desde dispositivos eletrônicos portáteis, até dispositivos de armazenamento de energia em larga escala.

Para apresentar o trabalho realizado, esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos principais. O capítulo 1 é dedicado à introdução, onde são apresentados os principais materiais utilizados, suas características e possíveis aplicações, além de uma revisão da literatura a qual fundamentou o tema. No capítulo 2, são delineados os objetivos gerais e específicos do estudo. O capítulo 3 descreve a metodologia desenvolvida para a produção dos materiais estudados, indicando também as

análises realizadas. No capítulo 4, são discutidos e apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações mencionadas no capítulo 3. O Capítulo 5 traz as conclusões do trabalho. Enquanto o capítulo 6 aponta algumas perspectivas futuras, baseadas nas experiências adquiridas durante o desenvolvimento da pesquisa.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem como objetivo geral, o desenvolvimento de filmes finos compósitos sustentáveis à base de quitosana, dopados com nanopartículas de óxido de zinco puras, nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata e nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico, para estudo de suas propriedades e investigar suas possíveis aplicações em supercapacitores.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Obter filmes finos de quitosana dopados e não dopados, com nanopartículas de ZnO, Ag@ZnO e AF@ZnO.
- Realizar caracterização óptica, mecânica, elétrica e estrutural dos filmes nanocompósitos de quitosana dopados e não dopados.
- Determinar a concentração dos dopantes, resultantes em: aumentar a estabilidade térmica, mecânica e condutividade.
- Identificar a melhor combinação filme de quitosana-nanopartículas como separador de eletrólitos para supercapacitores.



## MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.3 MATERIAIS

No desenvolvimento dos filmes do presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais: quitosana em pó adquirida da Polymar Ciência e Nutrição S/A, Fortaleza-CE, Brasil com grau de desacetilação de 85% e odor específico, ácido acético glacial PA ( $C_2H_4O_2$ ) da Dinâmica Química Contemporânea LTDA, água destilada e nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO), Óxido de Zinco dopado com Ácido Fólico (AF@ZnO) e Óxido de Zinco dopado com Prata (Ag@ZnO). Enquanto que os materiais utilizados para a síntese das nanopartículas foram: água destilada, água ultrapura (Milli-Q, Tipo I), nitrato de zinco hexa hidratado ( $Zn(NO_3)_{2.6}H_2O$ ), ácido cítrico, nitrato de prata ( $Ag(NO_3)$ ).

### 2.4 MÉTODOS

#### 2.4.1 Síntese verde das nanopartículas de óxido de zinco

Para síntese das nanopartículas de óxido de zinco por meio de um método sol-gel VERDEQUANT adaptado (Rodrigues *et al.*, 2019; Stingl *et al.*, 2023; Picasso *et al.*, 2022). Foi usado o citrato de zinco. Obtido por meio do uso de ( $Zn(NO_3)_{2.6}H_2O$ ), misturado com uma solução de ácido cítrico, previamente solubilizado em água destilada em uma proporção molar de 1,3. Sendo adicionado a solução em seguida, soro de leite, em uma proporção de ácido cítrico:soro de leite igual a 60:40. A solução resultante foi deixada em agitação constante por 1 hora a 80°C de temperatura em chapa de aquecimento, para completar o processo de gelatinização do material.

Após o tempo de agitação, foi observado a obtenção de xerogel de coloração marrom, e aspecto estético ligeiramente transparente. Sendo em seguida, levado a aquecimento a 100°C para eliminação do excesso das moléculas de água. Sendo por fim levado a mufla, para ser calcinado em uma temperatura variando de 200 a 1000°C por 1 hora, adquirindo o fim do processo nanopartículas de óxido de zinco.

#### **2.4.2 Síntese verde das nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata e ácido fólico**

Para a produção das nanopartículas dopadas, foi novamente usado a metodologia sol-gel VERDEQUANT adaptado, tendo sido inicialmente misturado o nitrato de prata em uma solução aquosa de nitrato de zinco hexahidratado, com uma proporção de 5% massa/massa. Para em seguida ser acrescentado um gel de polímero vegetal, deixando a mistura em agitação constante a 80°C por 1 hora, produzindo ao final um xerogel.

Sendo realizada em seguida a calcinação do material, em mufla a 200°C por 1 hora, resultando na obtenção de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata (Ag@ZnO) (Cardozo; Stingl; Farooq, 2024). Sendo a metodologia repetida também, para a dopagem das nanopartículas com o ácido fólico posteriormente.

#### **2.4.3 Método de Obtenção de Filmes Finos de quitosana**

Para a obtenção dos filmes finos de quitosana pura, foi inicialmente preparada uma solução estoque de 400 mL de ácido acético a 15% (Hernández-Rangel *et al.*, 2019). Em seguida, pesou-se 0,5 g de quitosana em pó, que foi então submetida à agitação constante com a adição de 50 mL da solução de ácido acético a 15% em temperatura ambiente. O processo se manteve por aproximadamente 2 h, até observar-se a dissolução completa do polímero, como demonstrado na Figura 4.

Após completa homogeneização, a solução foi então filtrada a vácuo utilizando papel filtro com porosidade de 8 micrômetros. Em seguida, alíquotas de 20 mL da solução filtrada foram transferidas para placas de Petri de dimensões 90 x 15 mm e deixadas para secar em estufa a uma temperatura de 40°C durante 5 horas (Yoshida; Junior; Franco, 2009).

**Figura 4.** Metodologia de síntese para obtenção de filmes finos de quitosana.



Fonte: Autoria própria.

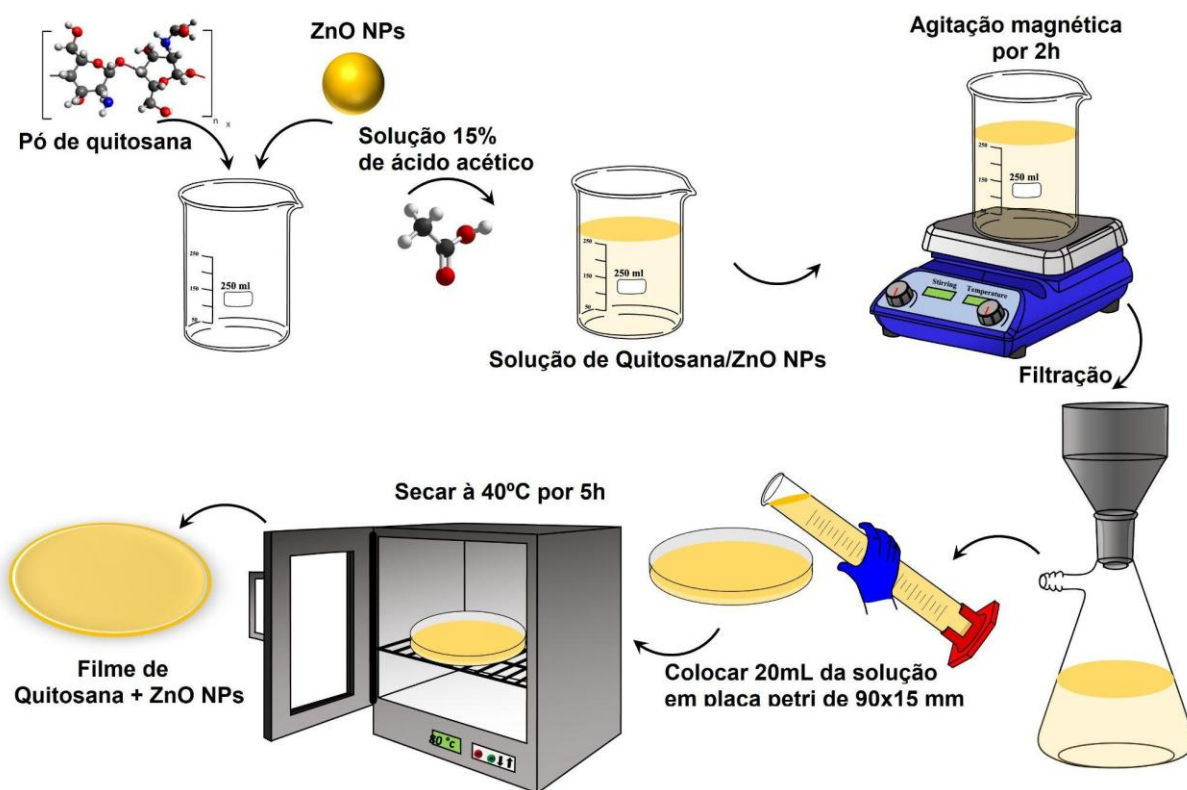
#### **2.4.4 Método de Obtenção de Filmes Finos de Quitosana dopados com nanopartículas à base de ZnO NPs**

Os filmes foram preparados pelo método de fundição em solução ácida indicado na figura 5 (Masi *et al.*, 2019). Resumidamente, em um béquer de 100 mL foi adicionado 0,5 g de quitosana e 2% de NPs de ZnO em relação à massa de quitosana. As substâncias foram previamente agitadas ainda secas, buscando promover melhor homogeneização. Em seguida, foi adicionado 50 mL da solução estoque de ácido acético a 15%. A mistura foi colocada sob agitação constante com agitador magnético por 2 h. Ao final da agitação, a solução filmogênica dopada foi filtrada a vácuo com papel filtro 8 de micrômetros quantitativo.

Esse procedimento foi repetido para a obtenção dos filmes com concentrações de 5%, 7% e 10% de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), bem como das nanopartículas dopadas com ácido fólico (AF@ZnO) e prata (Ag@ZnO), nas mesmas concentrações. Sendo essas nanopartículas de ZnO dopadas com uma relação massa/massa de 5%. Por fim, alíquotas de aproximadamente 20 mL foram transferidas para placas de Petri de 90 x 15 mm e deixadas para secar em estufa a

uma temperatura de 40°C por cerca de 5 horas, sendo esta metodologia ilustrada na Figura 5.

**Figura 5.** Filmes finos de quitosana obtidos na dopagem com ZnO NPs nas concentrações de 2%, 5%, 7% e 10%.



Fonte: Autoria própria.

## 2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.5.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-x, ou DRX, é um método que consiste na incidência de raios-x sobre um material, permitindo a identificação do composto por meio dos ângulos e picos observados no padrão de difração. Cada material apresenta uma organização periódica de seus cristais, e essas estruturas, conhecidas como planos cristalográficos são fundamentais para a identificação do composto, pois difratam a luz em padrões característicos. Essa técnica é amplamente utilizada para determinar

a estrutura atômica e molecular de cristais, possibilitando a análise detalhada das propriedades físicas dos materiais (Chauhan, A.; Chauhan, P., 2014).

A difração de raios-X (DRX) foi realizada utilizando-se um difratômetro Rigaku SmartLab® (Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife-PE). O qual detém uma fonte de raios-x de anodo rotativo PhotonMax de alto fluxo de 9kW, que é acoplada a um detector semicondutor multidimensional 2D de alta resolução, suportando diferentes métodos de medição, como 0D, 1D e 2D.

A amostra de pó dos NPs de ZnO/AF@ZnO/Ag@ZnO NPs e dos filmes não dopados e dopados obtidos, foram analisadas usando os parâmetros de  $2\theta$  de 10-90, com etapa de varredura a  $0,01^\circ$  e velocidade de varredura a  $1^\circ/\text{min}$ . Os dados de DRX obtidos foram analisados e plotados usando o software Origin, no qual os gráficos foram gerados. Em seguida, os picos obtidos para as nanopartículas de óxido de zinco e para a quitosana foram comparados com os padrões de referência do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

### **2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS acoplado**

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado, as amostras foram preparadas depositando os materiais em um stub de alumínio coberto com fita de carbono, o que promoveu uma melhor aderência. Em seguida, as amostras foram submetidas a um processo de metalização, sendo recobertas com ouro. As amostras analisadas incluíram nanopartículas de ZnO, AF@ZnO e Ag@ZnO, bem como filmes de quitosana não dopados e dopados, com concentrações de 2%, 5%, 7% e 10% de nanopartículas de ZnO, tanto puras quanto dopadas com prata e ácido fólico.

As imagens e o mapa de composição foram obtidos em microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira 3, com fonte de emissão de elétrons FEG Schottky com EDS acoplado (Programa de Pós-graduação em Ciência dos materiais, UFPE, Recife-PE). E em um Tescan Vegas 3, com EDS acoplado (Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Cabo de Santo Agostinho-PE).

### **2.5.3 Espectroscopia UV/VIS**

A análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) foi realizada no Laboratório de Terras Raras (Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife-PE), obtendo os espectros de absorção dos filmes dopados e não dopados, utilizando um espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-VIS. Os filmes foram cortados em pequenos pedaços e colocados em suporte adequado. Para observar o espectro de absorbância, investigou-se a faixa entre 190 nm e 600 nm, com largura de fenda de 1 nm.

### **2.5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência**

Os espectros de emissão e excitação foram coletados no Laboratório de Terras Raras (Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife-PE), utilizando-se um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3. Para a mensuração dos espectros de emissão, foi utilizada uma onda de excitação a 325 nm, e de emissão em 400 nm, com fendas de excitação e emissão de 3 nm.

### **2.5.5 Espectroscopia na Região Do Infravermelho (FT-IR)**

Os espectros de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) foram obtidos na Central Analítica (Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife-PE) utilizando-se um espectrômetro SHIMADZU - IRSpirit Fourier Transform Infrared Spectrophotometer. Os espectros das amostras foram armazenados com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e analisados à temperatura ambiente, feitas no modo de reflectância total atenuada (atr).

### 2.5.6 Análise Térmica

As análises térmicas foram feitas mediante análise termogravimétrica (TGA) e da análise térmica diferencial (DTA) dos materiais dopados e não dopados, coletados no Laboratório de Terras Raras (Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife-PE) com a utilização de um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-60/60H, em porta amostra de platina com taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 20°C até 900°C em atmosfera de nitrogênio.

### 2.5.7 Teste de Tração

Os testes de tração dos materiais dopados e não dopados, foram coletados no Laboratório de Solidificação Rápida (Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa-PB), utilizando uma máquina universal de ensaios SHIMADZU servopulser EHF50KN, com velocidade de carregamento de 10 mm/min, em ensaio estático. Foram preparados 13 corpos de prova dos filmes de diferentes concentrações de dopantes. Tendo 2 cm de largura e 8 cm de comprimento, seguindo a norma ASTM D882, e sendo submetidos a tração.

### 2.5.8 Teste de Impedância

Os testes de impedância dos filmes não dopados e dopados com variadas concentrações de nanopartículas de Ag@ZnO, foram coletados no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais (Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife-PE). Obtidos por intermédio de um analisador de impedância, Solartron 1260 (Hampshire, Reino Unido), acoplado a uma unidade de interface dielétrica 1296, e com o sistema de porta amostras 12962A. Tendo sido investigados usando uma corrente alternada de amplitude de 10 mV, em uma faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 RESULTADOS

Ao final do processo de síntese, foi obtido um filme resistente, maleável, transparente e fino. Os filmes obtidos com base apenas na quitosana pura demonstraram-se translúcidos, como visto na Figura 6 e Figura 7.

**Figura 6.** Filme fino de quitosana.



**Fonte:** Autoria própria.



**Figura 7.** Teste de transparência do filme fino de quitosana pura.

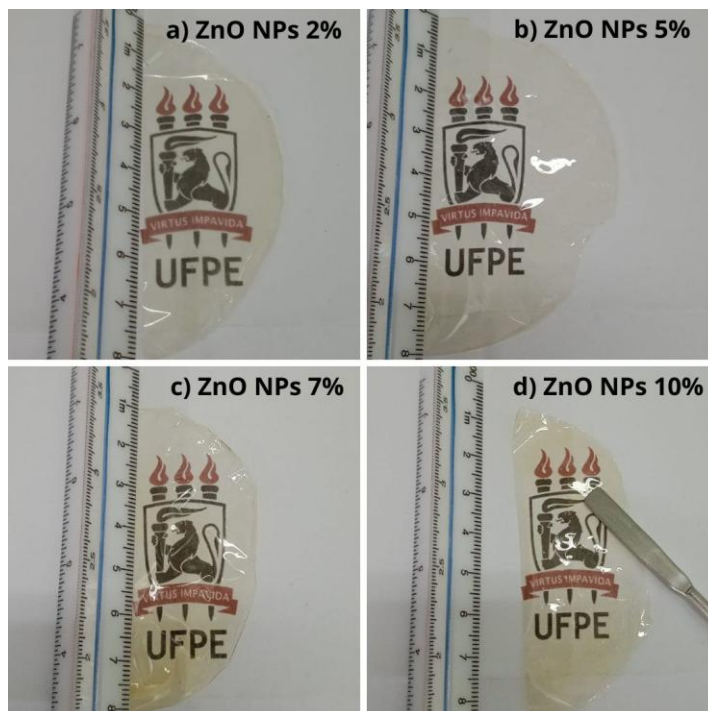


**Fonte:** Autoria própria.

Foi utilizado para produção de filmes de quitosana, a quitosana em pó de coloração branca, além de nanopartículas de óxido de zinco puro, e nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata e com ácido fólico, todas também na forma de pó. Cada variação de ZnO NPs apresentava uma cor característica, que também foi observada durante a obtenção dos respectivos filmes.

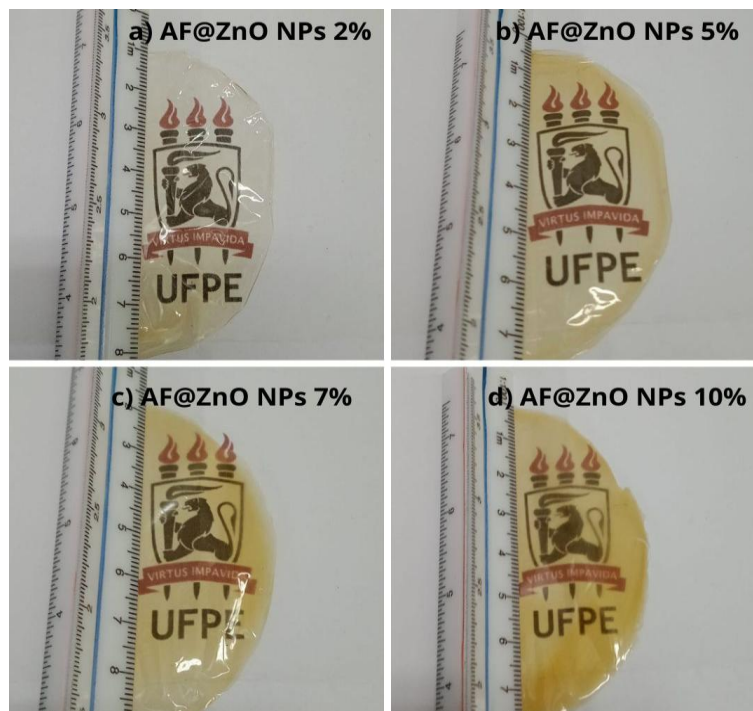
As nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico exibiam uma coloração laranja acastanhada, as nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata apresentavam uma cor preta escura e, por fim o óxido de zinco puro indicou uma coloração branca. Ao final da síntese dos filmes, foi possível observar que os nanocompósitos formados acabaram por incorporar as cores das nanopartículas usadas. O que interferiu na transparência dos mesmos, como demonstrado na Figura 8, Figura 9 e Figura 10.

**Figura 8.** Teste de transparência dos filmes dopados com ZnO NPs.



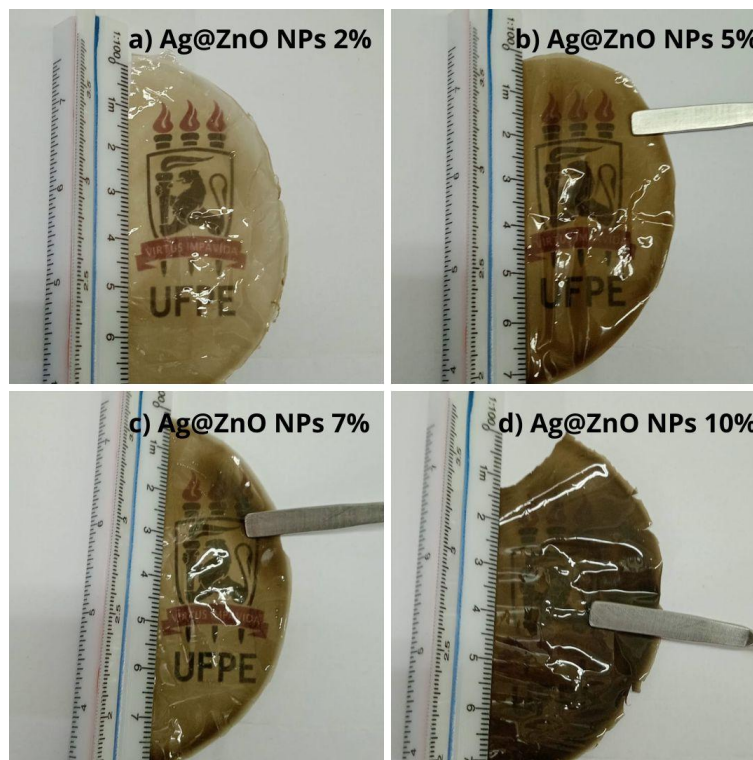
Fonte: Autoria própria.

**Figura 9.** Teste de transparência dos filmes dopados com AF@ZnO NPs.



Fonte: Autoria própria.

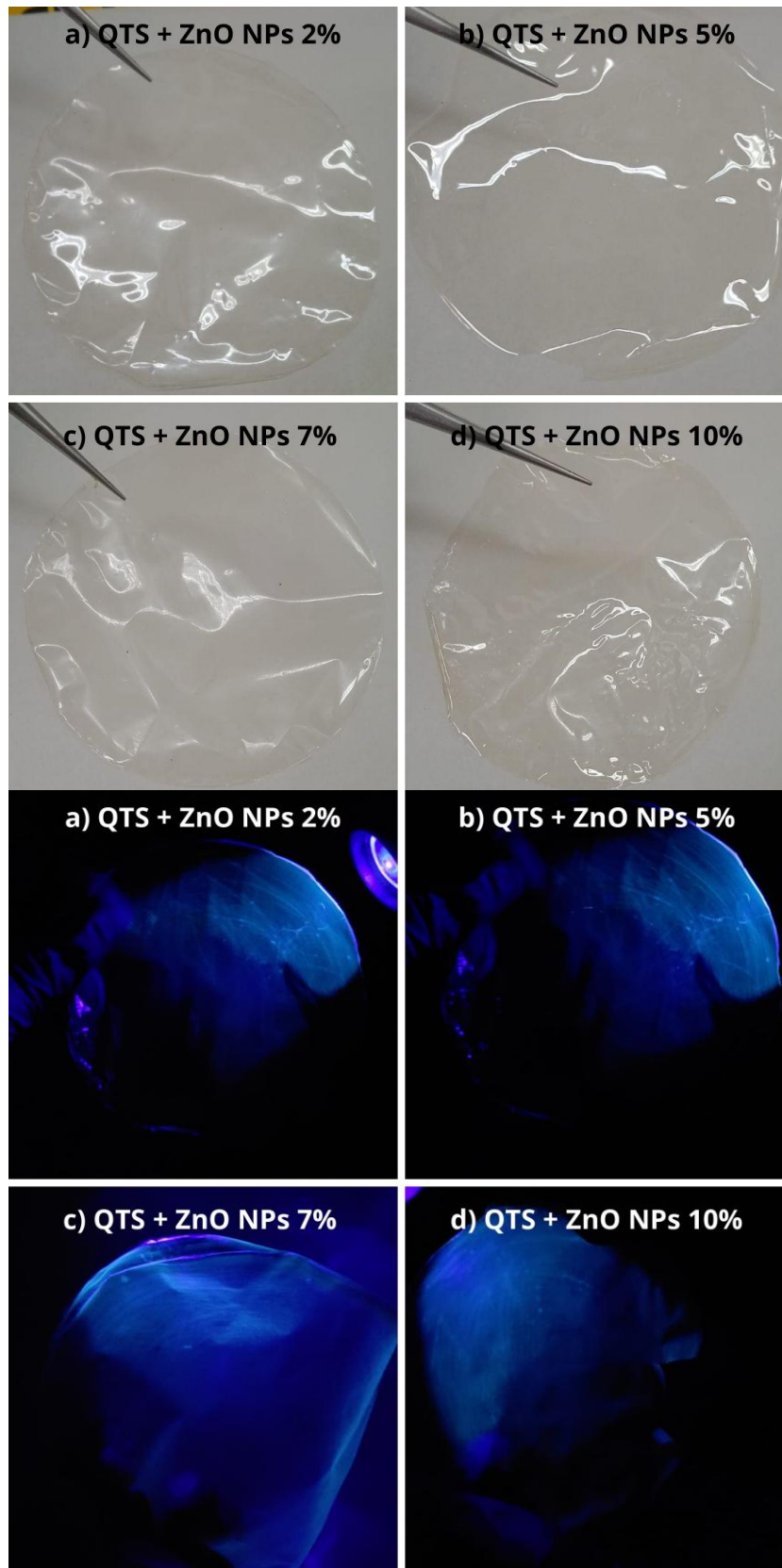
**Figura 10.** Teste de transparência dos filmes dopados com Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

Além disso, a adição das nanopartículas também alterou a resposta dos filmes quando expostos a uma luz roxa, resultando em comportamentos distintos para cada grupo de nanocompósitos obtido. Nos filmes dopados com nanopartículas de ZnO puras (Figura 11), observou-se uma luminescência fraca na região verde, que se manifestava principalmente nas bordas e se intensificava em direção ao centro à medida que a concentração do óxido aumentava.

**Figura 11.** Filmes finos de quitosana dopados com ZnO NPs.

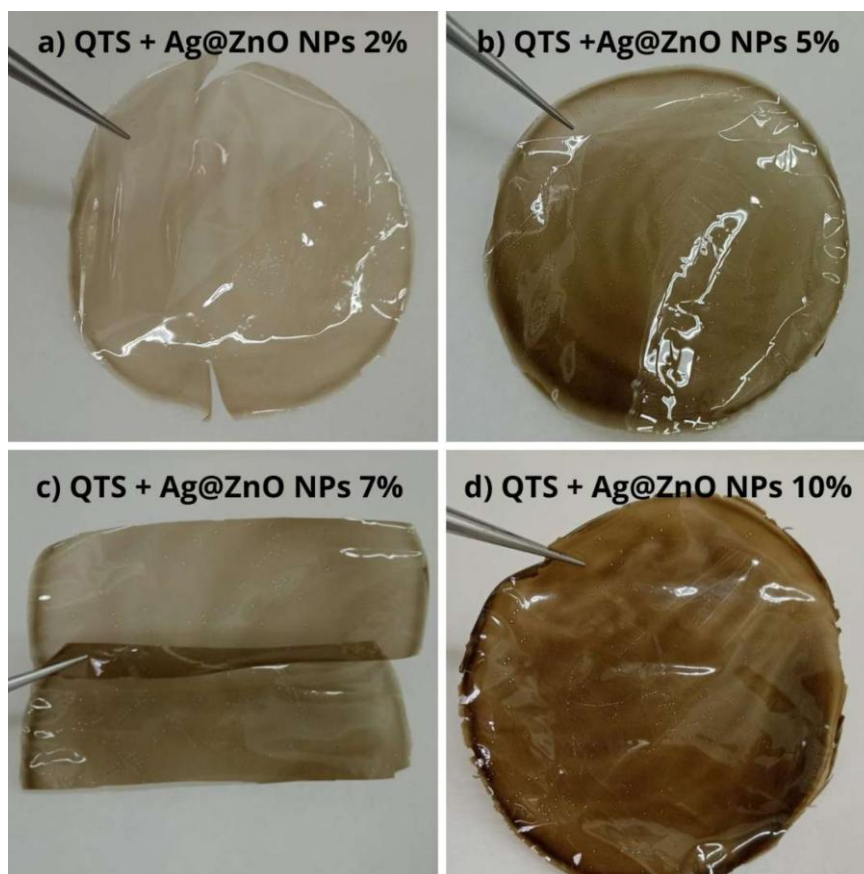


**Fonte:** Autoria própria.



Nos filmes dopados com nanopartículas de Ag@ZnO, não foi observada uma luminescência significativa (Figura 12). Sugerindo que, a incorporação das nanopartículas de óxido de zinco com prata, e em seguida ao polímero, pode ter ocasionado uma alteração no comprimento de onda necessário para excitar o material, que deixou de ser na região do violeta.

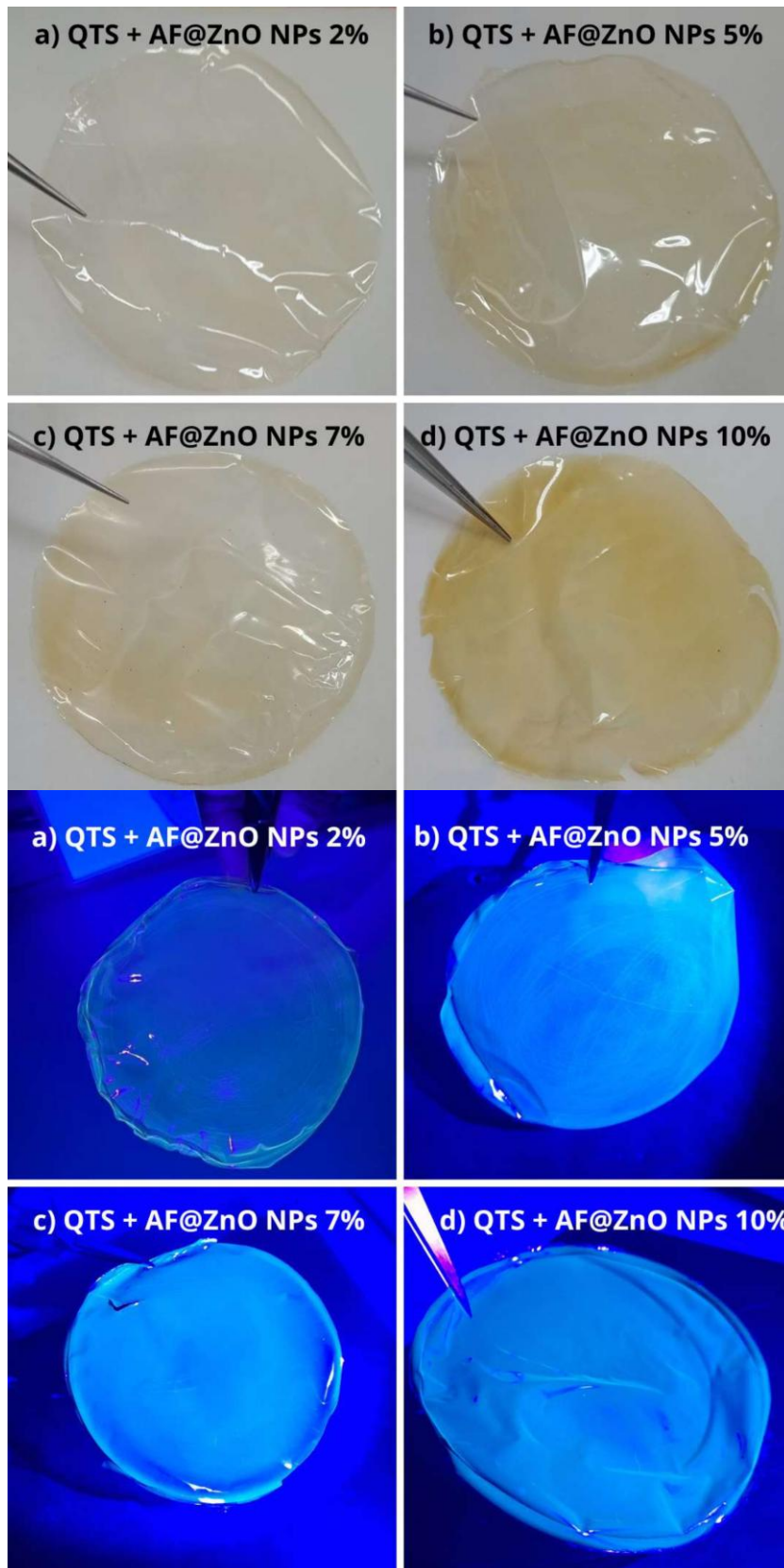
**Figura 12.** Filmes finos de quitosana dopados com Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

No entanto, com a incorporação do ácido fólico às nanopartículas de óxido de zinco, observou-se um aumento considerável da luminescência na cor verde quando expostas a uma luz violeta (Figura 13). Esse efeito é atribuído à presença do ácido fólico no material. Além disso, foi perceptível que, à medida que a concentração de dopagem aumentava, o filme apresentava um brilho mais intenso.

**Figura 13.** Filmes finos de quitosana dopados AF@ZnO NPs.



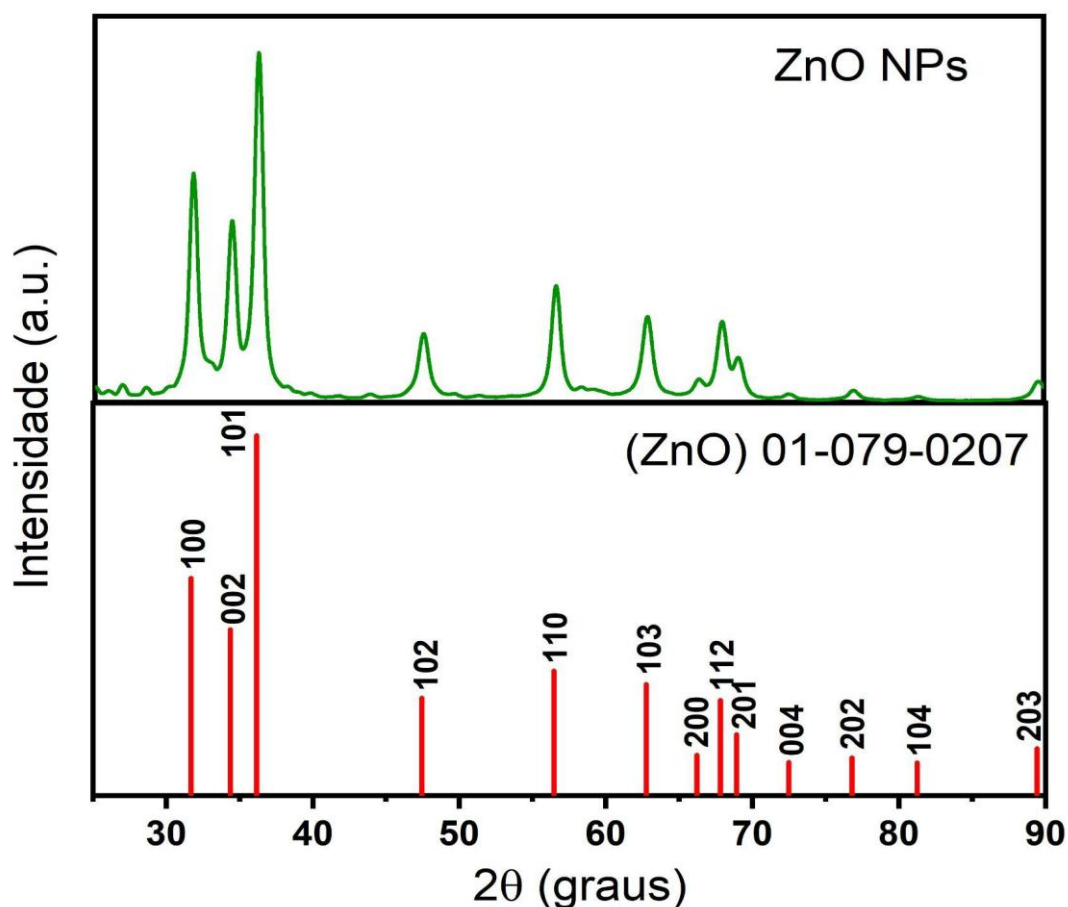
**Fonte:** Autoria própria.

### 3.1.1 Caracterização das Nanopartículas de Óxido de Zinco puras e dopadas

#### 3.1.1.1 Difractometria De Raios-X (DRX)

Na Figura 14 é demonstrada o difratograma das nanopartículas de ZnO puras usadas na dopagem. Demonstrando boa cristalinidade, conforme indicado pelos picos condizentes com os 13 picos nos valores  $2\theta$  nas faixas de: 31,69; 34,38; 36,18; 47,45; 56,46; 62,76; 66,21; 67,80; 68,92; 72,47; 76,78; 81,25 e 89,41. Esses picos correspondem ao padrão consistente com o código ICSD 01-079-0270, estabelecendo uma formação efetiva de NPs de ZnO correspondente a uma estrutura hexagonal de sua célula unitária, derivada da fase wurtzita.

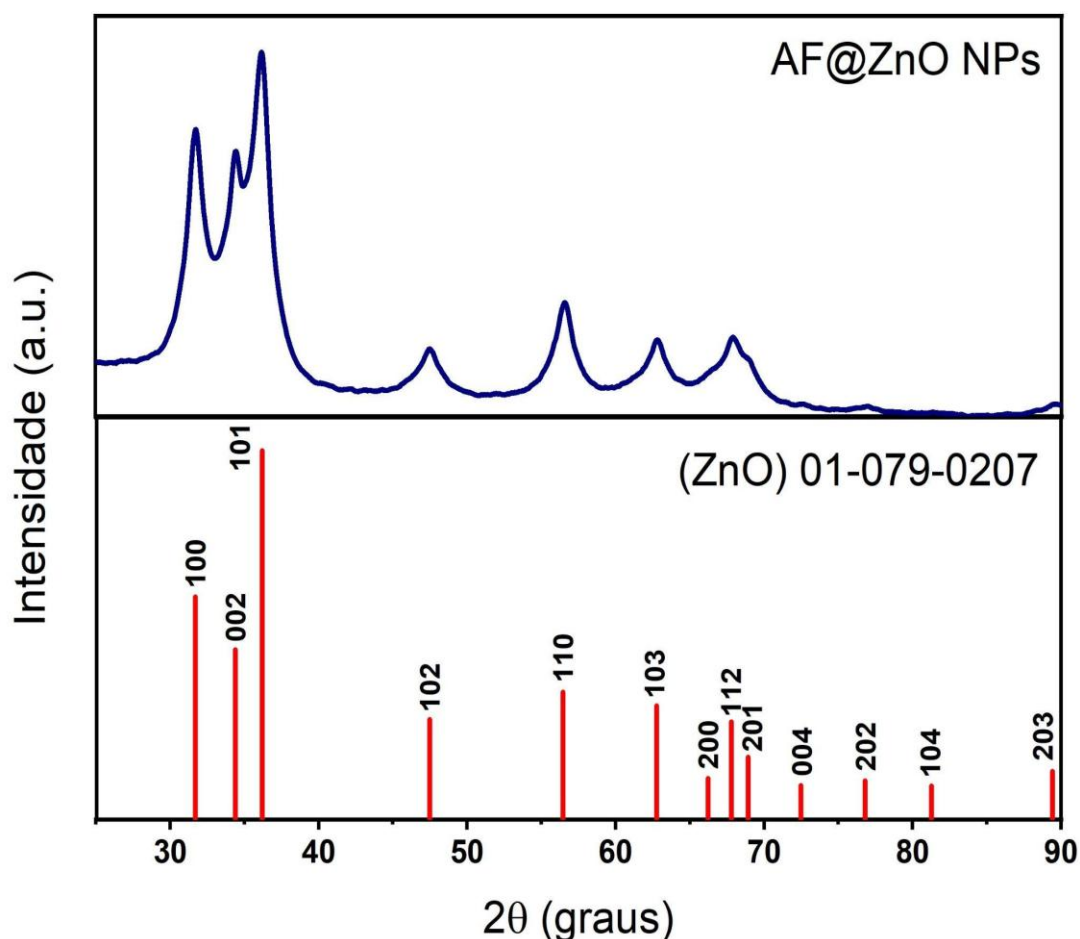
**Figura 14.** Difractograma de raios-x de nanopartículas de óxido de zinco puras.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 15, apresenta-se a análise de DRX das NPs de ZnO dopadas com ácido fólico, obtidas por meio de síntese verde. Notando-se a presença dos picos referentes ao ZnO, indicando uma eficaz formação das nanopartículas de óxido de zinco. Além disso, a ausência de picos distintos na análise indica um elevado grau de pureza das nanopartículas formadas (Alqarni *et al.*, 2024). Já com as nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico, é notável o efeito da dopagem com ácido fólico sobre o óxido de zinco, os picos das nanopartículas de óxido de zinco, são alargados, apresentando-se como bandas, evidenciando uma forte redução da cristalinidade do sistema. Esse fenômeno indica fortemente uma redução da cristalinidade do sistema (Mallakpour; Lormahdiabadi, 2020).

**Figura 15.** Difratoograma de raios-x de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico.

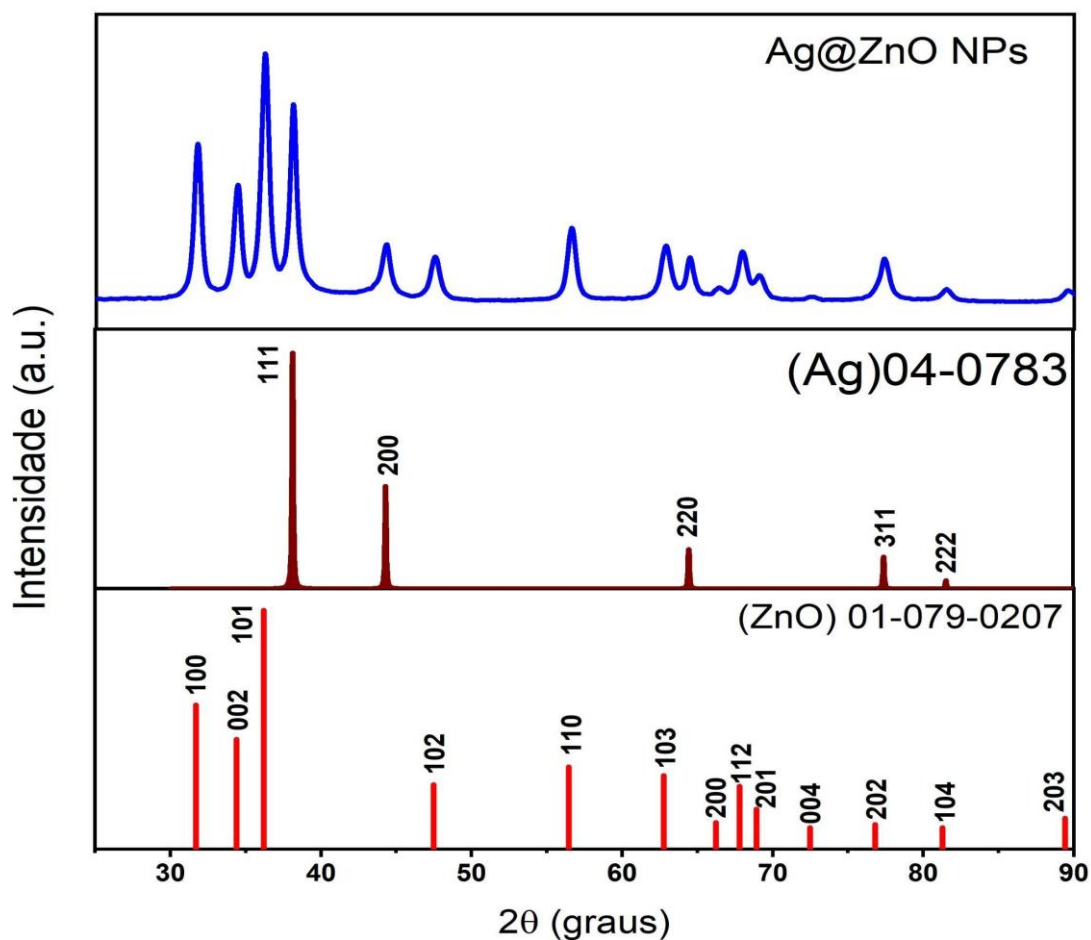


Fonte: Autoria própria.



Enquanto que na Figura 16 verifica-se o difratograma das Ag@ZnO, onde novamente foi demonstrando uma preservação da estrutura hexagonal em sua fase wurtzita, por meio da observação de todos os picos esperados para o ZnO. Indicando que com a incorporação da prata ao óxido, não houve perturbação na rede cristalina do mesmo. Porém, é possível identificar a presença do metal por seus picos indicado pelos índices de Miller (111), (200), (220) e (311), associados a forma cúbica da prata, sendo um padrão consistente com o código JCPDS 04-0783. Tendo sido verificado que para ambas as dopagens, a integração indicou-se como efetiva. Mantendo a integridade primária da rede cristalina do ZnO.

**Figura 16.** Difratograma de raios-x de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata.



**Fonte:** Autoria própria.

Enquanto que o tamanho dos cristalitos foi calculado, de forma comparativa, mediante a equação de Scherrer 4.1 e a equação de Williamson-Hall 4.2, para verificar se houveram mudanças após a dopagem ou não:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

$$\beta \cos \theta = 4\epsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{D} \quad (4.2)$$

Onde D se relaciona com o tamanho do cristalito (nm), k é uma constante que representa o fator de forma equivalente a 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios-x (Cu K $\alpha$ = 1,5406 Å= 0,1541 nm),  $\beta$  representa a largura total na metade do máximo dos mais intensos, e  $\theta$  é o ângulo de difração (Mustapha *et al.*, 2019).

Ambos os métodos resultaram em um tamanho de cristalito de 12 nm para o ZnO puro. Para as Ag@ZnO observou-se um tamanho de 14 nm, não demonstrando uma mudança significativa dos tamanhos se comparado ao ZnO puro. Por outro lado, com as nanopartículas de AF@ZnO foi observado uma diminuição variando o tamanho de 5,67 a 7,17 nm. Conforme indicado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Tabela de tamanho médio de cristalitos usando a equação de Scherrer e a análise de Williamson-Hall.

Nanopartículas	Williamson-Hall	Scherrer
ZnO	12,54 nm	12,60 nm
AF@ZnO	7,17 nm	5,67 nm
Ag@ZnO	14,57 nm	14,16 nm

**Fonte:** Autoria própria.

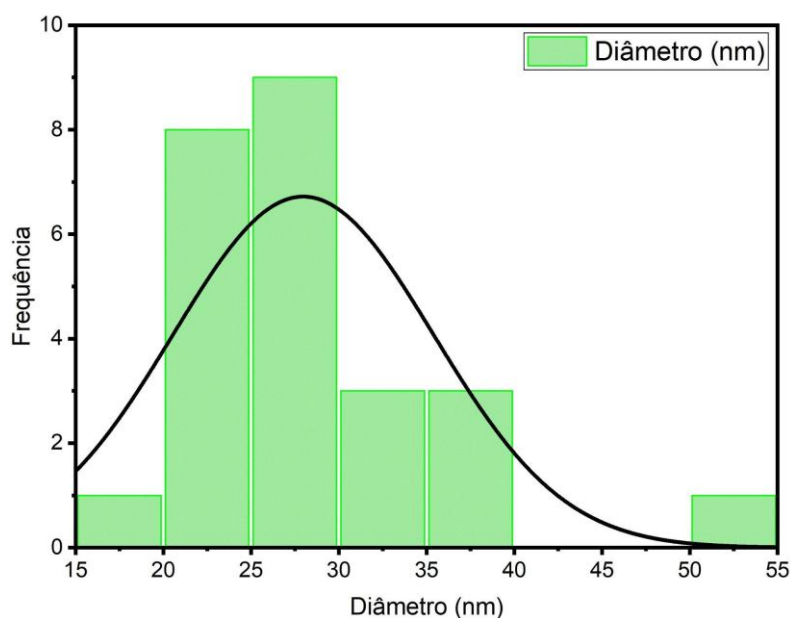
Esses resultados sugerem que, nas nanopartículas de Ag@ZnO, que demonstraram um leve crescimento do cristalito, poderia vir a ser um indicativo que a presença da prata atua como dopante anfotérico, que pode ocupar tantos sítios

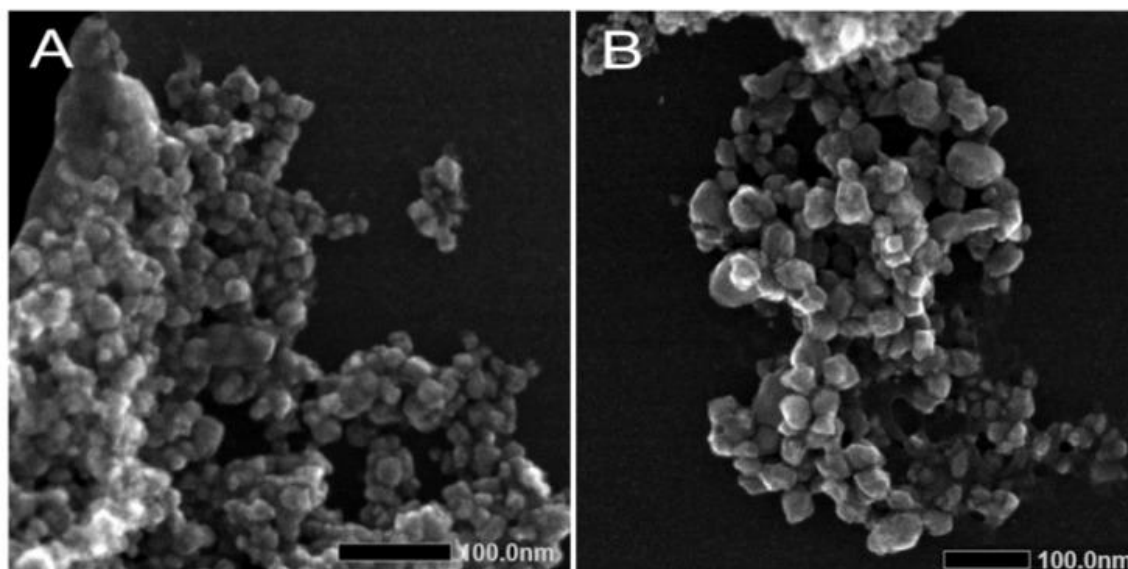
intersticiais como o retículo cristalino do óxido de zinco, vindo a promover um aumento não significativo do cristalito (Dehimi *et al.*, 2015; Rabell; Cruz; Juárez-Ramírez, 2021). Enquanto a diminuição observada nas nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico, sugere fortemente uma relação com o processo de amadurecimento de Ostwald (Mantzaris, 2005). Indicando que a dopagem interfere no crescimento dos cristalitos, conforme discutido no trabalho de Dutta e Ganguly (2012).

### 3.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS acoplado

Por intermédio da análise de microscopia eletrônica de varredura, foi possível examinar as características morfológicas das nanopartículas de ZnO puros, assim como das AF@ZnO e Ag@ZnO NPs usadas na dopagem. Na Figura 17, observou-se, primeiramente, a análise feita para as ZnO NP puras, além da estimativa do tamanho médio dessas nanopartículas. Gerando o histograma pelo software Origin, a partir do processamento de imagens realizadas no ImageJ com medição manual, foi possível determinar um tamanho médio de partícula de 27,5 nm, calculado com base na média  $\pm$  desvio padrão (DP) de um mínimo de 25 partículas.

**Figura 17.** Imagens obtidas mediante MEV e respectivo histograma das ZnO NPs.

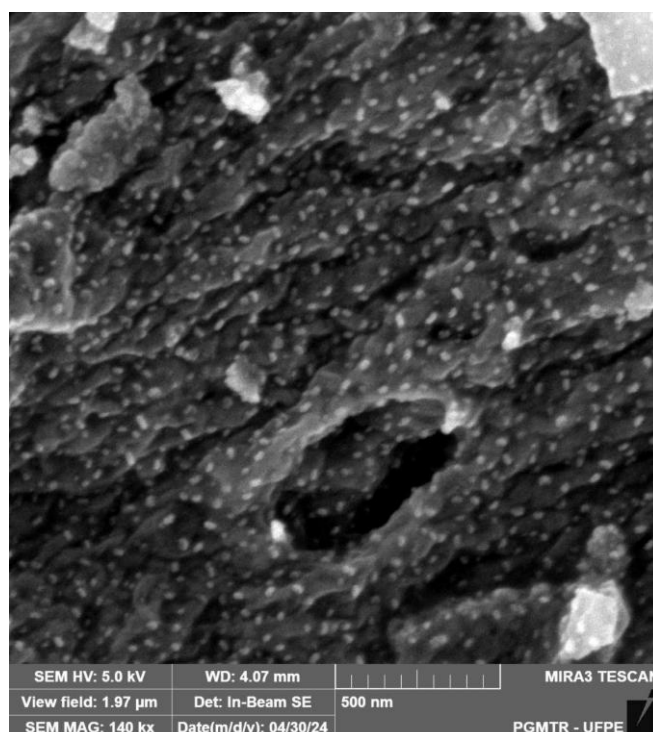
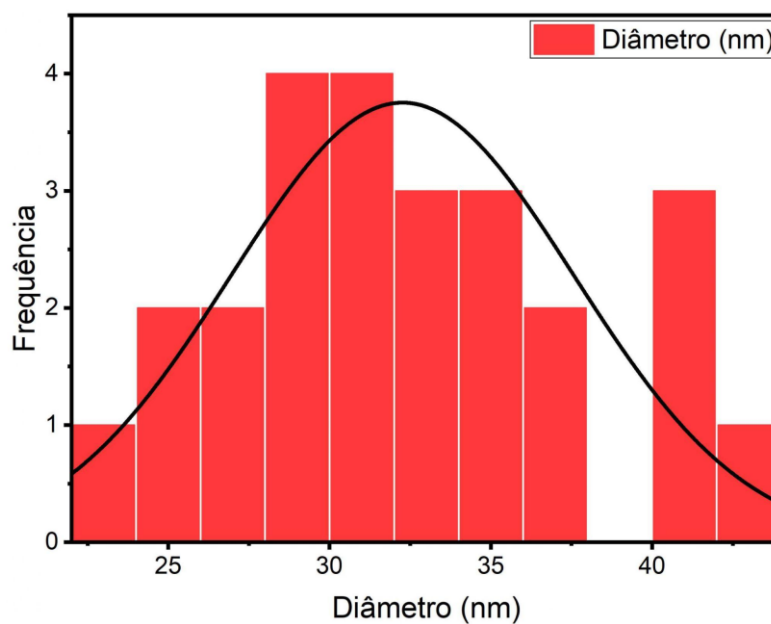




**Fonte:** Autoria própria.

Na Figura 18, observou-se em seguida a análise feita para as AF@ZnO NPs, tendo sido estimado o tamanho médio dessas nanopartículas de 30 nm, calculado com base na média  $\pm$  desvio padrão (DP) de um mínimo de 25 partículas. A imagem obtida por meio da microscopia revelou pontos brilhantes dispersos pelo pó das nanopartículas, sugerindo a presença das nanopartículas dopadas com ácido fólico (Mallakpour; Lormahdiabadi, 2020). Os pontos menores observados estão possivelmente relacionados às nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), que apresentam formas variadas, desde pseudo-esféricas até bastonetes, com sutis agregados, uma característica típica deste material (Porto *et al.*, 2017).

**Figura 18.** Imagens obtidas mediante MEV e respectivo histograma das AF@ZnO NPs.

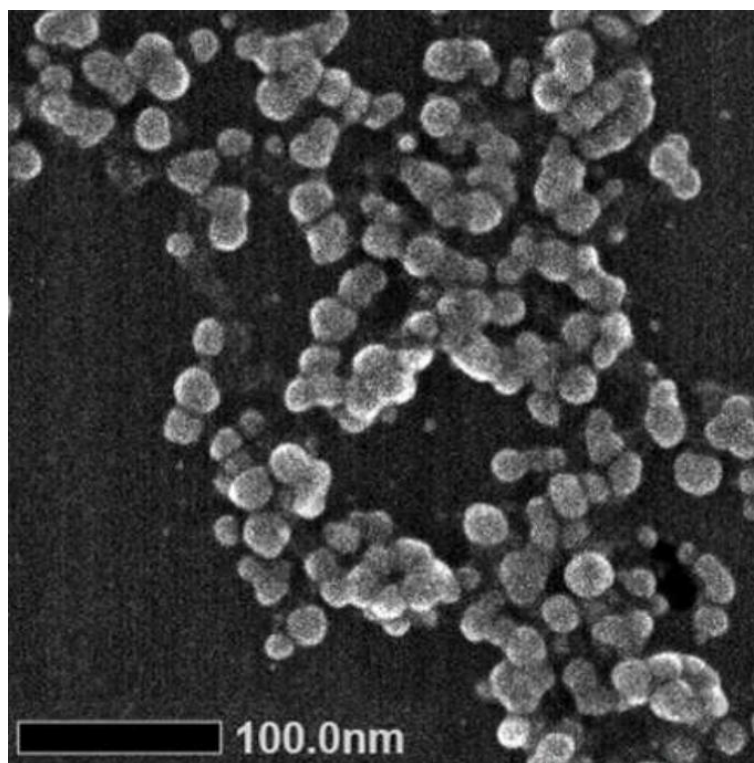
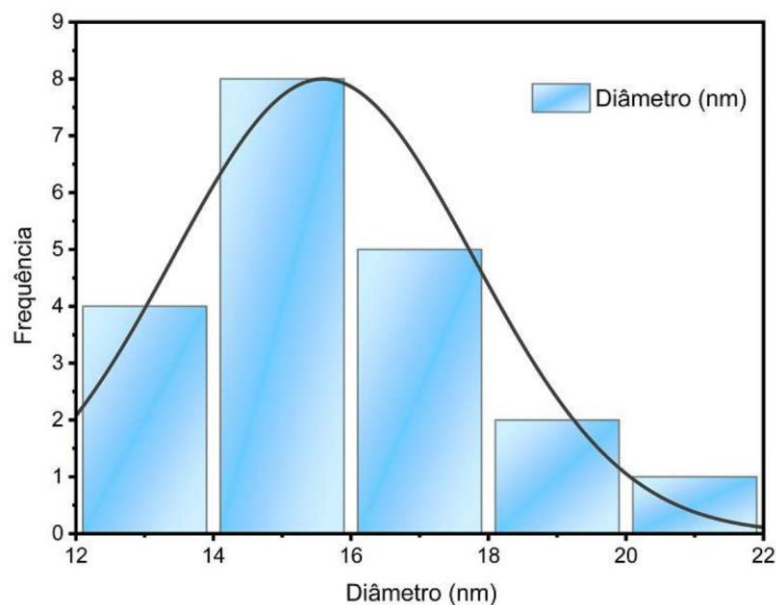


**Fonte:** Autoria própria.

Para as nanopartículas de Ag@ZnO, foi observada uma morfologia esférica, com tamanho médio de partícula de 15 nm, determinado pelo cálculo da média  $\pm$  desvio padrão de um mínimo de 20 partículas, indicado na Figura 19. Verificando uma redução das nanopartículas após a dopagem com a prata. Por meio dos histogramas

apresentados, foi possível identificar um comportamento interessante. Observou-se um aumento no tamanho das nanopartículas quando dopadas com ácido fólico, enquanto, em contrapartida, houve uma redução no tamanho das nanopartículas quando dopadas com prata.

**Figura 19.** Imagens obtidas mediante MEV e respectivo histograma das Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

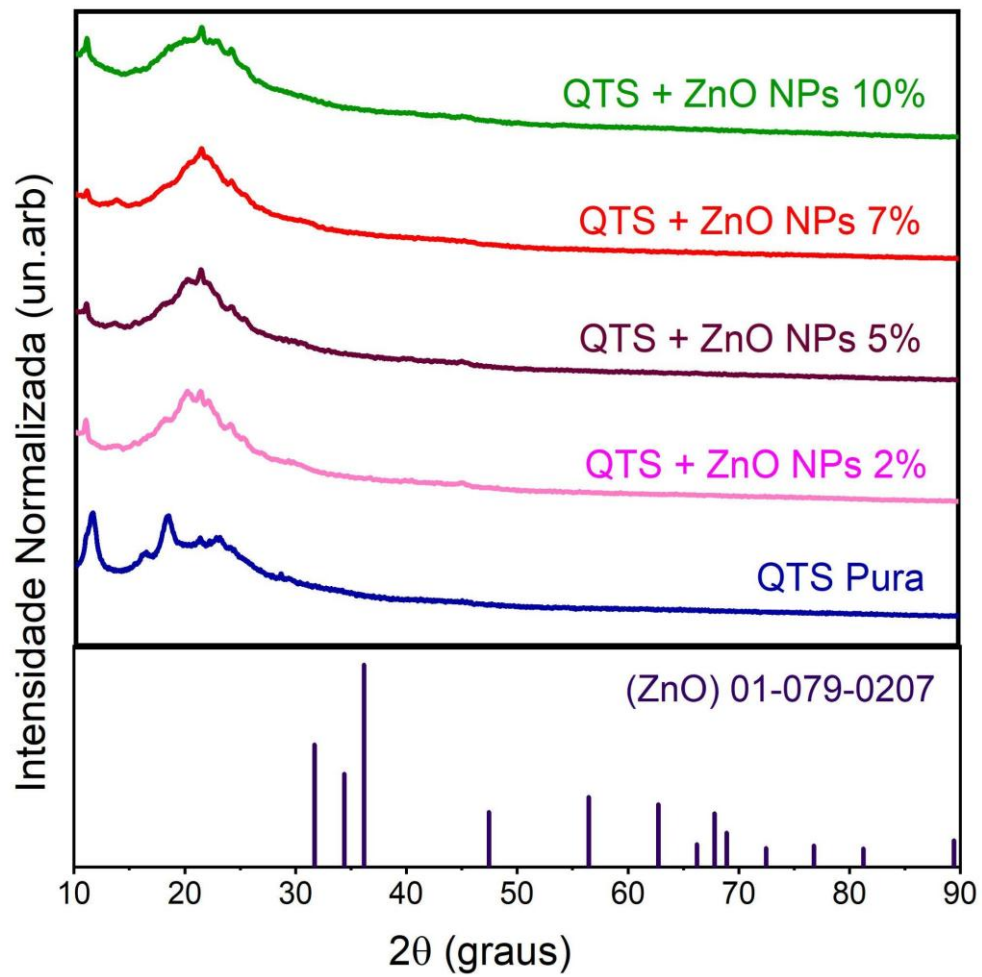
Para a dopagem com a prata, conforme indicado no trabalho de Malathi e DrAvinash (2022) a diminuição do tamanho das nanopartículas sugere a formação de ligações do tipo Ag-O-Zn, o que pode resultar em um bloqueio no crescimento cristalino, facilitando a separação das partículas. Por outro lado, o aumento observado na dopagem com o ácido fólico é consistente com os resultados apresentados em Mallakpour e Lormahdiabadi (2021), sugerindo uma boa funcionalização do óxido com o ácido fólico.

### **3.1.2 Caracterização dos Filmes compósitos**

#### **3.1.2.1 Difratometria De Raios-X (DRX)**

Ao obter os padrões de DRX, todos os picos foram analisados para verificar a presença dos compostos e a eficiência das dopagens. Na análise dos filmes nanocompósitos, foram observados picos característicos da quitosana nos ângulos de  $11,55^\circ$  e  $18,43^\circ$  em todas as amostras. Os nanocompósitos dopados com nanopartículas de Ag@ZnO foram os únicos a apresentar um pico diferente, localizado no ângulo de  $38,12^\circ$ , indicando a presença da prata indicado na Figura 22. Constatou-se também que a intensidade desse pico aumentava proporcionalmente com o aumento da concentração de dopagem.

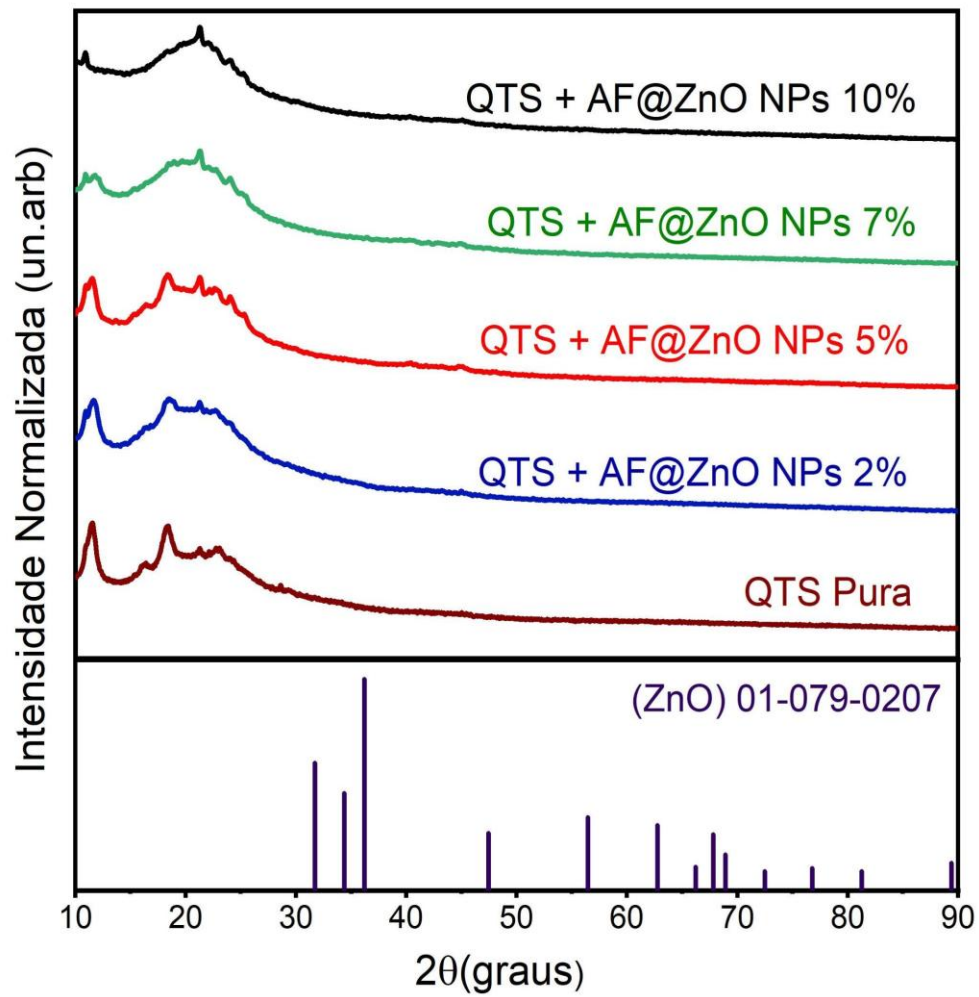
**Figura 20.** Difratoograma de raios-x dos filmes dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% com ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

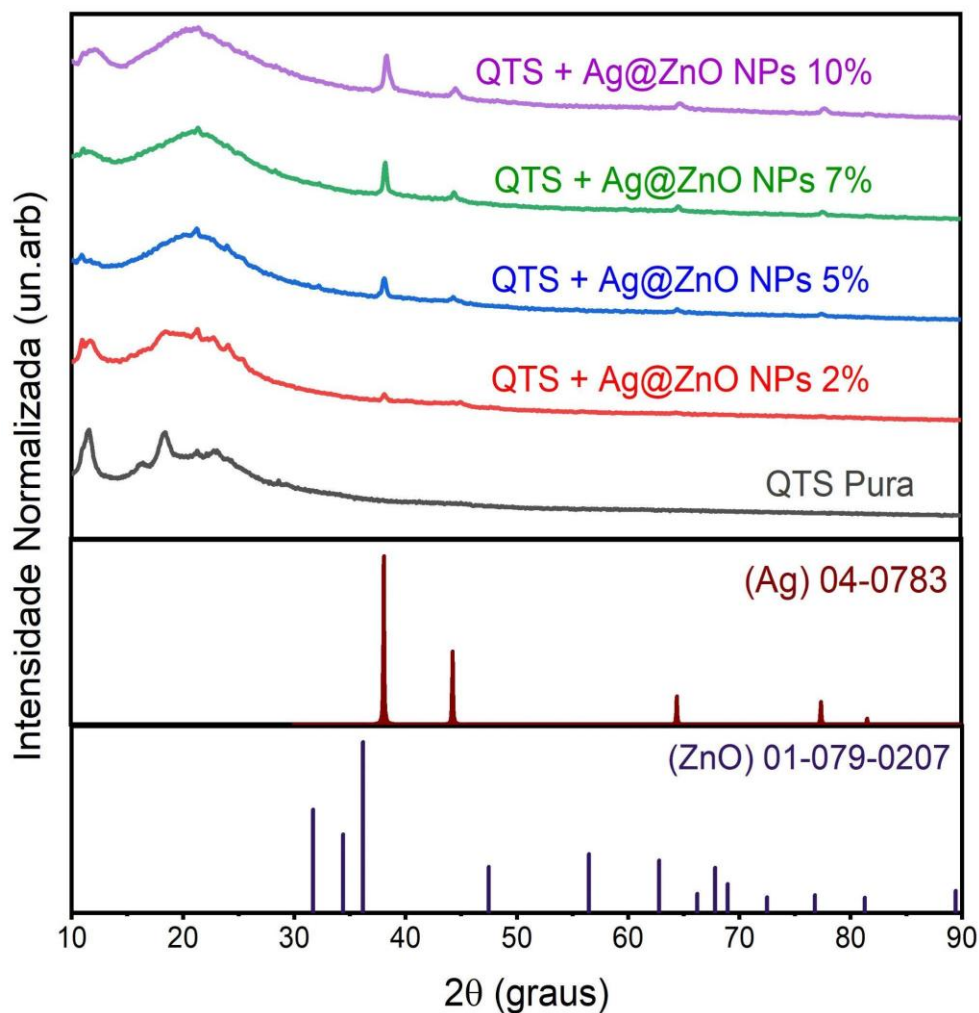


**Figura 21.** Difratoograma de raios-x dos filmes dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% com AF@ZnO NPs.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 22.** Difratograma de raios-x dos filmes dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% com Ag@ZnO NPs.



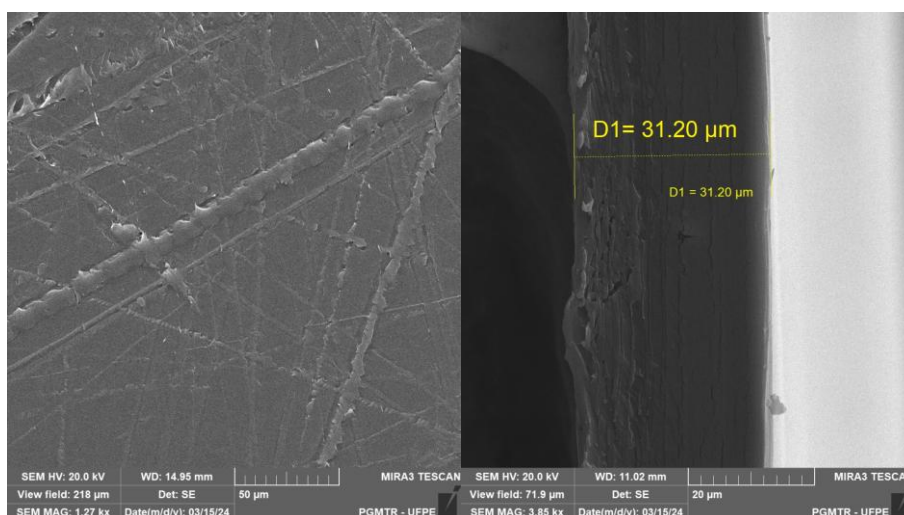
**Fonte:** Autoria própria.

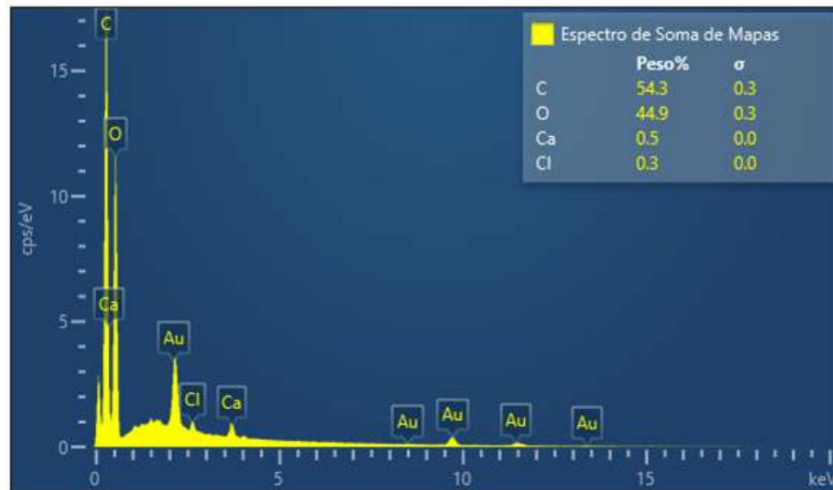
No entanto, também é possível observar que, nos nanocompósitos formados por quitosana e nas variações de nanopartículas de óxido de zinco, à medida que a dopagem aumenta, os picos característicos da quitosana tendem a se deslocar e se alargar. Essa alteração pode ser relacionada a mudanças na estrutura das amostras, resultantes da incorporação da rede cristalina das nanopartículas de óxido de zinco, mostrando esse comportamento na Figura 20, Figura 21 e Figura 22 (Murali *et al.*, 2019; Ali; Ismail; Menazea, 2022).

### 3.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS acoplado

Para observação da morfologia e estrutura dos filmes antes e depois da dopagem, foram usadas as imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado. Na Figura 23, foi analisado o filme de quitosana não dopado, identificando que embora sua superfície tenha ranhuras, aparenta ser lisa, homogênea e levemente granulada. O filme possui uma espessura de aproximadamente  $31,20\ \mu\text{m}$ . Na análise de sua composição elementar foi identificado em maiores quantidades o carbono e o oxigênio como esperado, além de uma quantidade pequena de cálcio, possivelmente proveniente de conchas e de exoesqueletos de outros animais de onde a quitina pode ser encontrada (Cocean *et al.*, 2022). E o cloro indicado se enquadra como uma substância traço, pois não faz parte da cadeia da quitosana.

**Figura 23.** Imagens obtidas mediante MEV acoplado com EDS dos filmes de quitosana não dopados.

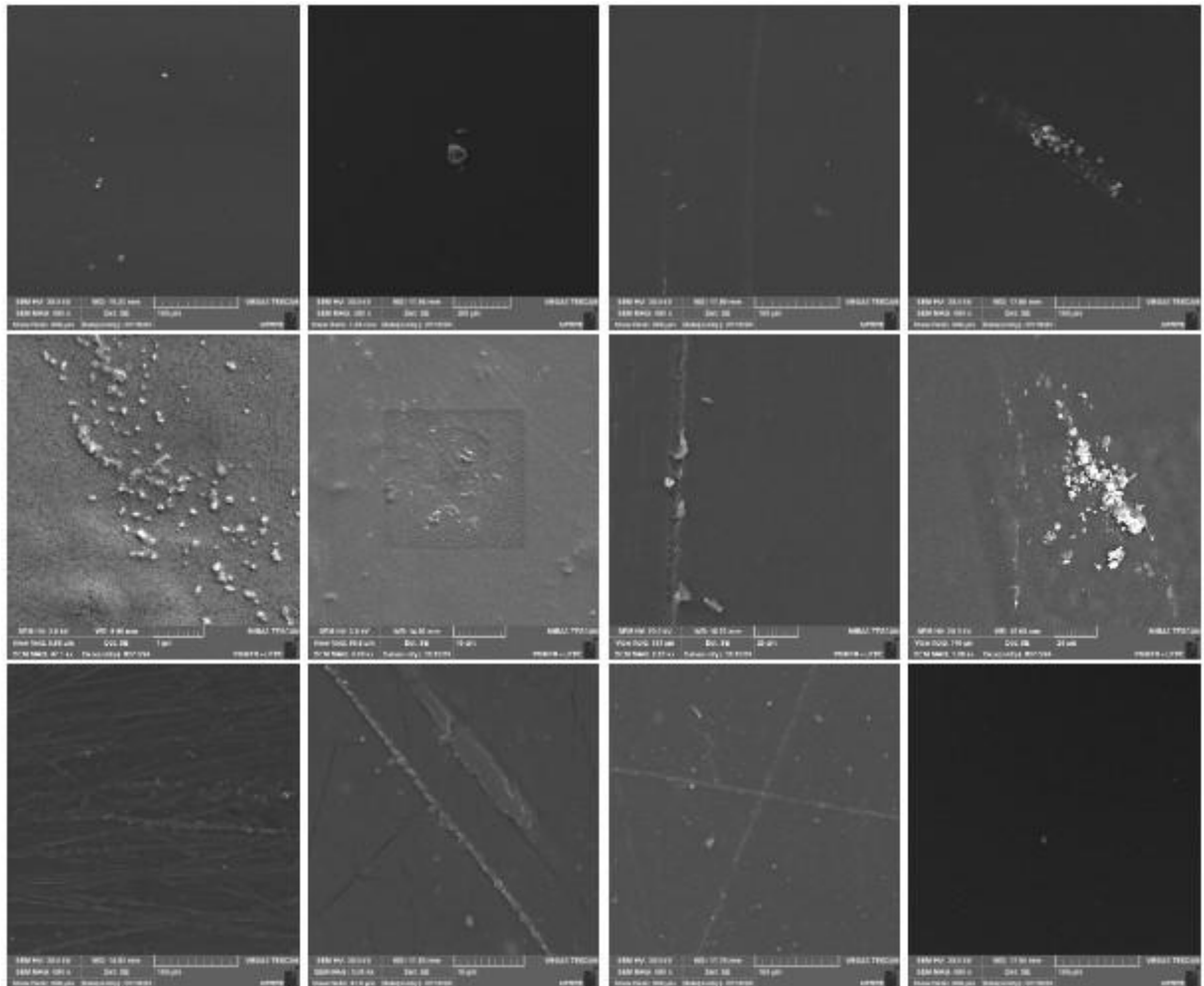




**Fonte:** Autoria própria.

Nos filmes nanocompósitos produzidos a partir da dopagem com ZnO puro e dopado, a maioria foi identificada como filmes lisos. No entanto, observou-se de forma consistente que, à medida que a concentração de dopagem aumentava, surgiam manchas brancas na superfície do filme (Figura 24). Essas manchas podem ser uma consequência de uma dispersão irregular das nanopartículas, indicando ser aglomerados de óxido de zinco (Gasti *et al.*, 2022).

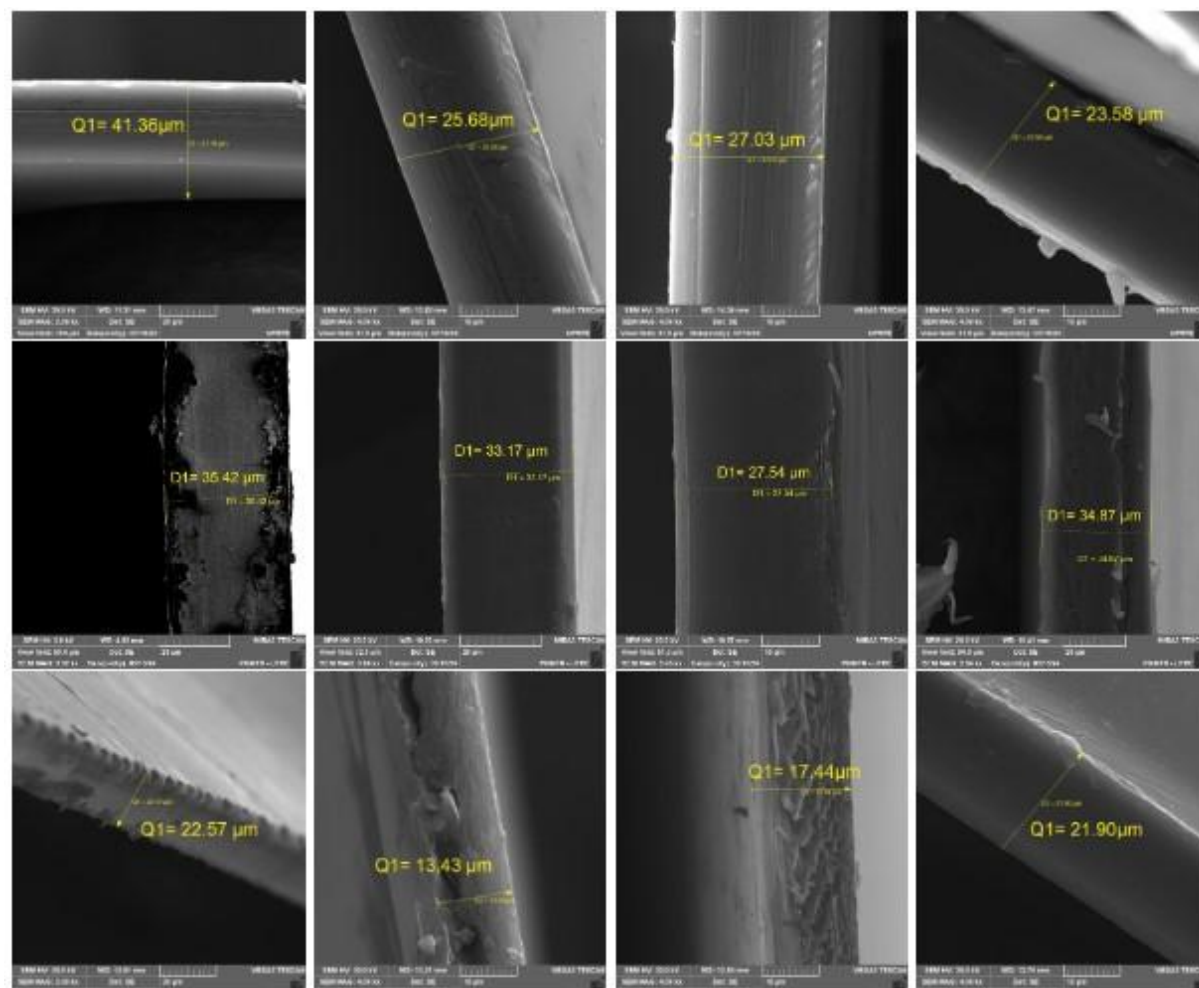
**Figura 24.** Imagens obtidas mediante MEV dos filmes de quitosana dopados em concentrações (da esquerda para a direita) de 2, 5, 7 e 10% com ZnO, AF@ZnO, Ag@ZnO NPs (de cima para baixo).



**Fonte:** Autoria própria.

Além disso, também foi possível observar, principalmente nas imagens de microscopia de filmes dopados com AF@ZnO e Ag@ZnO, o óxido de zinco disposto na forma de linhas anisotrópicas (Rodrigues *et al.*, 2020). Assim como o aumento da quantidade de rachaduras, desta vez perceptível em todos os filmes, evidenciando-se com o aumento da dopagem, indicando que o excesso das ZnO pode vir a interferir também no movimento de segmentos macromoleculares, destruindo a superfície dos filmes, sendo esses comportamentos indicados na Figura 24 (Lian *et al.*, 2021).

**Figura 25.** Imagens obtidas mediante MEV dos filmes de quitosana dopados em concentrações (da esquerda para a direita) de 2, 5, 7 e 10% com ZnO, AF@ZnO, Ag@ZnO NPs (de cima para baixo), demonstrando a variação de espessura dos filmes.

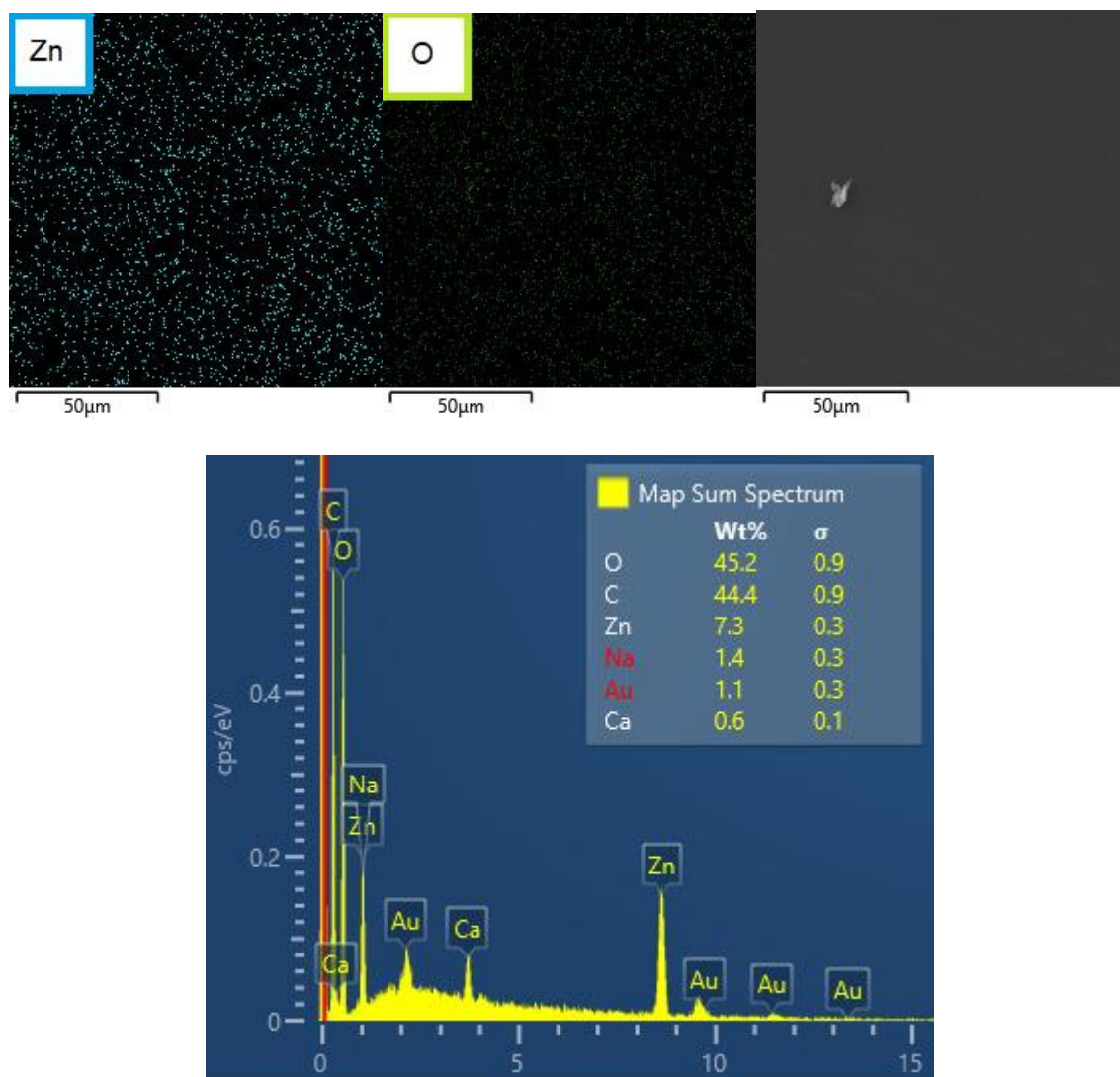


**Fonte:** Autoria própria.

Ademais, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), também foi possível investigar a espessura dos filmes e como a dopagem influenciou, como apresentado na Figura 25. Observou-se uma variação na espessura dos filmes, que não seguiu um padrão linear, apresentando aumentos e diminuições em diferentes amostras. Para as amostras que demonstraram um aumento na espessura, isso pode ser um indício do efeito das nanopartículas adicionadas, que acabaram por ocupar os espaços vazios da matriz de quitosana, interagindo com a rede polimérica (Jafarzadeh *et al.*, 2016). Entretanto, ao se deparar com os casos onde houve diminuição desta medida, o trabalho de Amjadi *et al.* (2019), sugere que pode ter

ocorrido devido à penetração do ZnO na rede interna no polímero, resultando na redução da espessura das amostras.

**Figura 26.** Mapeamento dos nanocompósitos dopados com ZnO NPs.



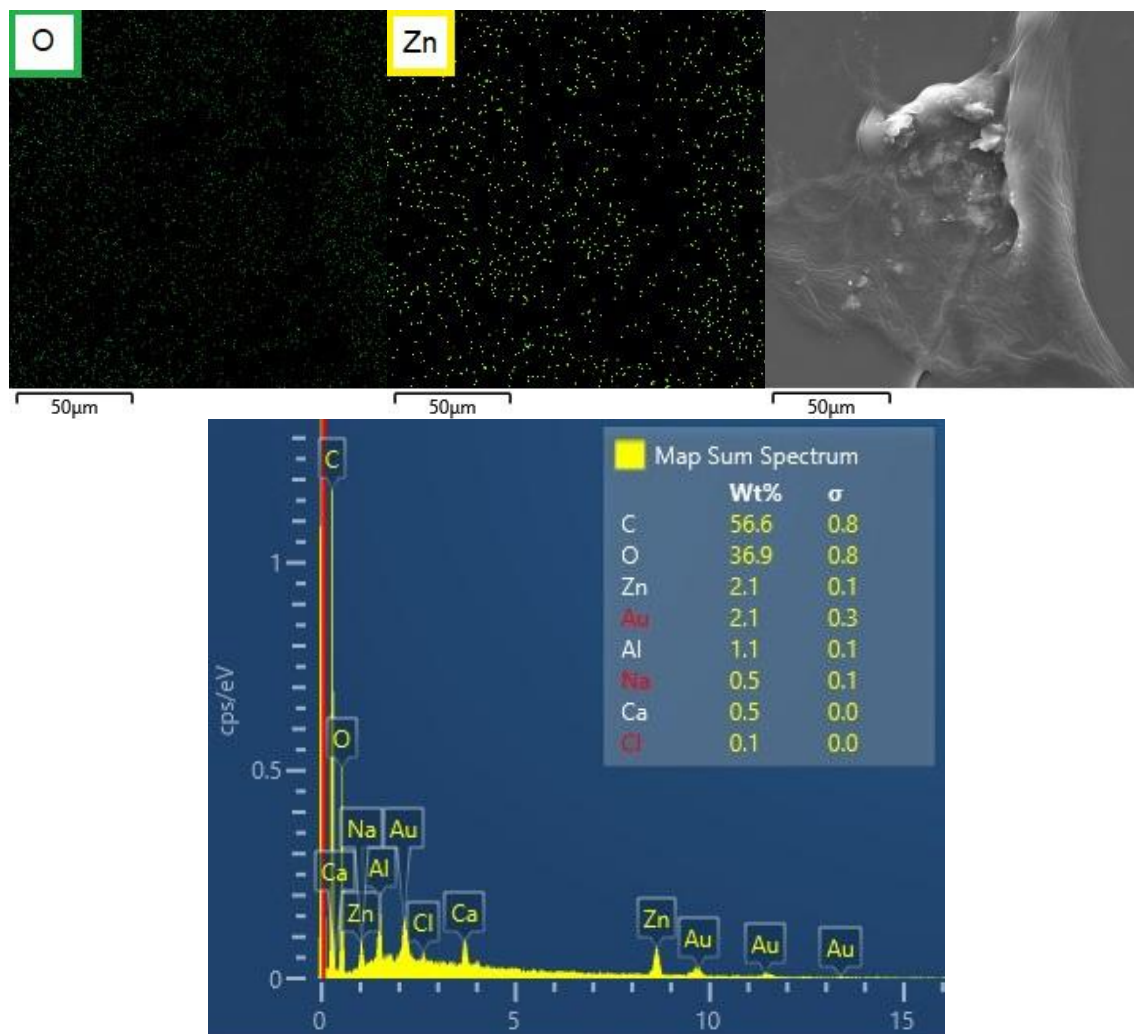
**Fonte:** Autoria própria.

E por meio do uso do EDS, foi possível obter os mapas e análises elementares de cada grupo de amostras. Esses dados indicam uma distribuição uniforme das nanopartículas da dopagem, e, embora haja pequenos aglomerados nas amostras, os filmes nanocompósitos de quitosana demonstraram um bom grau de dispersão (Tang *et al.*, 2008). No EDS representativa para o grupo de nanocompósitos resultantes da



dopagem com as nanopartículas de óxido de zinco puro, indicado na Figura 26, como esperado mostrou a presença do C, O e do Zn bem dispersos pela superfície do filme.

**Figura 27.** Mapeamento dos nanocompósitos dopados com AF@ZnO NPs.

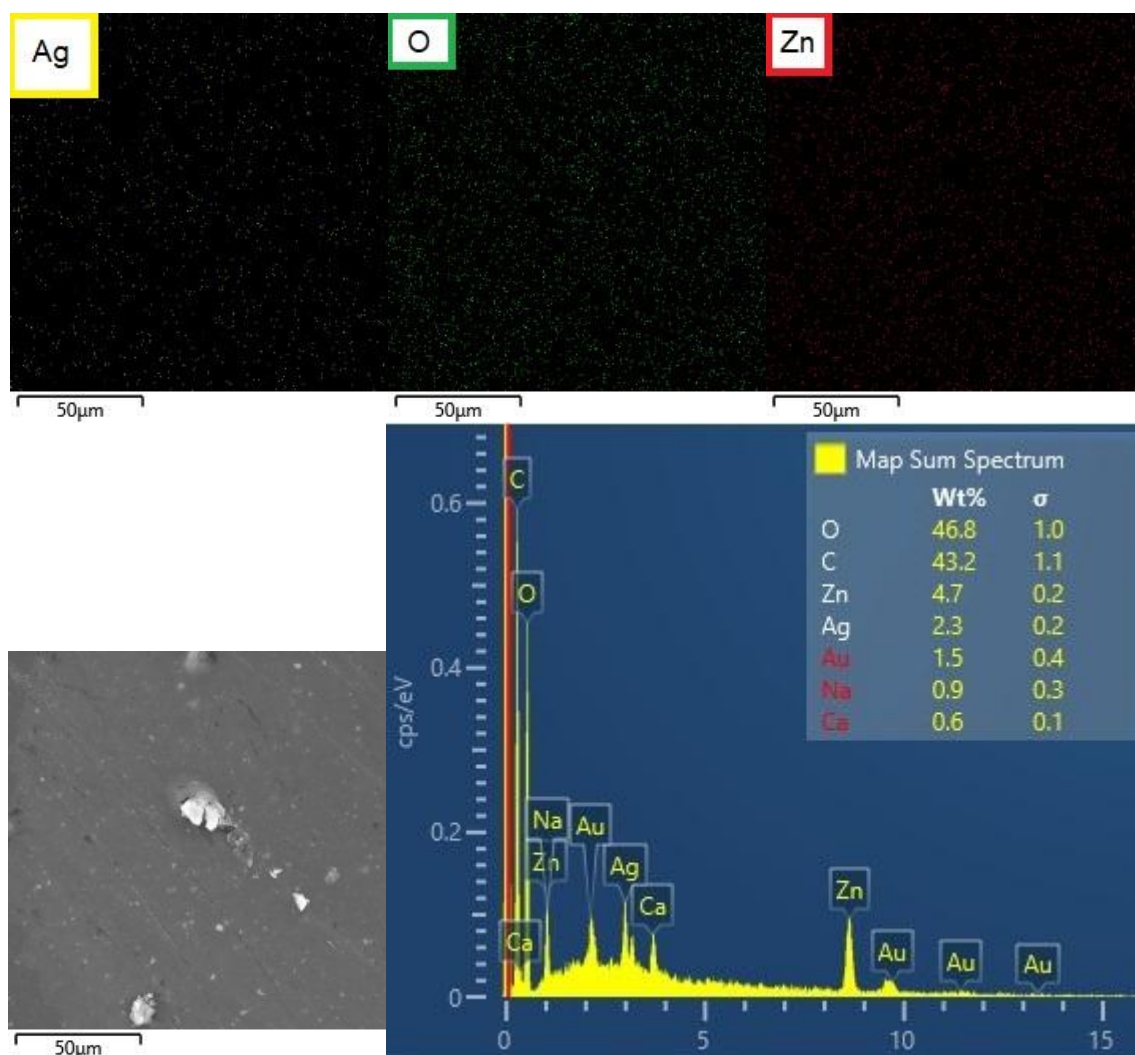


**Fonte:** Autoria própria.

No EDS para o grupo de nanocompósitos obtidos da dopagem com as nanopartículas de óxido de zinco dopado com ácido fólico, indicado na Figura 27, como esperado mostrou a presença do C, O e do Zn bem dispersos pela superfície do filme. Entretanto, não houve indicação da presença do nitrogênio, material presente na estrutura química do ácido.



**Figura 28.** Mapeamento dos nanocompósitos dopados com Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

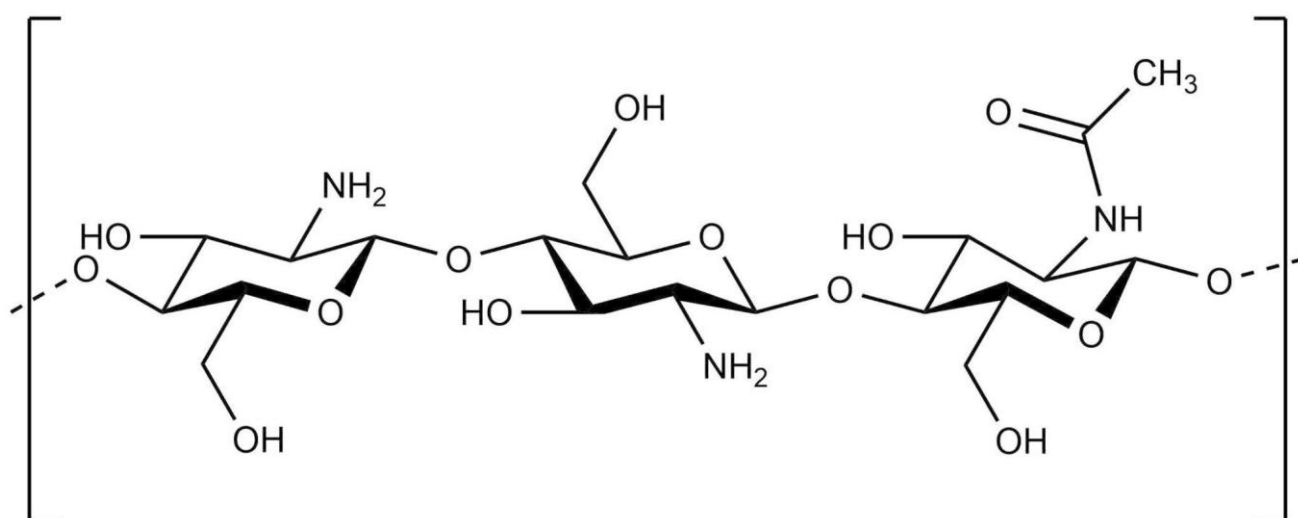
E no EDS para o grupo de nanocompósitos obtidos da dopagem com as nanopartículas de óxido de zinco dopado com prata, indicado na Figura 28, como o esperado mostrou a presença do C, O, Zn e Ag bem dispersos pela superfície do filme.

### 3.1.2.3 Espectroscopia UV/VIS

Através da realização da análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, foram observados os espectros de absorbância dos filmes dopados e não dopados com nanopartículas de ZnO, AF@ZnO NPs e Ag@ZnO NPs, conforme exposto nas figuras 30, 31, 32. Nos espectros de absorbância, é possível notar a ausência de picos evidentes, indicando que todos os filmes produzidos são transparentes. No entanto, é possível discernir uma correlação diretamente proporcional entre o aumento da concentração de dopagem e o aumento da absorbância. Para os três tipos de dopagem, observou-se que os filmes dopados com 10% das nanopartículas apresentaram maior absorbância.

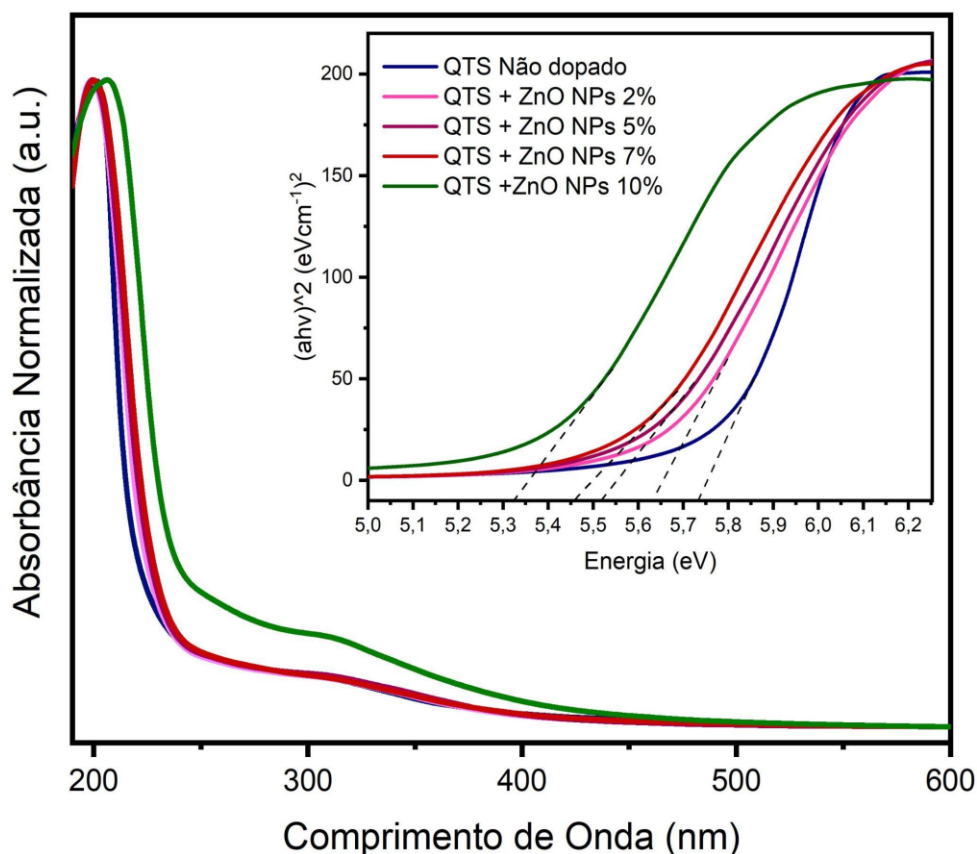
Analizando primeiramente o espectro da quitosana pura, que está presente em todas as imagens, observa-se claramente um pico em 202 nm, associado majoritariamente a transições eletrônicas do tipo  $n-\sigma^*$ . Mas, que também podem estar relacionadas às transições eletrônicas do tipo  $n-\pi^*$ , por conta dos grupos funcionais auxocromos -NHCOR. E transições do tipo  $\pi-\pi^*$ , devido a presença de grupos cromóforos de baixa energia de excitação, como C=O e C=C mostrados na Figura 29 (Mohamed; Madian, 2020).

**Figura 29.** Estrutura química da quitosana.



**Fonte:** Khajavian *et al.*, 2022. Adaptado.

**Figura 30.** Espectros de absorbância na região do UV-VIS e Tauc Plot, dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

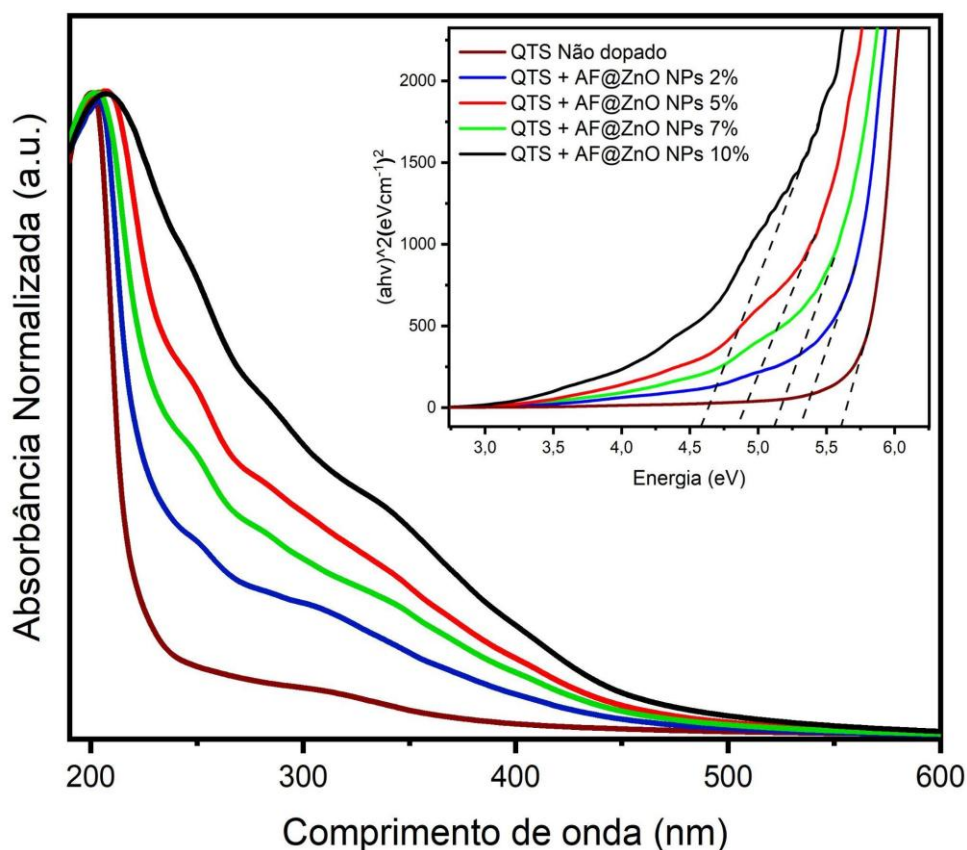
Ao observar os espectros dos nanocompósitos de quitosana obtidos a partir da dopagem com nanopartículas de óxido de zinco puro (Figura 30), foram identificados novamente picos associados à presença da quitosana, que se mostraram recorrentes em todas as concentrações de dopagem. A variação dos picos em uma faixa de 199 nm a 207 nm indica a presença da quitosana, sugerindo uma semi cristalinidade do material.

Esse resultado é consistente com a característica amorfa do polímero utilizado e com a influência da cristalinidade dos materiais empregados na dopagem. Um outro aspecto a ser levado em conta, é que é possível identificar um pico em

aproximadamente 320 nm em cada uma das imagens, o qual pode estar relacionado à presença das nanopartículas de ZnO (Azizi *et al.*, 2014). Mesmo que, comumente nanopartículas de óxido de zinco, apresentem sua absorção máxima em 356 nm (Aouadi *et al.*, 2024).

Essa mudança, sugeriu que a junção da quitosana com as ZnO NPs, propiciou um deslocamento para a região do azul, em um comprimento de onda menor. Tendo sido ocasionado por um menor contato entre o óxido de zinco e a quitosana (Haase; Weller; Henglein, 1988). Além, de que segundo a teoria relatada por Kubo, à medida que o diâmetro das nanopartículas vai diminuindo, o deslocamento da sua banda de absorção será para o azul (Kubo, 1962).

**Figura 31.** Espectros de absorbância na região do UV-VIS e Tauc Plot, dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs.



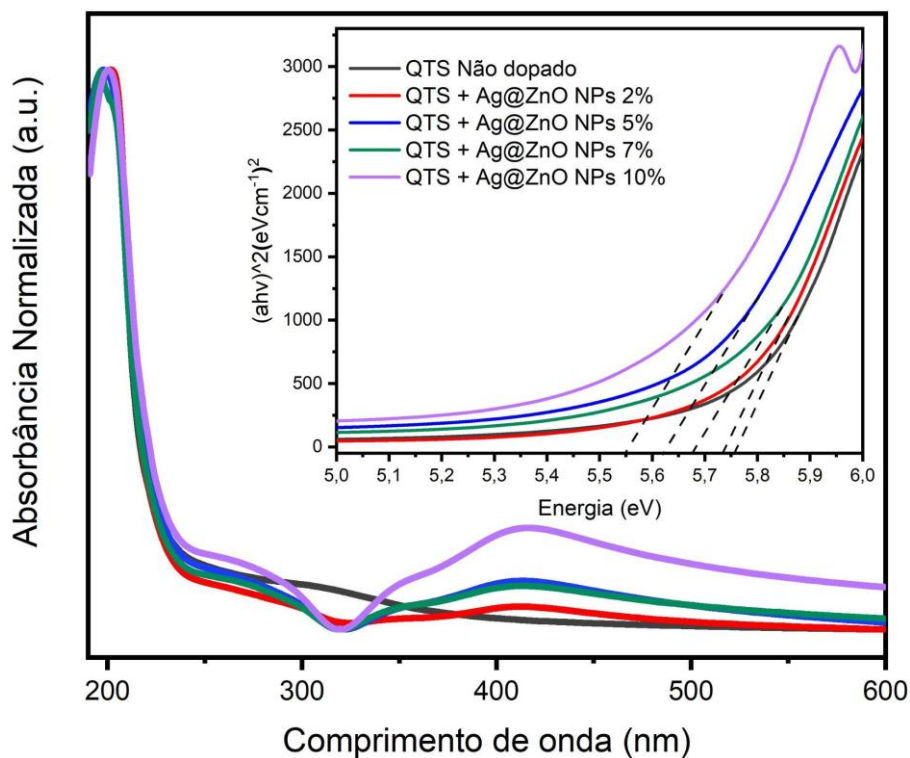
Fonte: Autoria própria.

Nos espectros dos nanocompósitos, preparados a partir da dopagem com AF@ZnO NPs apontados na Figura 31, foi possível identificar picos amplos para todas as dopagens. Comumente, os espectros esperados para o ácido fólico, demonstram picos óbvios em 280 nm e em 360 nm, sendo transições do tipo  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$ , respectivamente (Liu *et al.*, 2017).

Contudo, nos espectros obtidos, os picos se apresentaram em faixas aproximadas de, 252-290 nm para o primeiro pico, é de 305-352 nm para o segundo, havendo para ambos um deslocamento para a direita à medida que a concentração das AF@ZnO NPs aumentava. Essa variação do comprimento de onda é um forte indicativo da influência, não apenas do óxido do zinco, como também da presença do polímero na composição das amostras.

Além disso, observou-se que, com o aumento da concentração de ácido fólico nas amostras, e conseqüentemente na superfície dos filmes, houve um incremento na intensidade de absorção dos nanocompósitos. Sugerindo que a interação entre o ácido fólico, as nanopartículas de óxido de zinco e a matriz polimérica da quitosana, influenciam nas propriedades ópticas dos nanocompósitos obtidos.

**Figura 32.** Espectros de absorbância na região do UV-VIS e Tauc Plot, dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

E para os nanocompósitos baseados na dopagem com a prata, observou-se um comportamento sutilmente distinto, conforme mostrado na Figura 32. Um pico evidente em 417 nm foi identificado, o qual pode ser atribuído à presença das nanopartículas de Ag. A intensidade desse pico aumentou proporcionalmente com a concentração de partículas de prata no compósito (Motelica *et al.*, 2020). Além disso, o aparecimento de um único pico no mesmo comprimento de onda, mesmo com a variação de concentração da dopagem, indica uma boa dispersão, e produção, de partículas esféricas de prata (Chen *et al.*, 2020).

Ademais, faz-se necessário ressaltar ainda, que a adição das nanopartículas de óxido de zinco, possivelmente acrescentou aos nanocompósitos uma melhoria da propriedade de barreira, comum em polímeros, contra a luz UV-visível (Yadav; Mehrotra; Dutta, 2021). É importante ressaltar ainda que essa dopagem se mostrou eficaz na literatura, para a diminuição da transmissão de luz por meio da matriz, em especial quando as nanopartículas estão agradavelmente dispersas no polímero (Sahraee *et al.*, 2017).

Ainda na Figura 30, Figura 31 e Figura 32, têm-se os tauc plots dos espectros das amostras. Estes gráficos possibilitam uma análise detalhada das transições mais vantajosas presentes nos nanocompósitos, evidenciando uma transição direta ocorrendo entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO). Ao observar-se o gráfico com atenção, é possível ver com clareza, que à medida que há o aumento da concentração das nanopartículas nos compósitos, ocorre em simultâneo a diminuição do band gap dos filmes.

A redução do band gap com o aumento da dopagem sugere uma boa distribuição das nanopartículas, proporcionando uma interação significativa entre o dopante e a matriz do polímero. Essa diminuição também pode ser explicada pelo surgimento de estados de defeito, resultantes da adição tanto do óxido de zinco puro quanto do dopado. Além disso, a queda acentuada do band gap após a dopagem pode indicar o acréscimo de novos níveis de energia intermediários entre a banda de condução e a banda de valência, facilitando um aumento nas transições eletrônicas (Almehmadi *et al.*, 2023).

#### 3.1.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram adquiridos mediante excitação em 325 nm. Foi analisado, que de forma geral, a quitosana apresentou pico em uma mesma banda, de 394 nm, demonstrando uma emissão no ultravioleta. Essa emissão UV é justificada por uma transição de elétrons, que são transferidos da banda de condução para a banda de valência (Hashim *et al.*, 2013). Contudo, para cada nanocompósito, foi possível observar comportamentos distintos quanto aos seus picos de emissão referentes às suas dopagens. Enquanto que se tratando da intensidade, os filmes dopados com nanopartículas de ZnO puras se destacaram.

Ao observar os espectros da quitosana dopada com ZnO NPs puras na Figura 33, há um pico amplo com uma banda contendo intensidade máxima, de 400 nm até 460 nm. Indicando emissões na luz visível, que estão presentes no óxido de zinco,

por conta de emissões de nível profundo interligadas a seus defeitos, mostrados na Tabela 2 (Farooqi; Srivastava, 2020).

**Tabela 2.** Tabela de defeitos do ZnO.

Defeitos no ZnO	Zn	O
Vacância	VZn	VO
Intersticial	Zni	Oi
Antisítio	OZn	ZnO

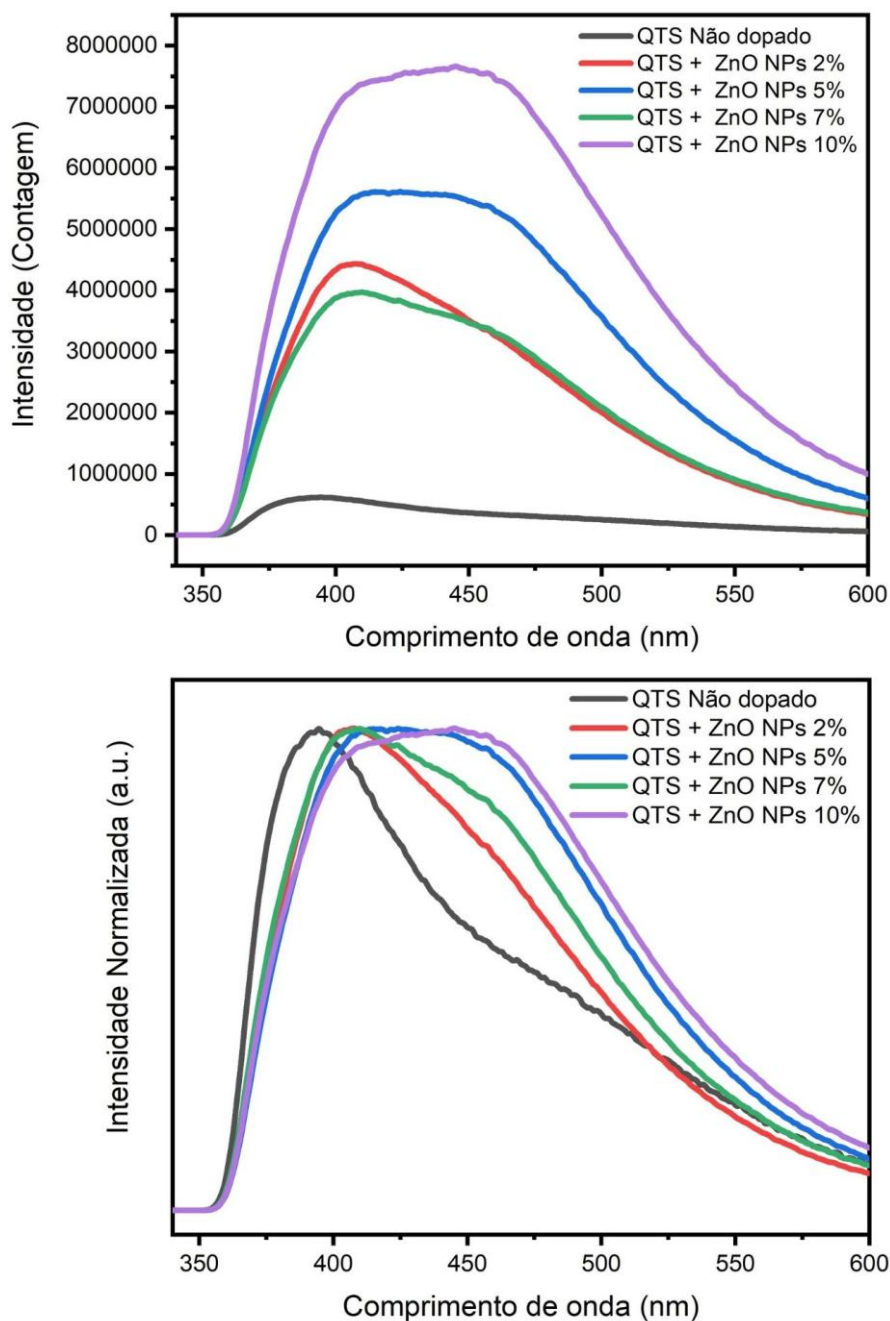
**Fonte:** Autoria própria.

As ZnO NPs podem vir a demonstrar emissões em violeta, azul, verde e amarelo, sendo cada uma destas interligadas a um dos defeitos presentes no material. Em decorrência disso, as emissões em azul e violeta, predominantes na banda de 440 nm, podem ser atribuídas aos defeitos relacionados ao zinco, havendo uma transição intersticial, respectivamente, dos níveis neutros e ionizados, para o maior nível da banda de valência (Mishra *et al.*, 2014; Fan *et al.*, 2005; Bayan; Mohanta, 2011). Enquanto que a leve emissão no verde, é causada pela vacância de oxigênio que foi ionizado (Wang *et al.*, 2006; Vanheusden *et al.*, 1996).

Do mesmo modo, é importante ressaltar o comportamento distinto dos espectros desses nanocompósitos em comparação com os gráficos referentes às dopagens subsequentes. Ao utilizar nanopartículas de óxido de zinco puro, observou-se que, com o aumento da concentração da dopagem, houve um aumento proporcional na intensidade de luminescência do material. Esse fenômeno pode ser relacionado ao incremento da concentração de ZnO NPs puro, que resulta em um aumento na quantidade de defeitos. Esses defeitos, por sua vez, influenciam na intensidade das emissões luminescentes (Lv; Li; Chai, 2019).



**Figura 33.** Espectros de emissão com excitação em 325 nm, dos filmes de quitosana dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs.

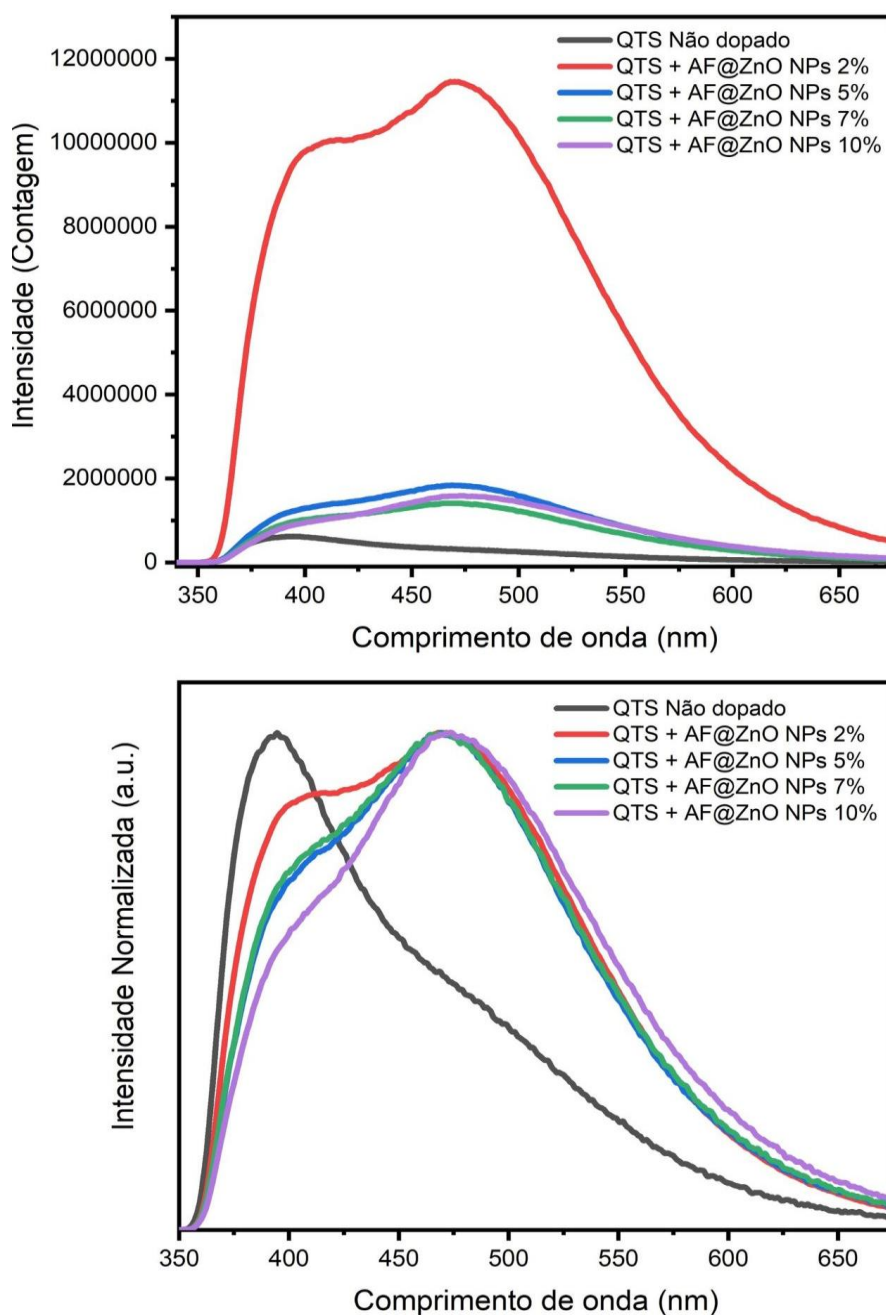


**Fonte:** Autoria própria.

Para as nanopartículas de ZnO não dopadas, espera-se uma banda de emissão centrada em 440 nm. Contudo, para as nanopartículas de AF@ZnO, a emissão máxima ocorre entre 470-472 nm apresentando, portanto, uma transição para o azul, conforme mostrado na Figura 34. Esse deslocamento no comprimento de onda da emissão máxima sugere fortemente a ocorrência de transferência de carga

entre o ácido e o óxido (Spalenka *et al.*, 2011), evidenciando a influência significativa do ácido fólico nas nanopartículas de ZnO.

**Figura 34.** Espectros de emissão com excitação em 325 nm, dos filmes de quitosana dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs.



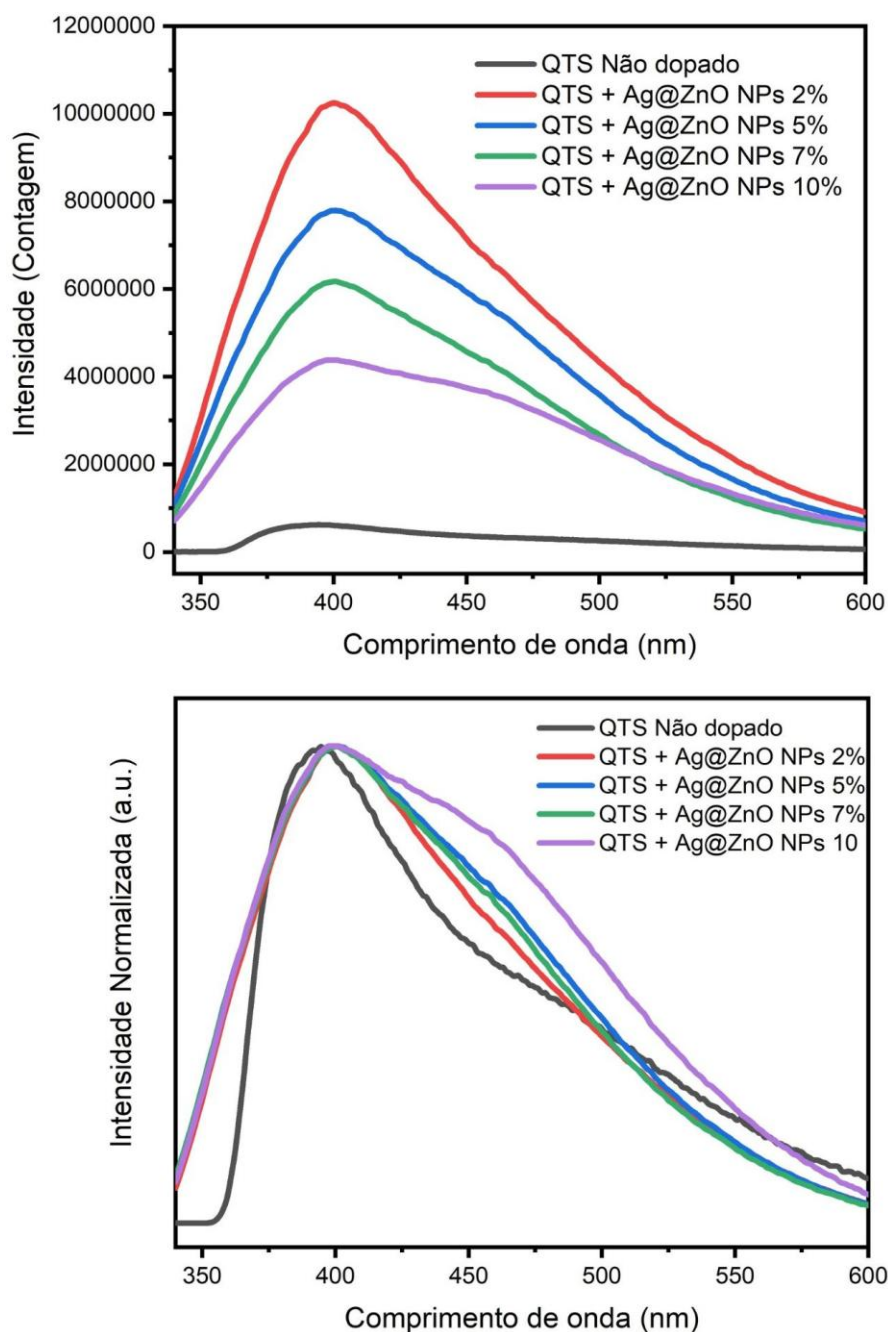
**Fonte:** Autoria própria.

Ocasionalmente em uma diminuição no tamanho das nanopartículas, e com relação às partículas de ZnO não dopadas, o que se reflete também em alterações no

band gap. Com a junção de ambos os materiais (óxido de zinco e ácido fólico), os defeitos superficiais do ZnO, aproximam-se dos grupos funcionais do ácido fólico, tornando viável a transferência de elétrons no nanocompósito (Dutta; Ganguly, 2012).

Enquanto que para os filmes nanocompósitos dopados com ZnO incorporado com prata, é possível identificar um pico amplo com uma banda contendo intensidade máxima, entre 440 nm e 450 nm onde é indicado a presença do ZnO, conforme mostrado na Figura 35. Sendo o alargamento desse pico uma possível consequência da presença da prata. Além disso, a presença do íon causa a mesma reação vista anteriormente com o ácido fólico, ocorrendo uma transferência de energia.

**Figura 35.** Espectros de emissão com excitação em 325 nm, dos filmes de quitosana dopados a concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

Isso ocorre, por conta da aproximação entre os defeitos presentes no ZnO e o nível de Fermi da prata, onde, de acordo com Lin *et al.* (2006), ao excitar os elétrons na superfície das nanopartículas de prata, é possível fazer que eles sejam então transferidos para a banda de condução do ZnO (Lu *et al.*, 2017). Com essa

aproximação, é aumentada a emissão de luz UV, ocasionando uma supressão da emissão dos defeitos intrínsecos ao óxido de zinco (Ghosh *et al.*, 2022).

Outrossim, é possível observar que nos gráficos de quitosana dopado com AF@ZnO NPs e Ag@ZnO NPs, há um comportamento em comum. Com o aumento da dopagem, percebe-se uma diminuição da intensidade de emissão da luminescência das amostras. Essa redução ocorre por conta da reação de transferência energética que ocorre entre o óxido e o biopolímero quitosana.

Devido à natureza isolante da quitosana, ocorre uma absorção de fótons, excitando os elétrons para que sejam integrados ao seu orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), provocando ausências em seu orbital molecular mais alto ocupado (HOMO). Os elétrons excitados são transferidos para a banda de condução das nanopartículas de óxido de zinco dopadas, que apresentam um band gap de 3,37 eV, estando abaixo do orbital LUMO da quitosana, onde seus elétrons estão armazenados (Könenkamp; Word; Godinez, 2005).

Dessa forma, a diminuição da intensidade em contrapartida com o aumento da concentração das nanopartículas, pode ser justificada pela eficiente propriedade de "sequestradores" de elétrons das AF@ZnO NPs e Ag@ZnO NPs. Reduzindo a possibilidade de excitar elétrons do LUMO para o HOMO, interferindo na intensidade de luminescência (Li; Ni, 2008).

#### 3.1.2.5 Espectroscopia na Região Do Infravermelho (FT-IR)

Por meio da análise de FTIR, foi possível observar características estruturais e composicionais dos nanocompósitos obtidos. Essa técnica possibilitou a identificação não apenas das interações secundárias inter e intramoleculares, como também a presença de grupos funcionais dentro do composto resultante (Eid, 2022).

Nos espectros dos nanocompósitos, indicados na Figura 36, Figura 37 e Figura 39, o primeiro ponto a ser observado, é uma banda vibracional consistente para todas as amostras entre  $1.529\text{ cm}^{-1}$  e  $1.548\text{ cm}^{-1}$ , comumente atribuída a ligações do tipo C-N, presente na rede polimérica da quitosana por conta dos grupos aminos. Sendo possível identificar também, picos que indicam a presença de ligações C-O

(1.018,29  $\text{cm}^{-1}$ ), C-H (690  $\text{cm}^{-1}$ ), O-H (1.065,69  $\text{cm}^{-1}$ ) e C-O-C (1.151,86  $\text{cm}^{-1}$ ), vistos na Tabela 3 (Mecozzi *et al.*, 2012).

Ademais, é importante ressaltar que por conta da presença do ácido acético usado na síntese, a banda de picos associada ao grupo amino, corresponde ao tipo de amida II. Indicando que ao invés de haver uma ligação do tipo  $\text{-NH}_2$ , ela será  $\text{-NH}_3^+$  (Kumar-Krishnan *et al.*, 2014). Indicando a possível ocorrência da formação de interações eletrostáticas entre o ácido e a quitosana (Qiao *et al.*, 2021).

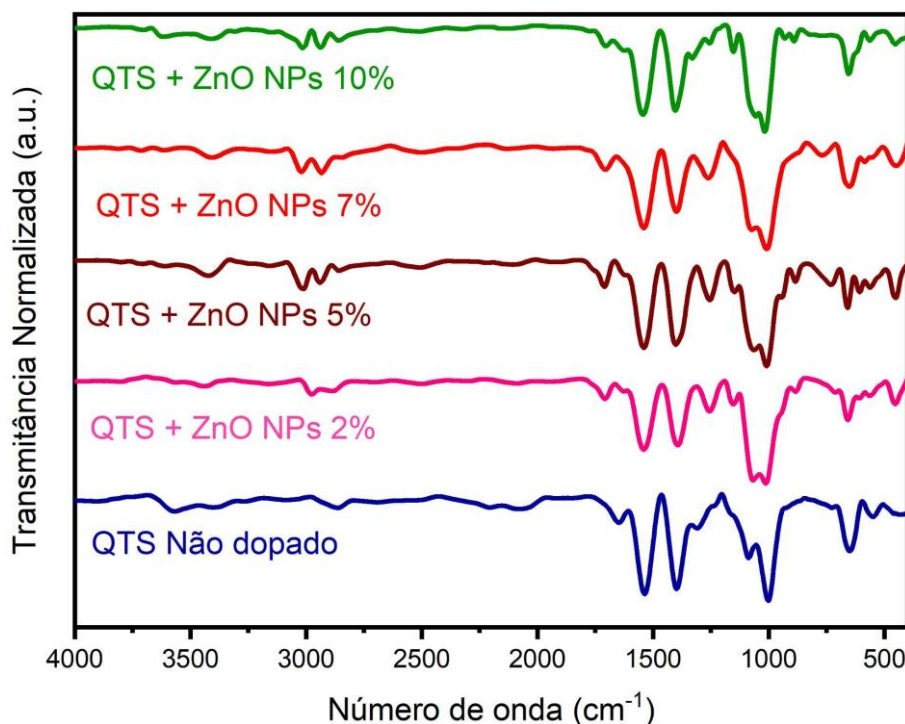
**Tabela 3.** Tabela de atribuições de bandas para espectros de FTIR da quitosana.

Frequência $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
690	C-H fora da banda aromática plana
1018,29	C-O
1065,69	O-H
1151,86	Polissacarídeo C-O-C
1529	Banda C-N amida II

**Fonte:** Autoria própria.

Contudo, ao analisar os espectros dos nanocompósitos obtidos em suas diferentes concentrações, é possível observar alguns comportamentos intrigantes. Para os nanocompósitos formados com ZnO NPs puras (Figura 36), é indicada a presença das nanopartículas, ao observar-se uma banda espectral entre 654,93  $\text{cm}^{-1}$  e 652,05  $\text{cm}^{-1}$ , representando uma vibração de estiramento do Zn-O (Yadav; Mehrotra; Dutta, 2021). Enquanto que a ocorrência de bandas em 452,42  $\text{cm}^{-1}$  e 561,57  $\text{cm}^{-1}$ , podem vir a se relacionar com as vibrações de alongamento de N-Zn-O e O-Zn-O (El-Saied; Ibrahim, 2020).

**Figura 36.** Espectros de FTIR dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

Após a adição das nanopartículas de óxido, é possível identificar deslocamentos em alguns dos picos da quitosana, indicando uma eficiente incorporação do material à rede. A banda em  $1.529\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao grupo amino (amida II), desloca-se para um número de onda mais alto, encontrando-se em uma banda de  $1.548\text{ cm}^{-1}$ , após as dopagens. Enquanto que a banda, relacionada à ligação O-H em  $1.065,69\text{ cm}^{-1}$ , se desloca para um número de onda mais baixo, em  $1.062,82\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.061,38\text{ cm}^{-1}$  e  $1.058,51\text{ cm}^{-1}$  (Khan *et al.*, 2013). E as bandas que variam de  $1.015,42\text{ cm}^{-1}$  até  $1.018,29\text{ cm}^{-1}$ , podem estar ligadas a formação do grupo metoxi, sendo essas alterações apresentadas na Tabela 4 (Iqbal *et al.*, 2021).

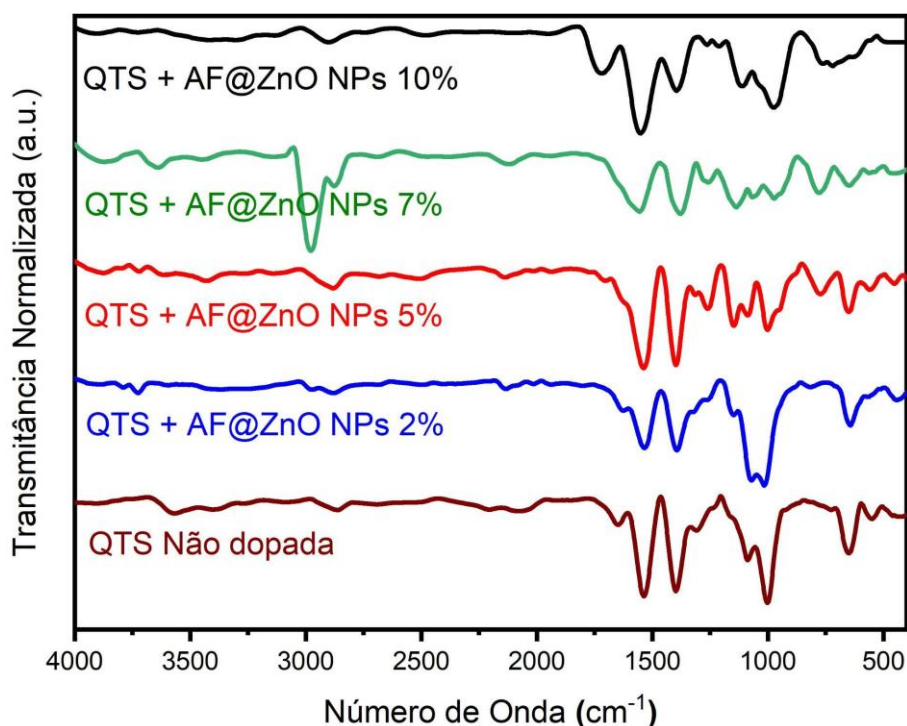


**Tabela 4.** Tabela de atribuições de bandas para espectros de FTIR dos nanocompósitos dopados com ZnO NPs.

Frequência $cm^{-1}$	Atribuição
1015,42~1018,29	C-O
1062,82~1058,51	O-H
1548	Banda C-N amida II

**Fonte:** Autoria própria.

**Figura 37.** Espectros de FTIR dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs.

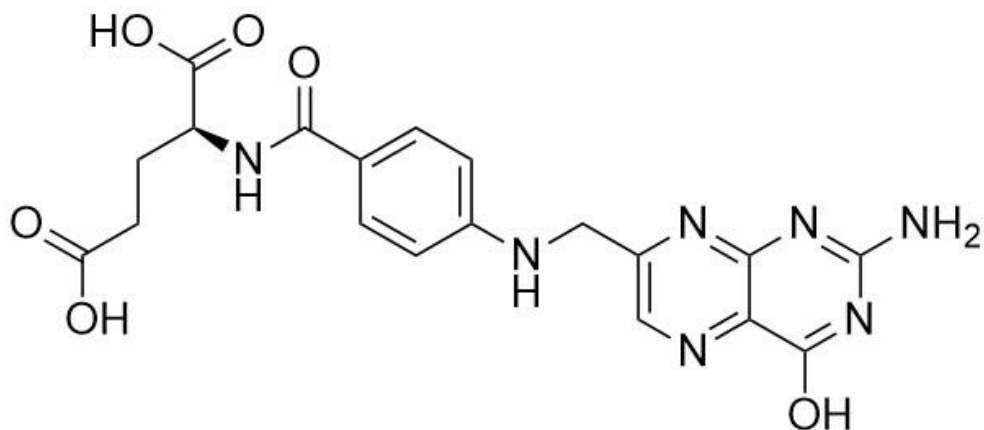


**Fonte:** Autoria própria.

No espectro dos nanocompósitos baseados na dopagem com AF@ZnO NPs, indicado na Figura 37, observa-se comportamentos semelhantes aos discutidos anteriormente, indicando novamente a presença das nanopartículas de ZnO. No entanto, algumas alterações puderam ser observadas. Devido à presença do ácido fólico, bandas entre  $2.883,97\text{ cm}^{-1}$  e  $2.971,58\text{ cm}^{-1}$  surgiram, podendo ser

associadas a vibrações de alongamento de C-H alifático assimétrico e -CH<sub>2</sub> simétrico, estando relacionadas a estrutura do ácido mostrada na Figura 38 (Mallakpour; Lormahdiabadi, 2020).

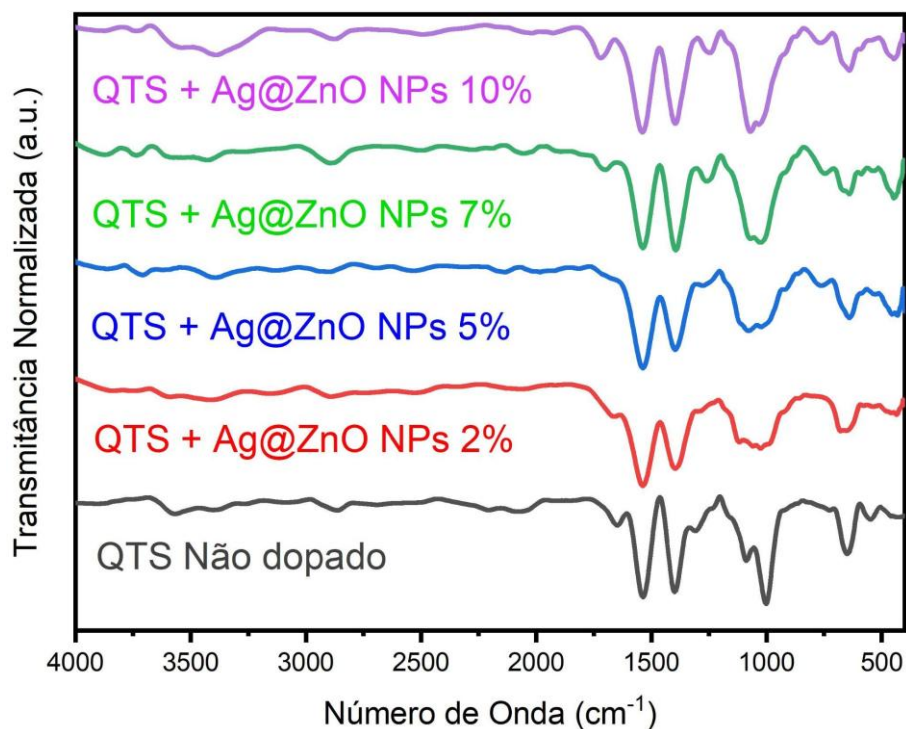
**Figura 38.** Estrutura química do ácido fólico.



**Fonte:** Dutta; Ganguly, 2012. Adaptado

Além disso, há uma banda larga entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que também pode ser associada a vibrações de alongamento e flexão de O-H, por conta da presença do grupo funcional de ácido.

**Figura 39.** Espectros de FTIR dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

Nos nanocompósitos incorporados com Ag@ZnO NPs, comportamentos semelhantes aos observados anteriormente foram detectados, decorrente da presença das ZnO NPs. Contudo, assim como as alterações observadas na dopagem com ácido fólico, a presença da prata também ocasionou leves alterações no espectro. À medida que a dopagem com a prata foi aumentada nos nanocompósitos, a banda característica de alongamento do ZnO, que ocorre tipicamente entre 400  $\text{cm}^{-1}$  e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , passou a ser também relacionado com os alongamentos entre Ag-O (Iqbal *et al.*, 2021). E à medida que a dopagem foi aumentando, a banda foi sendo movida para a esquerda, aumentando seu número de onda, com o aumento da concentração da prata. Além de demonstrar uma perturbação dos picos referentes ao óxido de zinco, indicando a formação de ligações do tipo Ag-OH-Zn ou Ag-O-Zn (Murtaza *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2020).

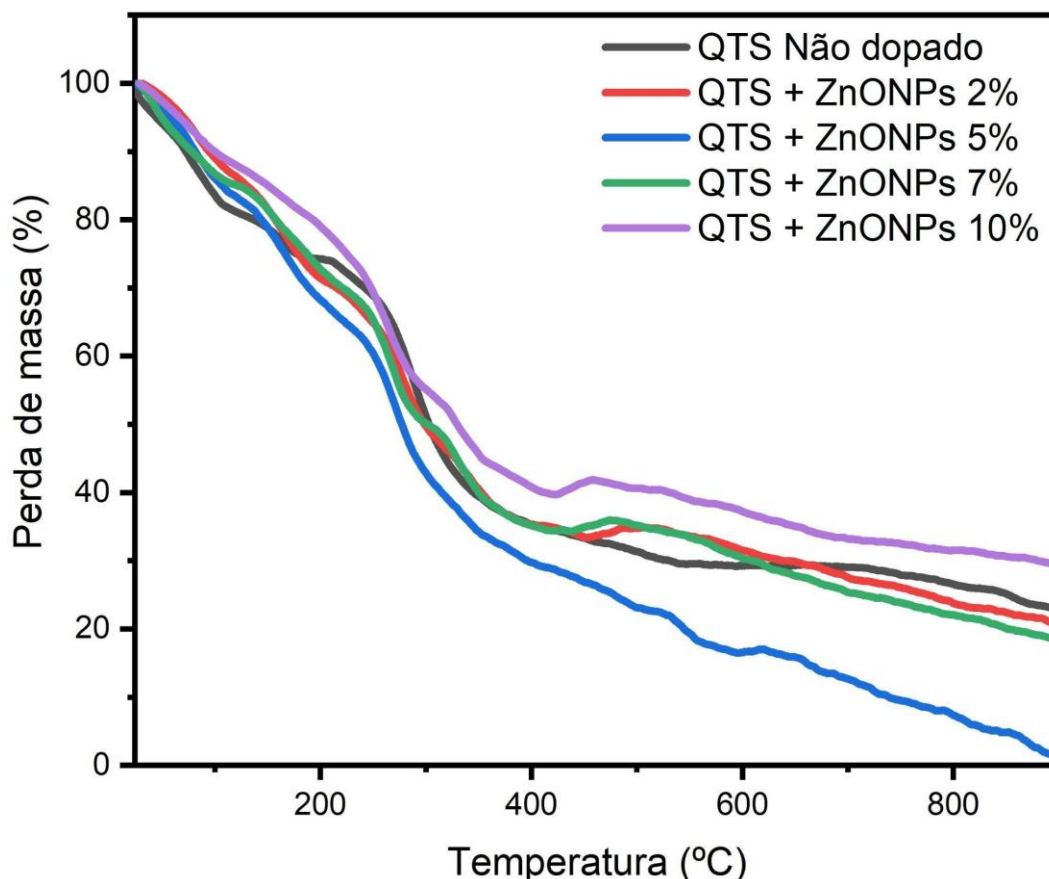
### 3.1.2.6 Análise Térmica

A avaliação da estabilidade térmica dos filmes de quitosana e de seus nanocompósitos, em uma atmosfera de ar nitrogênio, foi realizada por meio da análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), em uma faixa de temperatura de 20°C a 900°C.

Observando-se primeiramente a curva presente em todas as imagens, que representa o filme de quitosana pura, identificaram-se três etapas de perda de massa no material. A primeira etapa tem início em aproximadamente 24,80°C indo até cerca de 108,75°C. Esta degradação correlaciona-se com a evaporação da água. Estando essas moléculas, ligadas principalmente aos grupos hidroxila e amino presentes na quitosana (Rodrigues *et al.*, 2020). A segunda degradação ocorreu em uma faixa aproximada de 108,75-180°C, estando possivelmente relacionada com a exclusão de moléculas de água ligadas por forças intermoleculares.

Enquanto que a terceira degradação ocorreu em uma faixa estimada de 200°C a 650°C. Esta terceira etapa é a principal perda de massa durante a análise, se associando a decomposição e despolimerização do biopolímero (Akalin; Taner, O. O.; Taner, T., 2022; Szymańska; Winnicka, 2015). Ocorrendo uma quebra de ligações glicosídicas, e em seguida a degradação de unidades acetiladas e desacetiladas da quitosana. Além de ser importante ressaltar, que por a análise ter sido realizada em uma atmosfera com nitrogênio, a perda de massa foi ligada ao efeito térmico (Fráguas *et al.*, 2015). E por meio do DTA, demonstrado na Figura 41 verifica-se que a quitosana, exibe dois picos exotérmicos, um em 124°C e outro em 286°C.

**Figura 40.** Curvas de TGA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs.



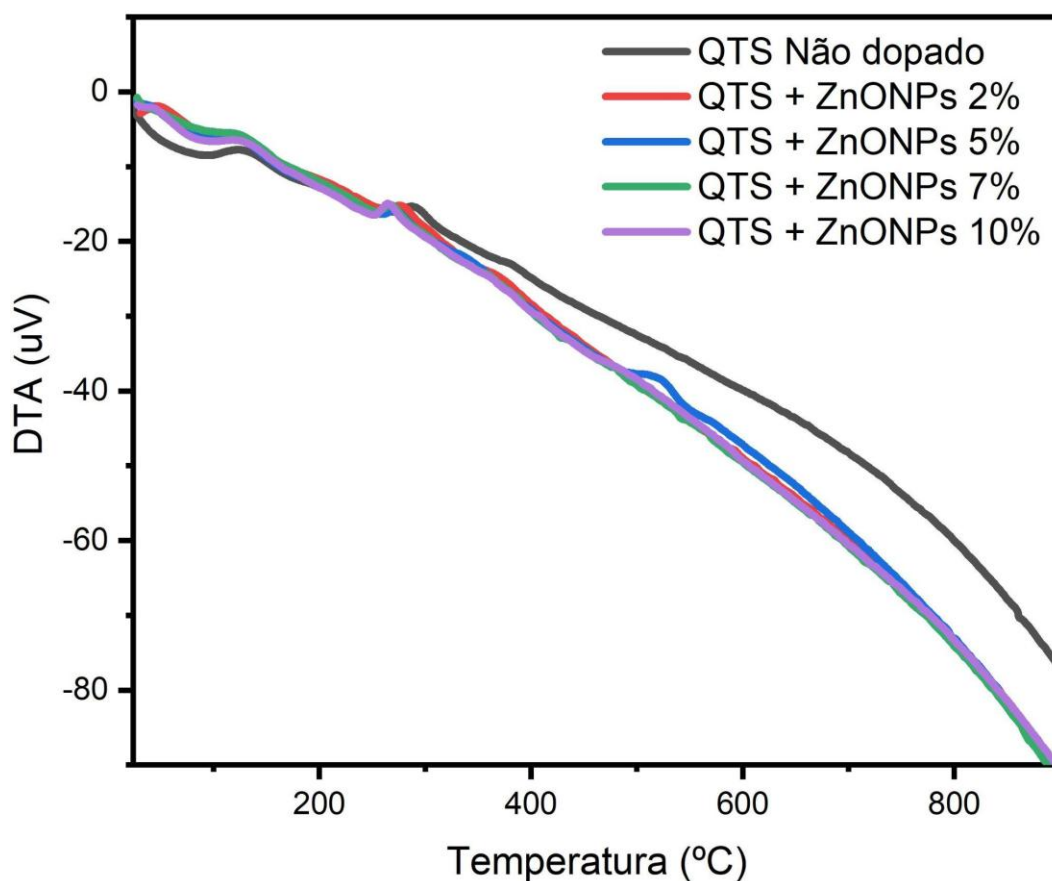
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 40, os nanocompósitos atribuídos a dopagem com as nanopartículas de óxido de zinco puras, demonstraram um comportamento semelhante ao da quitosana. Indicando uma etapa de degradação, por volta de 24°C até 108°C, que indica a perda da umidade, evaporando moléculas de água de hidratação e outros materiais voláteis presentes nas amostras. E posteriormente uma segunda etapa de degradação de água em uma faixa de 140-152°C para os filmes de dopagem variada, indicando a retirada de moléculas de água com uma maior força intermolecular, sendo necessária uma maior força para a quebra das ligações de hidrogênio.

Em seguida, foi observada uma terceira degradação, sendo a responsável por uma maior perda de massa do material, que para os nanocompósitos ocorreu entre uma faixa média de 200°C até 650°C, comumente relacionada à degradação polimérica. Enquanto que a partir de 650°C até 900°C a constância apresentada, pode

ser indicada com a presença do óxido, que tem como uma de suas características uma alta resistência térmica. Enquanto que na Figura 41, demonstrando as curvas de DTA, foram observados dois picos exotérmicos um em 124°C e outro em 286°C, possivelmente devido a presença da quitosana.

**Figura 41.** Curvas de DTA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de ZnO NPs.

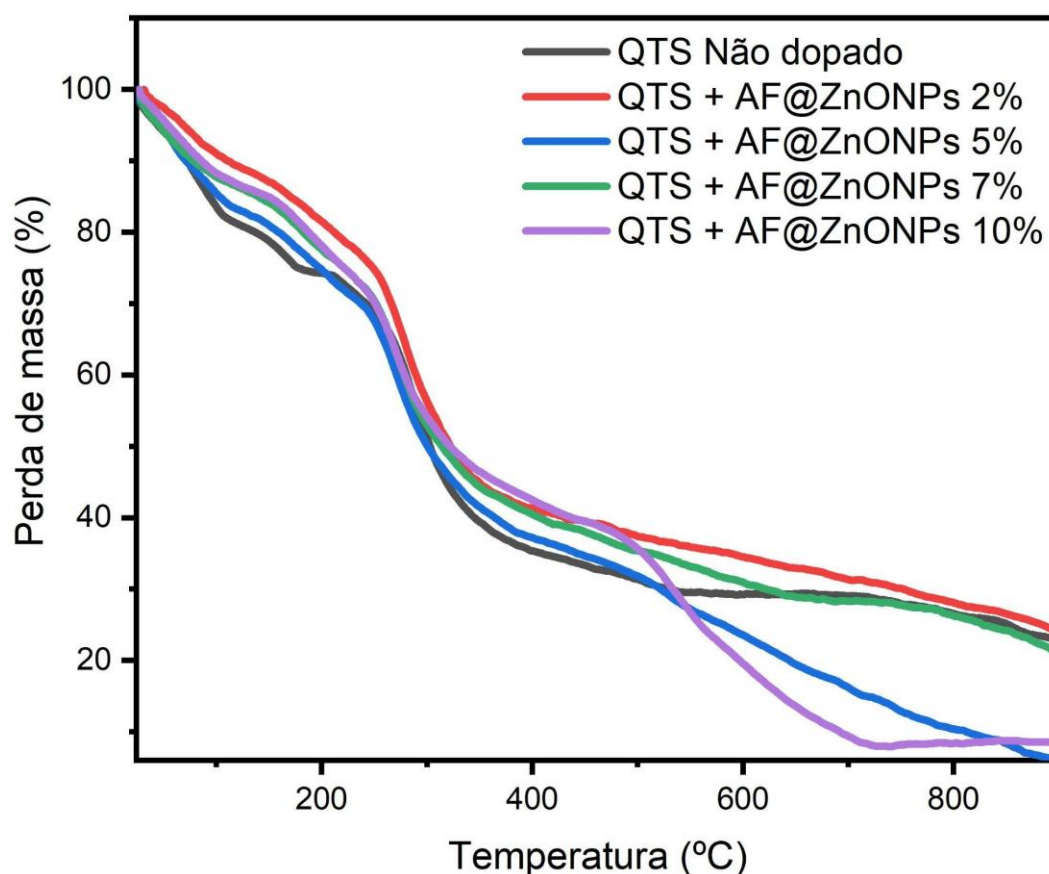


**Fonte:** Autoria própria.

As mudanças notadas nas curvas de TGA, que acabaram por promover ligeiras mudanças nas faixas de suas degradações, se devem à presença das nanopartículas de óxido de zinco. À medida que se aumenta a concentração das mesmas, o filme adquire uma maior estabilidade térmica, indicado pela análise realizada (Chen *et al.*, 2022). Tendo sido possível observar ainda uma perda de massa para cada compósito, verificando-se que para o filme de quitosana não dopado, houvera uma perda de cerca de 77% de sua massa, enquanto que para os filmes com maior

dopagem, observou-se uma redução, com aproximadamente 68% de perda de massa. Esta estabilidade se conecta a ligações de hidrogênio que são formadas entre os grupos hidroxila do polímero, e as ZnO NPs. Contudo, essa dopagem também acaba por inferir aos filmes, uma menor transição vítrea, à medida que se aumenta a concentração (Priyadarshi; Negi, 2017).

**Figura 42.** Curvas de TGA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs.



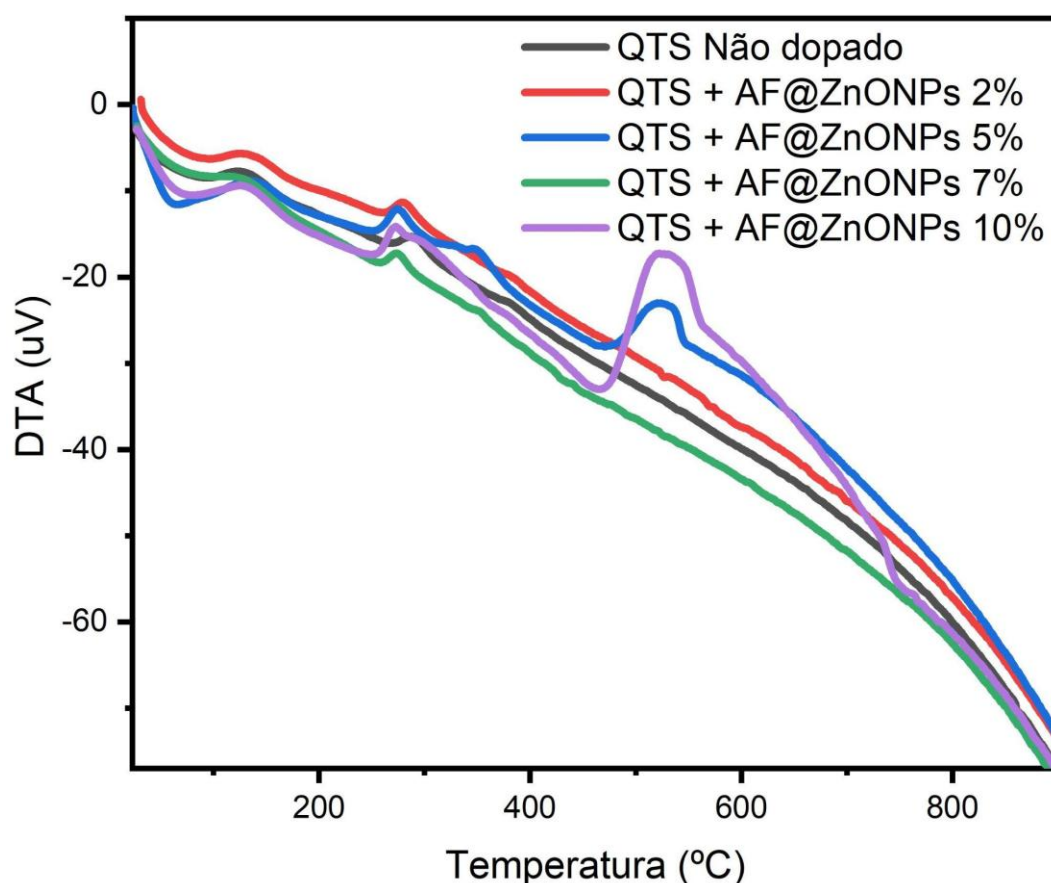
Fonte: Autoria própria.

Nas curvas obtidas nos filmes dopados com nanopartículas de AF@ZnO na, demonstrados na Figura 42, foram observadas 4 etapas de degradação. A primeira etapa, comum a todas as curvas, associou-se a desidratação do material, em uma faixa de 24-103°C. A segunda degradação foi verificada entre 100°C e 200°C, indicando a necessidade de uma maior energia para evaporação de moléculas de água ligadas por forças intermoleculares à matriz dos filmes.



A sua terceira etapa de degradação, encontrada em uma faixa de 200-500°C, foi relacionada com a decomposição do ácido fólico (Vora *et al.*, 2002). Enquanto que a quarta degradação observada nas curvas, indicada em uma faixa de 500-800°C, é indicado pela literatura, como estando associado a pirólise das amostras orgânicas presentes. Tendo como consequência a produção do chamado carbono negro, ocasionando de formação de cinzas e fuligem (Xiao *et al.*, 2011; Bredin; Larcher; Mullins, 2011).

**Figura 43.** Curvas de DTA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de AF@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

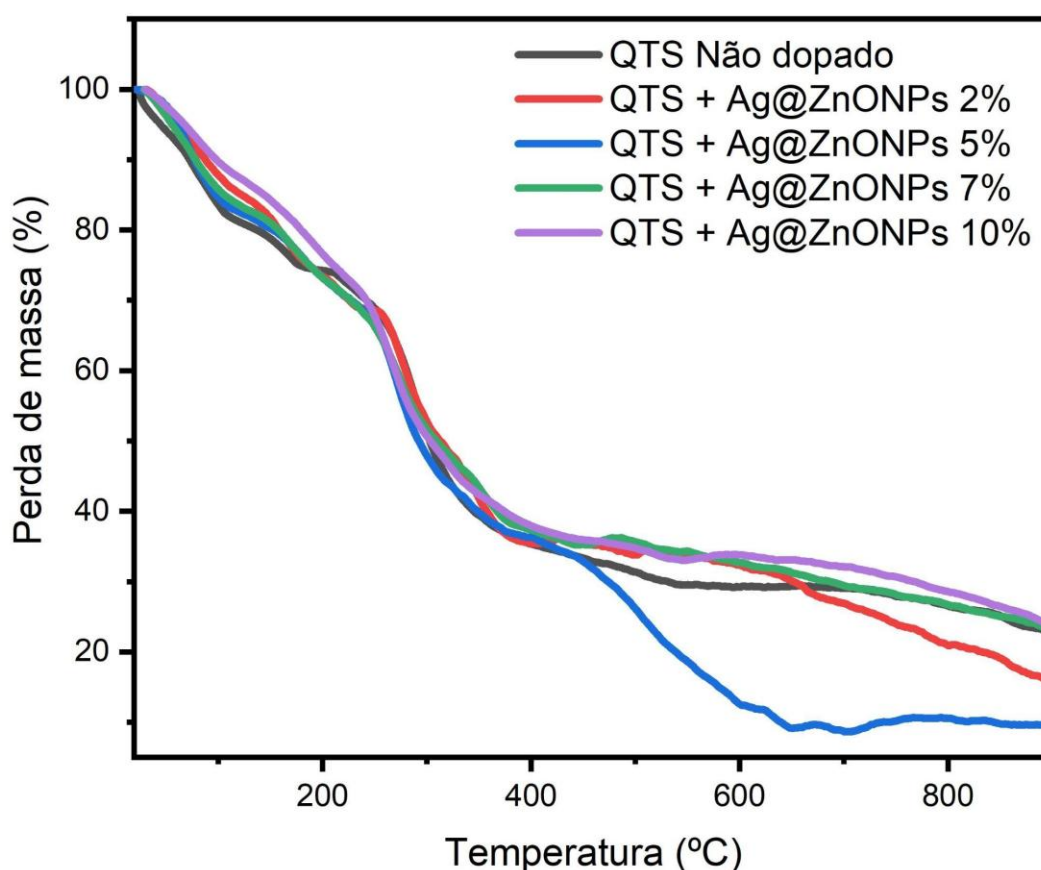
Enquanto que, na Figura 43, quando foi analisado os picos do ensaio de DTA, foi observado dois picos endotérmicos amplos, em 70°C e 467°C, sendo fortemente indicados como estando relacionados a perda de água e a decomposição do ácido, respectivamente. Adicionalmente, também foi possível verificar a presença de picos exotérmicos, um em 276°C, e outro mais amplo em 530°C. Sendo este último pico,



baseado no trabalho de Xiao *et al.* (2011), como o resultado da forte combustão sofrida pelo dopante.

Além de que, ainda baseando-se no trabalho de Xiao, como todas as temperaturas indicadas na reação, são mais elevadas que a temperatura de degradação do ácido fólico, pode indicar a ocorrência de uma maior estabilidade térmica dos filmes, juntamente com o aumento da dopagem.

**Figura 44.** Curvas de TGA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs.



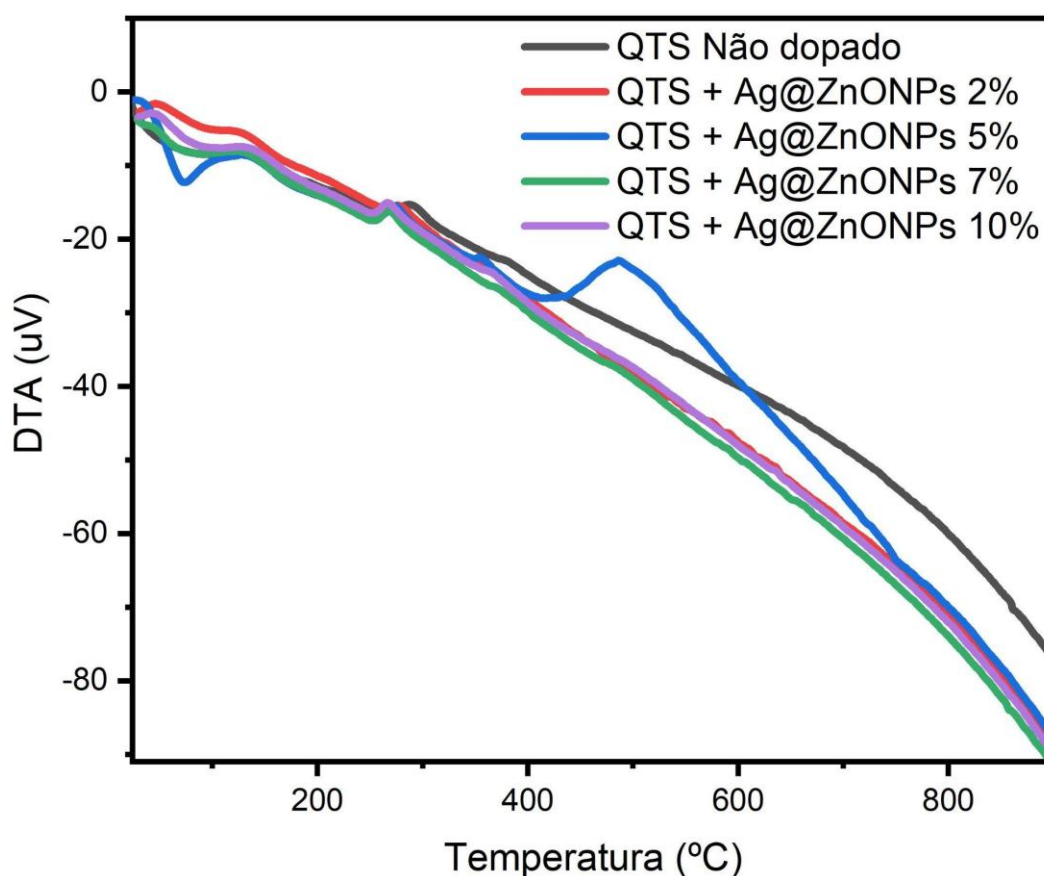
**Fonte:** Autoria própria.

Para as curvas referentes a presença da prata, ilustrados pela Figura 44, foi visto se repetir as primeiras degradações presentes nos demais filmes. Sendo duas para a eliminação de umidade e uma grande perda de massa, comumente ligada à degradação do polímero às quais as nanopartículas estão incorporadas.

Contudo, com a adição de nanopartículas de prata, foi possível identificar nas curvas da análise, que houve uma redução na perda de peso do material mais

dopado, de aproximadamente 66%. Além disso, com uma boa dispersão da prata no filme, cria-se uma película que auxilia no impedimento da difusão externa de compostos voláteis. Sendo estas características, um forte indicativo que houve uma melhora da estabilidade térmica dos filmes com o acréscimo da prata (Ali; Ismail; Menazea, 2022; Ragab *et al.*, 2024).

**Figura 45.** Curvas de DTA dos filmes de quitosana dopados com concentrações de 0, 2, 5, 7 e 10% de Ag@ZnO NPs.



**Fonte:** Autoria própria.

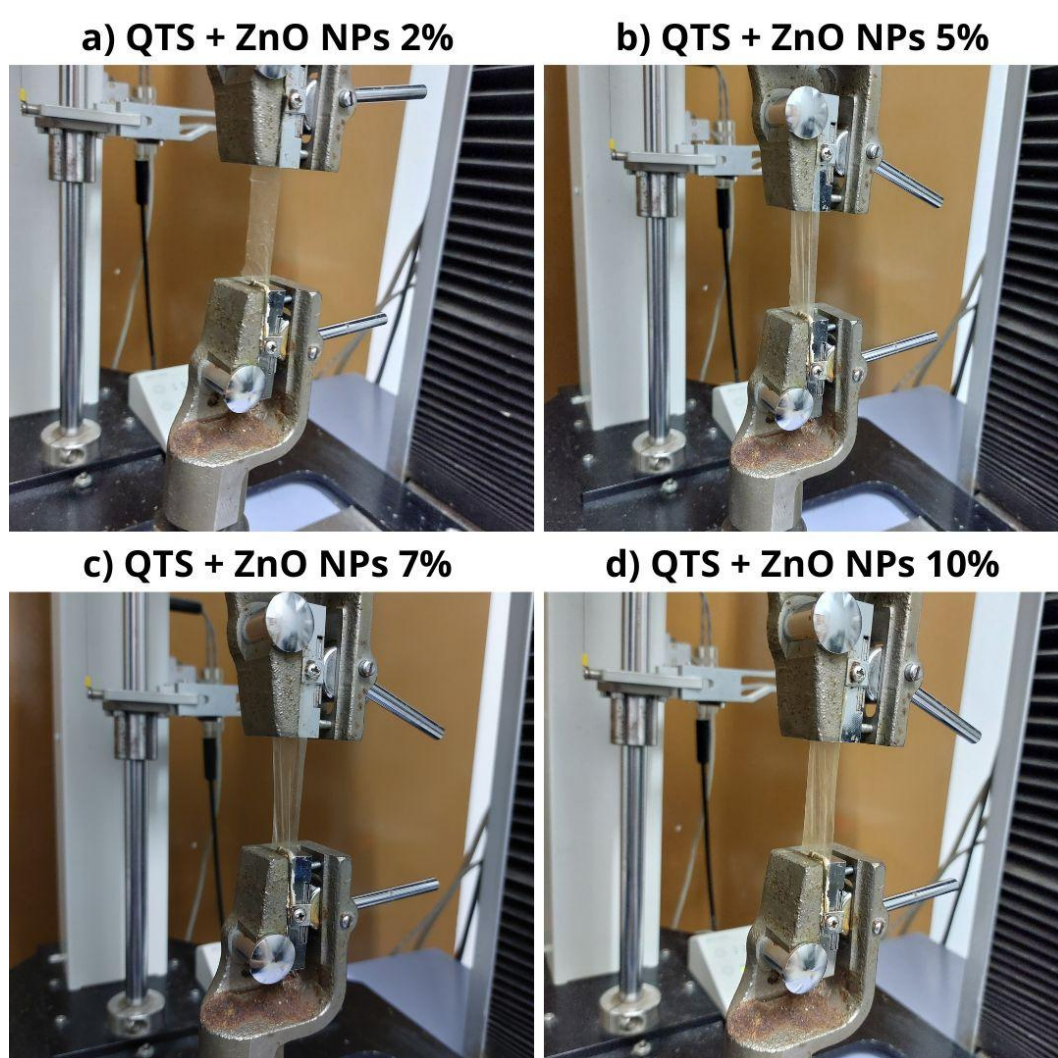
Enquanto que na Figura 45, é indicado pelo gráfico de curvas de DTA, um pico endotérmico em 71°C sugerido a estar relacionado a perda da umidade dos filmes, além de um pico exotérmico proeminente em 489°C fortemente sugerido como indicativo da decomposição exotérmica da matriz polimérica da quitosana (Viorica *et al.*, 2019).

### 3.1.2.7 Teste de Tração

Em uma velocidade de carregamento de 10 mm/min, em um ensaio estático, foram preparados 13 corpos de prova dos filmes de diferentes dopagens e dopantes. Tendo 2 cm de largura e 8 cm de comprimento, seguindo a norma ASTM D882 (Properties, 1995). Demonstrado na Figura 46, Figura 48 e Figura 50 os testes efetuados. Tendo sido evidenciado comportamentos intrigantes para cada um dos grupos de dopagem.

Nas tabelas e figuras abaixo, cada um referente a uma variação de dopagem com as nanopartículas de óxido de zinco dopadas e não dopadas, foram investigadas as características de resistência à tração, alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade dos compósitos. Sendo estas medidas, habitualmente usadas para a verificação de propriedades mecânicas. Estando, a resistência à tração e o alongamento na ruptura, intrinsecamente ligadas às características físico-químicas dos nanocompósitos, representando respectivamente, sua resistência e flexibilidade (Acevedo-Fani *et al.*, 2015; Talón *et al.*, 2017). Enquanto que o módulo elástico indica sua rigidez (Ma; Sobernheim; Garzon, 2016).

**Figura 46.** Teste de tração dos filmes dopados com nanopartículas de ZnO puras.



**Fonte:** Autoria própria.

Na Tabela 5, assim como na Figura 47, é possível observar que, para os filmes de quitosana puros, a resistência à tração é de 28,10 MPa enquanto seu módulo de elasticidade é de 493,29 MPa. Após a dopagem com as nanopartículas de óxido de zinco puro, foi observado que à medida que houve o aumento da concentração do óxido, houve um aumento da resistência do material - embora que com uma ligeira baixa na primeira dopagem - e uma variação significativa de sua rigidez, sendo condizente com o trabalho de Ma *et al.* (2009). Indicando uma interação favorável entre a quitosana e as nanopartículas (Youssef *et al.*, 2016). Sugerindo um aumento de interações eletrostáticas na rede polimérica, sendo contrário ao que foi obtido nos trabalhos de Noshirvani *et al.* (2017) e Bajpai, Chand e Chaurasia (2012). Além de ter

sido observado também, a redução de sua flexibilidade, indicada pelo alongamento, sendo este, inversamente proporcional à elasticidade, concordando com o aumento do módulo de elasticidade, à medida que houve o aumento da concentração de dopagem, indicando dessa forma que houve aumento na rigidez dos filmes (Li *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2021).

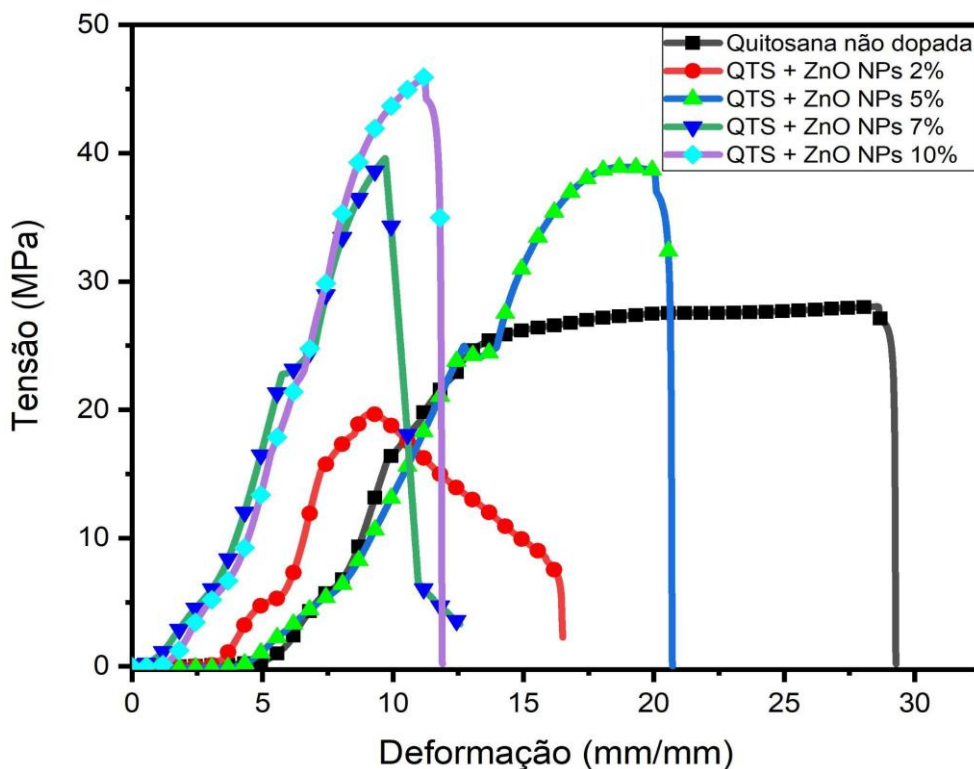
**Tabela 5.** Tabela de propriedades de tração dos filmes dopados com nanopartículas de ZnO.

	Concentração	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
	0%	28,10	29,29	493,29
Quitosana	2%	20,2	16,51	520,52
+	5%	39,11	20,72	375,97
ZnO NPs	7%	40,92	12,57	627,08
	10%	46,83	11,90	779,97

**Fonte:** Autoria própria.

Sendo os dados indicados na tabela acima, ilustrados pela Figura 47, foi observado que a deformação cresce conjuntamente com a tensão até o seu ponto de ruptura. Sendo possível observar por meio das curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos à base ZnO puro, que com o aumento da concentração do óxido de zinco, a região elástica dos filmes, apresentou uma maior inclinação. Sugerindo que o aumento da dopagem influenciou no aumento do módulo de elasticidade, e consequentemente, em sua rigidez (He *et al.*, 2022).

**Figura 47.** Curvas de tensão-deformação dos filmes dopados com nanopartículas de óxido de zinco puras.



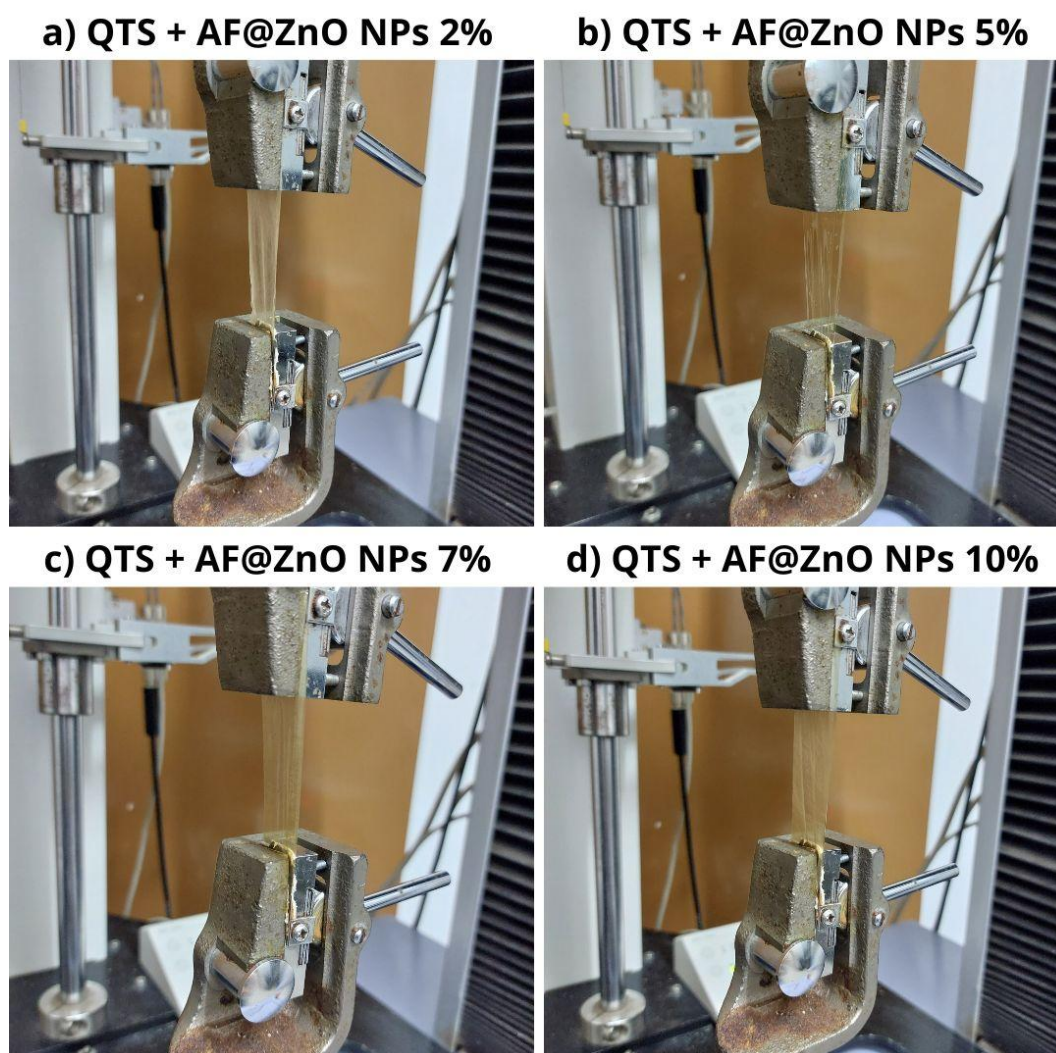
Fonte: Autoria própria.

Assim como se observa também o aumento gradual da resistência a tração dos nanocompósitos, com o aumento da concentração de ZnO, indicando a possível formação de uma "rede" do óxido de zinco. Devido a interações entre as interfaces das nanopartículas e do polímero, onde as ZnO NPs possivelmente geraram um efeito de reticulação intermolecular. E mediante a essa interação, é sugerido a ocorrência de transporte de estresse para as nanopartículas de óxido de zinco (Rahman *et al.*, 2018; Mukurumbira; Mellem; Amonsou, 2017). Ocasionalmente desta maneira para o fortalecimento da matriz polimérica da quitosana (He *et al.*, 2017).

Enquanto que houve uma pequena redução de seu alongamento de ruptura em uma maior concentração, possivelmente devido ao excesso de ZnO, dificultando a ocorrência de reações de coordenação entre o Zn e a quitosana (Qiu *et al.*, 2019). Indicando através dos resultados obtidos, uma melhoria significativa das propriedades mecânicas dos filmes com a incorporação das nanopartículas (Sathiyaseelan *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2021).



**Figura 48.** Teste de tração dos filmes dopados com nanopartículas de AF@ZnO puras.



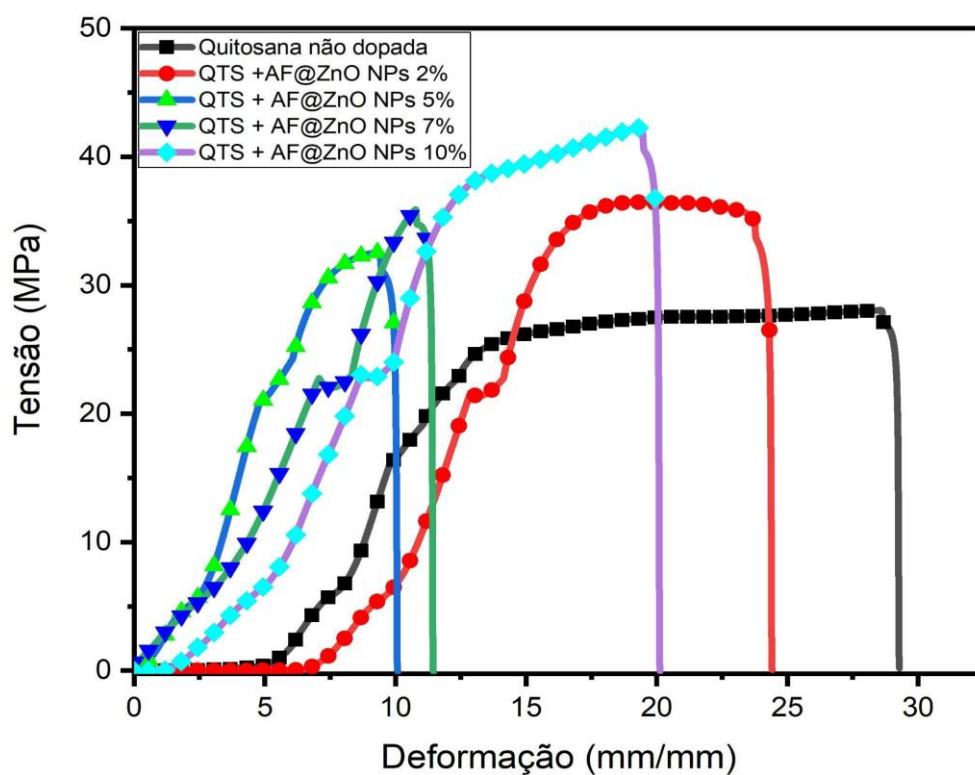
**Fonte:** Autoria própria.

Para os nanocompósitos obtidos com a incorporação das nanopartículas de AF@ZnO NPs, houve um comportamento semelhante para com os filmes dopados com ZnO puro. Como indicado na Tabela 6 é demonstrado na Figura 49, após a incorporação das nanopartículas, houve uma variação significativa de seu módulo de elasticidade à medida que se aumentava a concentração das nanopartículas. Sendo um possível indicativo, de uma alta presença das NPs na matriz polimérica, interferindo na estrutura, e consequentemente, nas interações do polímero (Ahanger *et al.*, 2015). Sendo possível observar-se novamente um crescimento consistente da resistência mecânica dos nanocompósitos.

**Tabela 6.** Tabela de propriedades de tração dos filmes dopados com nanopartículas de AF@ZnO.

	Concentração	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Quitosana + AF@ZnO NPs	0%	28,10	29,29	493,29
	2%	36,70	24,42	472,34
	5%	32,77	10,10	741,86
	7%	37,04	11,45	416,70
	10%	42,68	20,13	513,50

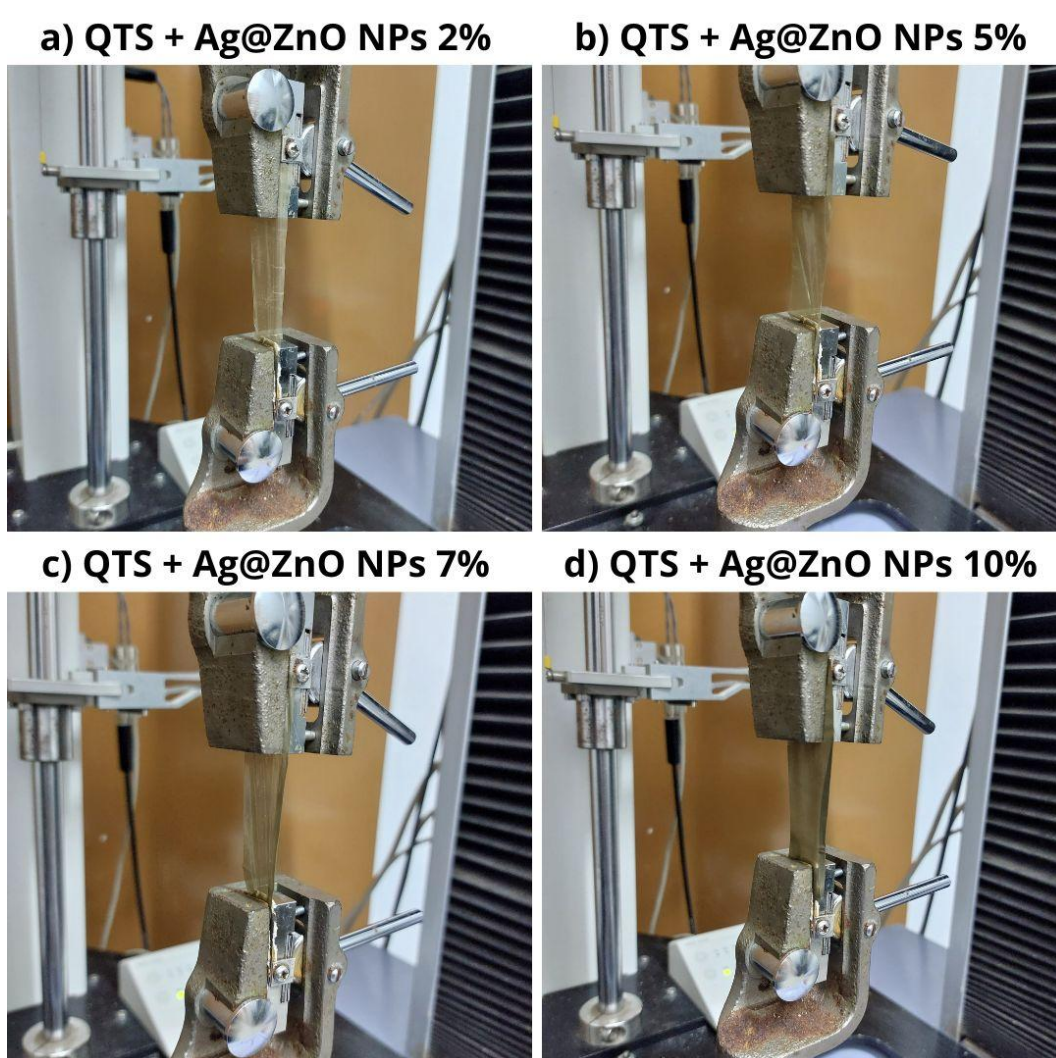
Fonte: Autoria própria.

**Figura 49.** Curvas de tensão-deformação dos filmes dopados com nanopartículas de óxido de zinco dopadas com ácido fólico.

Fonte: Autoria própria.



**Figura 50.** Teste de tração dos filmes dopados com nanopartículas de Ag@ZnO puras.



**Fonte:** Autoria própria.

Enquanto que para os filmes dopados com Ag@ZnO NPs, foram observados os comportamentos listados na Tabela 7. Verificou-se um aumento gradativo de sua resistência à tração, onde segundo o trabalho de Fu *et al.* (2018), pode ser um indicativo da dispersão uniforme das nanopartículas de prata na matriz do polímero, ocasionando interações eletroestáticas na interface. Contudo, observou-se também, que posteriormente houve a diminuição da resistência em uma maior concentração de dopagem, onde segundo o trabalho de Peng *et al.* (2022) pode ser relacionado com a formação de aglomerados da prata no filme.

**Tabela 7.** Tabela de propriedades de tração dos filmes dopados com nanopartículas de Ag@ZnO.

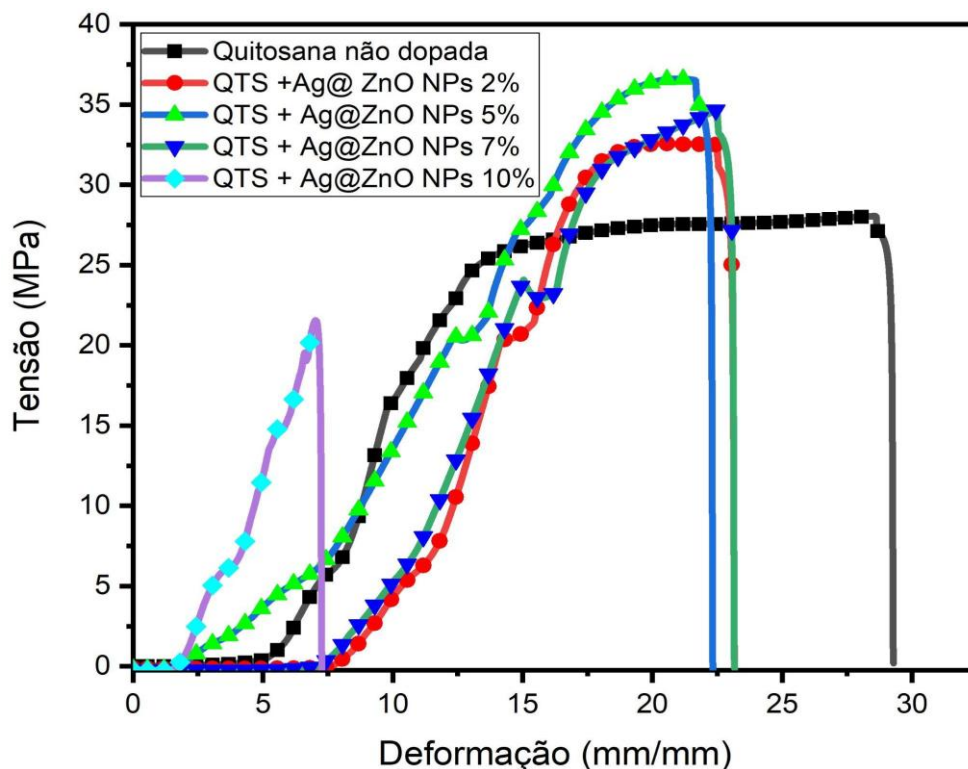
	Concentração	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
	0%	28,10	29,29	493,29
Quitosana	2%	32,77	23,17	435,31
+	5%	36,77	22,34	287,86
Ag@ZnO NPs	7%	35,22	23,17	371,15
	10%	25,57	7,30	601,66

**Fonte:** Autoria própria.

Levando em consideração as informações da Tabela 7 e a demonstração do comportamento dos filmes na Figura 51, é observado que, diferentemente dos filmes dopados com as nanopartículas de ZnO e AF@ZnO, quando incorporado com Ag@ZnO a tensão e a deformação não cresceram juntamente com o aumento da concentração, sendo o com maior dopagem (10%) o que apresenta uma menor tensão.

Contudo, o filme de maior concentração ainda assim apresenta a maior inclinação, sugerindo o aumento de seu módulo de elasticidade, assim como a redução de seu alongamento. Sendo essas mudanças um forte indicativo, que com o aumento da dopagem, e consequente reforço da presença da prata, restringindo os movimentos da matriz do filme formado, tornando-o mais rígido (Mohamed; Madian, 2020). Indicando uma melhora nas propriedades mecânicas dos filmes.

**Figura 51.** Curvas de tensão-deformação dos filmes dopados com nanopartículas de óxido de zinco dopadas com prata.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos por meio dos ensaios mecânicos, apontam que com a dopagem das nanopartículas de ZnO, AF@ZnO e Ag@ZnO, as propriedades mecânicas foram alteradas. Sendo comum a todos os filmes, um aumento da resistência à tração, e uma melhora em seus módulos de elasticidade. Sendo esse aumento da resistência, condizente com a literatura, tendo sido observado em outros trabalhos como os de Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.* (2015) e Yu *et al.* (2009).

Os diferentes resultados observados indicam que as características mecânicas do filme dependem de diversos fatores. Sendo eles, a concentração de nanopartículas, o tipo de polímero trabalhado e a ocorrência de interações inter e intramoleculares (Yu *et al.*, 2009; Kanmani; Rhim, 2014).

### 3.1.2.8 Teste de Impedância

Para obter uma avaliação elétrica dos nanocompósitos obtidos, e aferir o que apresenta melhores propriedades elétricas para implementação em supercapacitores, foi realizado teste de impedância. Os resultados indicam que dentre todos os filmes obtidos, aqueles dopados com Ag@ZnO NPs se apresentaram com os mais promissores, por tratar-se da junção entre um material condutor e outro semicondutor.

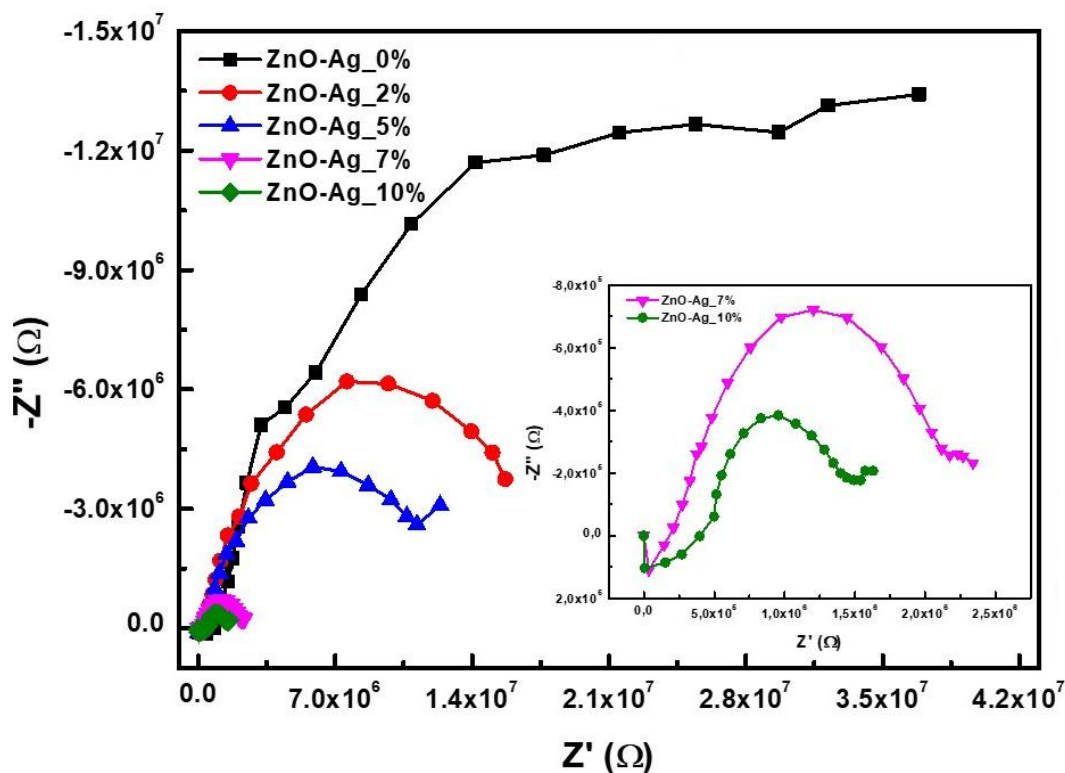
Na Figura 52, é apresentado o gráfico de Nyquist, através do qual se pode observar que com o aumento da concentração da dopagem das nanopartículas de Ag@ZnO, é indicado uma diminuição da resistência à transferência de carga nos filmes. Com esse comportamento, demonstrado por uma redução da área do semicírculo do gráfico, com o aumento da dopagem. A resistência obtida dos filmes variou de forma decrescente com a dopagem, como indicado na Tabela 8 abaixo.

**Tabela 8.** Tabela de variação de resistência dos nanocompósitos a base de quitosana e Ag@ZnO NPs.

Ag@ZnO NPs (%)	MΩ
0%	36,87
2%	15,70
5%	11,37
7%	2,33
10%	1,62

**Fonte:** Autoria própria.

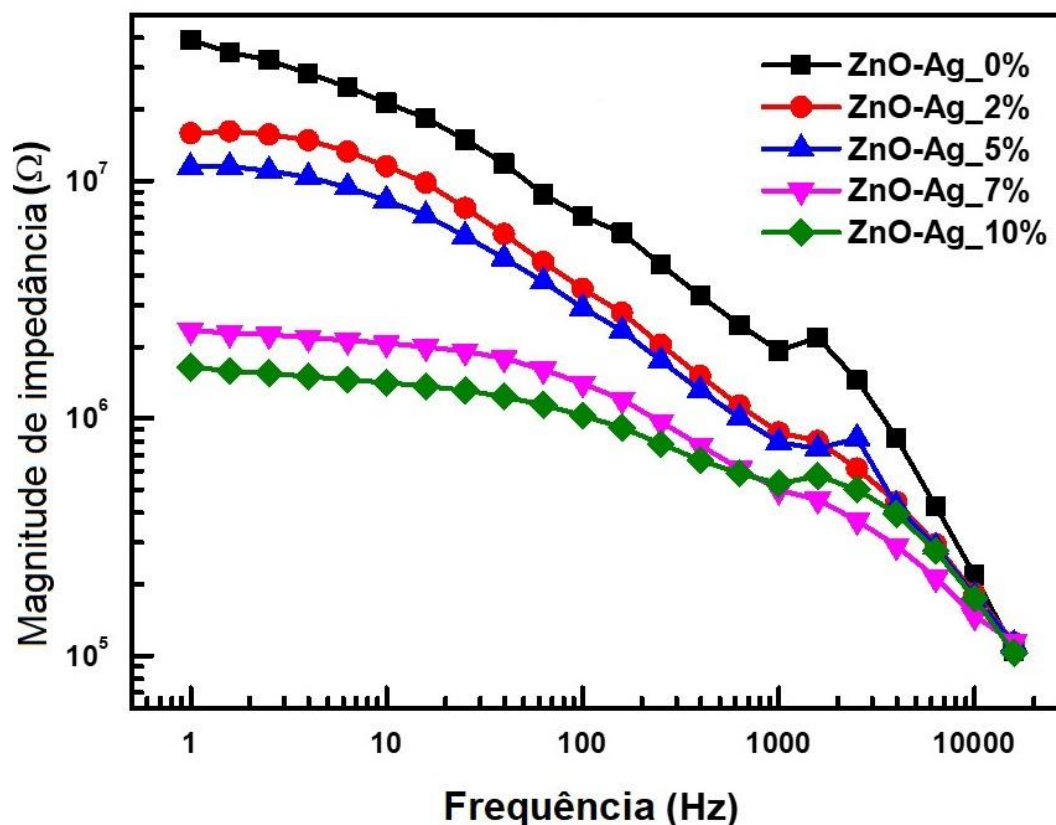
**Figura 52.** Gráfico de Nyquist para filmes de quitosana com níveis variados de dopagem com nanopartículas Ag@ZnO.



Fonte: Autoria própria.

Esse comportamento acabou por ser corroborado pelo gráfico de Bode, na Figura 53, onde foi observada uma redução na ordem de grandeza das amostras, indo de  $10^7$  para  $10^6$ , com o aumento da dopagem. Essa tendência pode ser explicada, levando-se em consideração o caráter isolante da quitosana, tendo uma resistência a transferência de energia em cerca de  $10^7$  (Aziz *et al.*, 2019; Islam *et al.*, 2015).

**Figura 53.** Gráfico de Bode para filmes de quitosana com níveis variados de dopagem com nanopartículas Ag@ZnO.

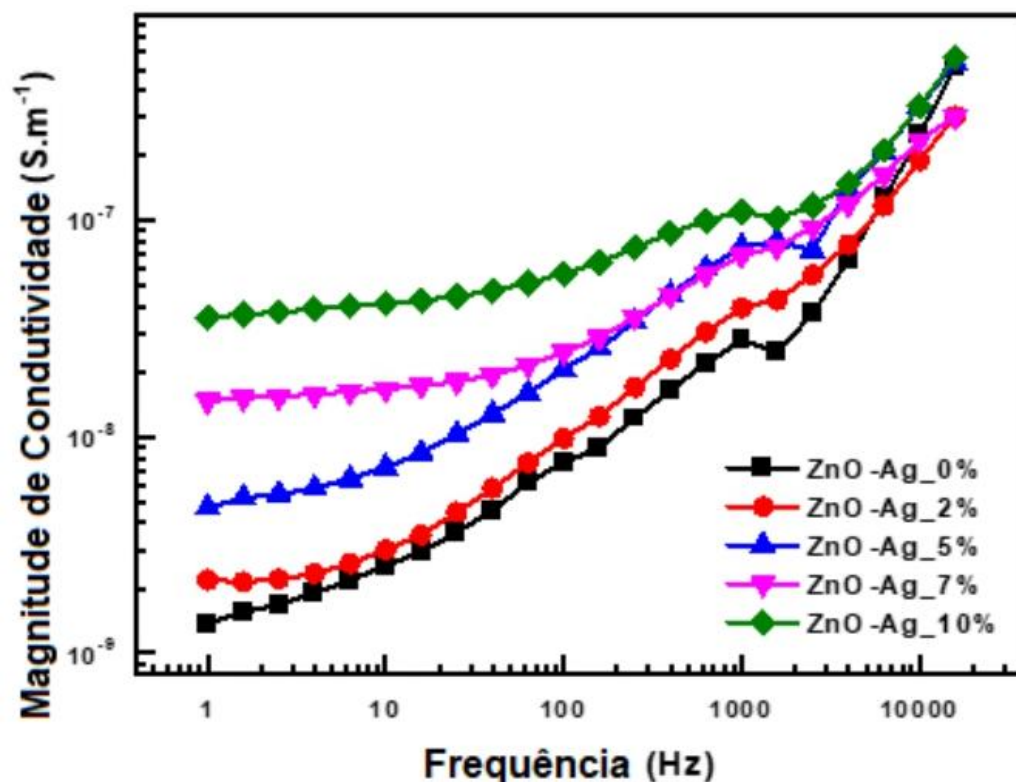


Fonte: Autoria própria.

Contudo, para os filmes dopados, após a incorporação de um material semicondutor (ZnO) e um condutor (Ag<sup>+</sup>), foi notada uma diminuição desta mesma resistência eletrônica. Consequente da redução da permissividade elétrica, proveniente da adição das propriedades condutoras e semicondutoras das nanopartículas de Ag@ZnO. E por conta disto, o meio aumentou sua capacidade de polarizabilidade, quando foi aplicado às amostras um campo elétrico. Sendo possível deduzir, que se houvesse um aumento contínuo da concentração de nanopartículas de Ag@ZnO, a resistência iria continuar a reduzir até atingir um limiar de percolação (An *et al.*, 2019; Yaseen *et al.*, 2021).



**Figura 54.** Condutividade de filmes de quitosana com níveis variados de dopagem de nanopartículas Ag@ZnO em função da frequência.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 54 ilustra os resultados obtidos através das medidas de condutividade dos filmes. Sendo possível, identificar a partir dos resultados obtidos, uma confirmação da melhora das propriedades elétricas dos filmes. Pois, observou-se um aumento progressivo da condutividade dos filmes, indo de  $1,4 \times 10^{-9}$  a  $3,56 \times 10^{-8}$ , sendo o filme de maior dopagem (a 10%), apresentando uma maior frequência, de 1 Hz.

## 4 CONCLUSÕES

Os filmes finos de quitosana com diferentes dopagens e em variadas concentrações foram produzidos com sucesso por meio do método de fundição em solução. Com o objetivo de investigar as propriedades físicas, estruturais, elétricas e ópticas. Sendo comprovados bons resultados por meio das técnicas de caracterizações discutidas.

Na análise de DRX foi indicada uma boa integração das nanopartículas na matriz polimérica, por meio da alteração dos picos característicos da quitosana. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado um antes e depois da dopagem dos filmes. Demonstrando que após a dopagem, as nanopartículas se mostram pontualmente aglomeradas, ao mesmo tempo em que alteraram a superfície dos filmes, mostrando a presença do óxido de zinco disposto na forma de linhas, assim como ocasionando rachaduras no nanocompósito por interferir no movimento de segmentos macromoleculares do filme. Sendo complementando com a análise de EDS, que ilustra a boa dispersão dos dopantes no polímero.

Na espectroscopia de UV-VIS, observou-se um comportamento bastante semelhante entre os grupos de amostras. Demonstrando as mesmas transições, sendo condizente com o esperado na literatura. Além de indicar a alterações dos band gaps dos materiais com as diferentes dopagens, havendo uma redução em todos, sugerindo uma possível melhora de suas propriedades elétricas.

Na análise de fotoluminescência, novamente foi indicado uma melhora nas propriedades elétricas e ópticas dos filmes dopados. Verificando que após a incorporação do óxido de zinco dopado e não dopado, foi observado a ocorrência de reações de transferência de carga, tanto entre o óxido para com a prata e o ácido, como entre a quitosana e as nanopartículas de ZnO, AF@ZnO e Ag@ZnO.

Por intermédio da caracterização de FTIR, verificaram-se as características estruturais e composicionais dos filmes, indicando comportamentos semelhantes entre os materiais, com pequenos deslocamentos de bandas em diferentes dopagens.

Mediante a análise termogravimétrica e por uma análise térmica diferencial, novamente foi visto que a dopagem alterou positivamente a quitosana. Melhorando a



estabilidade térmica dos filmes, juntamente com o aumento das concentrações de dopagem. Tendo ênfase para a dopagem com prata, que é indicada em suas curvas e na literatura, sendo sugerida como responsável por acrescentar ao nanocompósitos uma película protetora, que impede a difusão externa de materiais voláteis.

Nos ensaios mecânicos, por meio do teste de tração foi mostrado novamente comportamentos semelhantes, e uma aparente melhora dos filmes com a dopagem. Sendo essas alterações caracterizadas principalmente por uma variação inicial da resistência à tração, e depois seu aumento significativo.

E dentre os filmes produzidos, aqueles que apresentaram uma boa resposta visando o objetivo de uso para o setor energético, em específico, como material constituinte para supercapacitores, foram os filmes de quitosana dopados com Ag@ZnO NPs. Se destacando, por fim, na caracterização de impedância e condutividade do material. Onde foi indicado que após a adição de um material semicondutor e um condutor, foi melhorada a condutividade, e consequentemente suas propriedades elétricas, sugerindo um possível aumento da capacitância global, se comportando como zonas de armazenamento de carga, apresentando características promissoras para o setor.

Dessa forma, é possível concluir a partir dos resultados obtidos, que não houve apenas uma efetiva dopagem em todos os materiais, como também modificações promissoras de suas características. Ampliando a aplicabilidade das amostras obtidas, não apenas pela sustentabilidade promovida pelo polímero e seus dopantes, como também por conta do aprimoramento e adição de novas propriedades.

## 5 PERSPECTIVAS

Durante o desenvolvimento do presente trabalho foram produzidos muitos resultados, parte dos quais foi apresentado e discutido no artigo, aprovado para publicação no periódico *Materials Chemistry and Physics* (Anexo I). A sistematização e a publicação de outros resultados são perspectivas de curto prazo, decorrentes deste trabalho. Além disto, têm-se as seguintes perspectivas:

- Realização de outros ensaios tais como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos filmes, durante e após ciclos de carga e descarga.
- Desenvolvimento de protótipo de supercapacitor utilizando filmes nanocompósitos dopados com nanopartículas de Ag@ZnO como separadores de eletrólitos, para avaliação de desempenho a médio e longo prazo, em termos de número de ciclos de carga/descarga.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-GAWAD, K. M. et al. Technology optimization of chitosan production from aspergillus niger biomass and its functional activities. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, v. 63, p. 593–601, 2017.

ACEVEDO-FANI, A. et al. Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. **Food hydrocolloids**, Elsevier, v. 47, p. 168–177, 2015.

AHANGAR, E. G. et al. Preparation and characterization of pva/zno nanocomposite. **Journal of food processing and preservation**, Wiley Online Library, v. 39, n. 6, p. 1442–1451, 2015.

AKALIN, G. O.; TANER, O. O.; TANER, T. The preparation, characterization and antibacterial properties of chitosan/pectin silver nanoparticle films. **Polymer Bulletin**, Springer, v. 79, n. 6, p. 3495–3512, 2022.

AKINTELU, S. A.; FOLORUNSO, A. S. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant extracts and its biomedical applications. **BioNanoScience**, Springer, v. 10, n. 4, p. 848–863, 2020.

ALHODIEB, F. S. et al. Chitosan-modified nanocarriers as carriers for anticancer drug delivery: Promises and hurdles. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 217, p. 457–469, 2022.

ALI, H.; ISMAIL, A.; MENAZEA, A. Multifunctional ag/zno/chitosan ternary bio-nanocomposites synthesized via laser ablation with enhanced optical, antibacterial, and catalytic characteristics. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 49, p. 102940, 2022.

ALLAN, J.; BELZ, S. et al. Regulatory landscape of nanotechnology and nanoplastics from a global perspective. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Elsevier, v. 122, p. 104885, 2021.

ALMEHMADI, S. J. et al. Improving the optical, photoluminescence, and electrical properties of peo/naalg-wo<sub>3</sub> nanocomposites for optoelectronic and nanodielectric applications. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 26, p. 2310–2318, 2023.

ALQARNI, L. S. et al. Enhancing the optical, electrical, dielectric properties and antimicrobial activity of chitosan/gelatin incorporated with co-doped zno nanoparticles: Nanocomposites for use in energy storage and food packaging. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1297, p. 137011, 2024.

AMENDOLA, V. et al. Room-temperature laser synthesis in liquid of oxide, metal-oxide core-shells, and doped oxide nanoparticles. **Chemistry–A European Journal**, Wiley Online Library, v. 26, n. 42, p. 9206–9242, 2020.

AMJADI, S. et al. Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and zno nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 216, p. 376–384, 2019.

AMMAR, A. U. et al. Zno and mxenes as electrode materials for supercapacitor devices. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Beilstein-Institut, v. 12, n. 1, p. 49–57, 2021.

AN, C. et al. Metal oxide-based supercapacitors: progress and perspectives. **Nanoscale Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 12, p. 4644–4658, 2019.

AOUADI, A. et al. Introducing the antibacterial and photocatalytic degradation potentials of biosynthesized chitosan, chitosan–zno, and chitosan–zno/pvp nanoparticles. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 1, p. 14753, 2024.

APEL, C. et al. Safe-and-sustainable-by-design: State of the art approaches and lessons learned from value chain perspectives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Elsevier, p. 100876, 2023.

ARANAZ, I. et al. Chitosan: An overview of its properties and applications. **Polymers**, MDPI, v. 13, n. 19, p. 3256, 2021.

ARRHENIUS, S. Xxi. on the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 41, n. 251, p. 237–276, 1896.

AZIZ, S. B. et al. A promising polymer blend electrolytes based on chitosan: Methyl cellulose for edlc application with high specific capacitance and energy density. **Molecules**, MDPI, v. 24, n. 13, p. 2503, 2019.

AZIZI, S. et al. Cellulose nano-crystals/zno as a bifunctional reinforcing nanocomposite for poly (vinyl alcohol)/chitosan blend films: fabrication, characterization and properties. **International journal of molecular sciences**, MDPI, v. 15, n. 6, p. 11040–11053, 2014.

AZMANA, M. et al. A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 185, p. 832–848, 2021.

BABAEI-GHAZVINI, A.; ACHARYA, B.; KORBER, D. R. Antimicrobial biodegradable food packaging based on chitosan and metal/metal-oxide bio-nanocomposites: A review. **Polymers**, MDPI, v. 13, n. 16, p. 2790, 2021.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress in biomaterials**, Springer, v. 2, p. 1–16, 2013.

BAHARLOUEI, P.; RAHMAN, A. Chitin and chitosan: prospective biomedical applications in drug delivery, cancer treatment, and wound healing. **Marine Drugs**, MDPI, v. 20, n. 7, p. 460, 2022.

BAJPAI, S. K.; CHAND, N.; CHAURASIA, V. Nano zinc oxide-loaded calcium alginate films with potential antibacterial properties. **Food and Bioprocess Technology**, Springer, v. 5, p. 1871–1881, 2012.

BARGNESI, L. et al. Sustainable modification of chitosan binder for capacitive electrodes operating in aqueous electrolytes. **ChemElectroChem**, Wiley Online Library, v. 10, n. 4, p. e202201080, 2023.

BARHOUM, A. et al. Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials: history, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations. **Nanomaterials**, MDPI, v. 12, n. 2, p. 177, 2022.

BAYAN, S.; MOHANTA, D. Defect mediated optical emission of randomly oriented zno nanorods and unusual rectifying behavior of schottky nanojunctions. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 110, n. 5, 2011.

BHUPENCHANDRA, I. et al. Biostimulants: Potential and prospects in agriculture. **Int. Res. J. Pure Appl. Chem**, v. 21, p. 20–35, 2020.

BONTEMPI, E. A new approach for evaluating the sustainability of raw materials substitution based on embodied energy and the co2 footprint. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 162, p. 162–169, 2017.

BREDIN, A.; LARCHER, A. V.; MULLINS, B. J. Thermogravimetric analysis of carbon black and engine soot—towards a more robust oil analysis method. **Tribology international**, Elsevier, v. 44, n. 12, p. 1642–1650, 2011.

BROWN, H. E.; ESHER, S. K.; ALSPAUGH, J. A. Chitin: a “hidden figure” in the fungal cell wall. **The fungal cell wall: an armour and a weapon for human fungal pathogens**, Springer, p. 83–111, 2020.

BUKVIC, G. D.; ROSSI, E.; ERREA, M. I. Polysaccharides as economic and sustainable raw materials for the preparation of adsorbents for water treatment. **Polysaccharides**, MDPI, v. 4, n. 3, p. 219–255, 2023.

CALLISTER, W. D. Uma introdução a ciência e engenharia de materiais. 5<sup>o</sup> edição. Janeiro: Editora, 1999.

CARDOZO, O.; FAROOQ, S.; KIYMAZ, A.; FARIAS, P.; FRAIDENRAICH, N.; STINGL, A.; MAIA-JUNIOR, R.; ALVES-JÚNIOR, S.; ARAUJO, R. E. de. Diffusion-enhanced efficiency of perovskite solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 35, n. 12, p. 1–12, 2024.

CARDOZO, O.; STINGL, A.; FAROOQ, S. Improvement of perovskite solar cells efficiency with safe and sustainable by design (ssbd) silver-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 180, p. 108537, 2024.

CHAKRAVARTY, J.; EDWARDS, T. A. Innovation from waste with biomass-derived chitin and chitosan as green and sustainable polymer: A review. **Energy Nexus**, Elsevier, v. 8, p. 100149, 2022.

CHAUHAN, A.; CHAUHAN, P. Powder xrd technique and its applications in science and technology. **J Anal Bioanal Tech**, v. 5, n. 5, p. 1–5, 2014.

CHEN, J. et al. Facile synthesis of ag nanoparticles-loaded chitosan antibacterial nanocomposite and its application in polypropylene. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 161, p. 1286–1295, 2020.

CHEN, J. et al. The nano antibacterial composite film carboxymethyl chitosan/gelatin/nano zno improves the mechanical strength of food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 220, p. 462–471, 2022.

CHOI, C.; NAM, J.-P.; NAH, J.-W. Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 33, p. 1–10, 2016.

COCEAN, G.; COCEAN, A.; POSTOLACHI, C.; GAROFALIDE, S.; BULAI, G.; MUNTEANU, B. S.; CIMPOESU, N.; COCEAN, I.; GURLUI, S. High-power laser deposition of chitosan polymers: medical and environmental applications. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 8, p. 1537, 2022.

DAI, L.; WANG, Y.; LI, Z.; WANG, X.; DUAN, C.; ZHAO, W.; XIONG, C.; NIE, S.; XU, Y.; NI, Y. A multifunctional self-crosslinked chitosan/cationic guar gum composite hydrogel and its versatile uses in phosphate-containing water treatment and energy storage. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 244, p. 116472, 2020.

DEHIMI, M.; TOUAM, T.; CHELOUCHE, A.; BOUDJOUAN, F.; DJOUADI, D.; SOLARD, J.; FISCHER, A.; BOUDRIOUA, A.; DOGHMANE, A. Effects of low ag doping on physical and optical waveguide properties of highly oriented sol-gel zno thin films. **Advances in Condensed Matter Physics**, Wiley Online Library, v. 2015, n. 1, p. 740208, 2015.

DESAI, N.; RANA, D.; SALAVE, S.; GUPTA, R.; PATEL, P.; KARUNAKARAN, B.; SHARMA, A.; GIRI, J.; BENIVAL, D.; KOMMINENI, N. Chitosan: a potential biopolymer in drug delivery and biomedical applications. **Pharmaceutics**, MDPI, v. 15, n. 4, p. 1313, 2023.

DUAN, C.; MENG, X.; MENG, J.; KHAN, M. I. H.; DAI, L.; KHAN, A.; AN, X.; ZHANG, J.; HUQ, T.; NI, Y. Chitosan as a preservative for fruits and vegetables: a review on chemistry and antimicrobial properties. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, Elsevier, v. 4, n. 1, p. 11–21, 2019.

DUTTA, S.; GANGULY, B. N. Characterization of zno nanoparticles grown in presence of folic acid template. **Journal of nanobiotechnology**, Springer, v. 10, p. 1–10, 2012.

EID, M. M. Characterization of nanoparticles by ftir and ftir-microscopy. In: Handbook of consumer nanoproducts. [S.l.]: Springer, 2022. p. 1–30.

EL-ARABY, A.; JANATI, W.; ULLAH, R.; ERCISLI, S.; ERRACHIDI, F. Chitosan, chitosan derivatives, and chitosan-based nanocomposites: eco-friendly materials for advanced applications (a review). **Frontiers in Chemistry**, Frontiers Media SA, v. 11, p. 1327426, 2024.

EL-SAIED, H. A.-a.; IBRAHIM, A. M. Effective fabrication and characterization of eco-friendly nano chitosan capped zinc oxide nanoparticles for effective marine fouling inhibition. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 103949, 2020.

FAIZAN, M.; HAYAT, S.; PICHTEL, J. Effects of zinc oxide nanoparticles on crop plants: A perspective analysis. **Sustainable agriculture reviews 41: nanotechnology for plant growth and development**, Springer, p. 83–99, 2020.

FAN, X.; LIAN, J.; ZHAO, L.; LIU, Y. Single violet luminescence emitted from zno films obtained by oxidation of zn film on quartz glass. **Applied surface science**, Elsevier, v. 252, n. 2, p. 420–424, 2005.

FAROOQI, M. M. H.; SRIVASTAVA, R. K. Effect of annealing temperature on structural, photoluminescence and photoconductivity properties of zno thin film deposited on glass substrate by sol–gel spin coating method. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences**, Springer, v. 90, n. 5, p. 845–859, 2020.

FATEHI, P.; KITITERAKUN, R.; NI, Y.; XIAO, H. Synergy of cmc and modified chitosan on strength properties of cellulosic fiber network. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 80, n. 1, p. 208–214, 2010.

FATHALIAN, F.; MOGHADAMZADEH, H.; HEMMATI, A.; GHAEMI, A. Efficient co2 adsorption using chitosan, graphene oxide, and zinc oxide composite. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 1, p. 3186, 2024.

FERREIRA, A. R.; ALVES, V. D.; COELHO, I. M. Polysaccharide-based membranes in food packaging applications. **Membranes**, MDPI, v. 6, n. 2, p. 22, 2016.



FOONG, S. Y.; CHAN, Y. H.; YIIN, C. L.; LOCK, S. S. M.; LOY, A. C. M.; LIM, J. Y.; YEK, P. N. Y.; MAHARI, W. A. W.; LIEW, R. K.; PENG, W. *et al.* Sustainable co<sub>2</sub> capture via adsorption by chitosan-based functional biomaterial: A review on recent advances, challenges, and future directions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 181, p. 113342, 2023.

FORTUNATI, E.; LUZI, F.; YANG, W.; KENNY, J. M.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Bio-based nanocomposites in food packaging. **Nanomaterials for food packaging**, Elsevier, p. 71–110, 2018.

FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, Elsevier, v. 39, n. 6, p. 937–950, 2001.

FRÁGUAS, R. M.; SIMÃO, A. A.; FARIA, P. V.; QUEIROZ, E. d. R.; OLIVEIRA, Ê. N. d.; ABREU, C. M. P. d. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 25, n. spe, p. 48–53, 2015.

FRANK, L.; ONZI, G.; MORAWSKI, A.; POHLMANN, A.; GUTERRES, S.; CONTRI, R. Chitosan as a coating material for nanoparticles intended for biomedical applications. **Reactive and Functional Polymers**, Elsevier, v. 147, p. 104459, 2020.

FU, F.; GU, J.; CAO, J.; SHEN, R.; LIU, H.; ZHANG, Y.; LIU, X.; ZHOU, J. Reduction of silver ions using an alkaline cellulose dope: straightforward access to ag/zno decorated cellulose nanocomposite film with enhanced antibacterial activities. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 6, n. 1, p. 738–748, 2018.

GAJANAN, K.; TIJARE, S. Applications of nanomaterials. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 1093–1096, 2018.

GAO, Y.; WU, Y. Recent advances of chitosan-based nanoparticles for biomedical and biotechnological applications. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 203, p. 379–388, 2022.

GASTI, T.; DIXIT, S.; HIREMANI, V. D.; CHOUGALE, R. B.; MASTI, S. P.; VOOTLA, S. K.; MUDIGOUDRA, B. S. Chitosan/pullulan based films incorporated with clove essential oil loaded chitosan-zno hybrid nanoparticles for active food packaging. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 277, p. 118866, 2022.

GHOSH, T.; CHATTOPADHYAY, A.; PRAMANIK, S.; DAS, A.; MUKHERJEE, S.; DAS, S.; MANDAL, A. C.; DHAK, D.; KUIRI, P. K. Role of ag nanoparticles on photoluminescence emissions, antibacterial activities, and photocatalytic effects in zno-ag nanocomposites synthesized via low temperature green synthesis method using azadirachta indica leaf extract. **Materials Technology**, Taylor & Francis, v. 37, n. 12, p. 2300–2312, 2022.

GLAVIN, M.; HURLEY, W. G. Optimisation of a photovoltaic battery ultracapacitor hybrid energy storage system. **Solar energy**, Elsevier, v. 86, n. 10, p. 3009–3020, 2012.

GOTTARDO, S.; MECH, A.; DRBOHLAVOVÁ, J.; MAŁYSKA, A.; BØWADT, S.; SINTES, J. R.; RAUSCHER, H. Towards safe and sustainable innovation in nanotechnology: State-of-play for smart nanomaterials. **NanoImpact**, Elsevier, v. 21, p. 100297, 2021.

GROENEWOLD, M.; BLEEKER, E. A.; NOORLANDER, C. W.; SIPS, A. J.; ZEE, M. van der; AITKEN, R. J.; BAKER, J. H.; BAKKER, M. I.; BOUMAN, E. A.; DOAK, S. H. *et al.* Governance of advanced materials: Shaping a safe and sustainable future. **NanoImpact**, Elsevier, p. 100513, 2024.

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**, Frontiers Media SA, v. 9, p. 641481, 2021.

GUPTA, S.; SHARMA, S.; NADDA, A. K.; HUSAIN, M. S. B.; GUPTA, A. Biopolymers from waste biomass and its applications in the cosmetic industry: A review. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 68, p. 873–879, 2022.

HAASE, M.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. electron storage on zinc oxide particles and size quantization. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 92, n. 2, p. 482–487, 1988.

HAIDER, A.; KHAN, S.; IQBAL, D. N.; SHRAHILI, M.; HAIDER, S.; MOHAMMAD, K.; MOHAMMAD, A.; RIZWAN, M.; KANWAL, Q.; MUSTAFA, G. Advances in chitosan-based drug delivery systems: A comprehensive review for therapeutic applications. **European Polymer Journal**, Elsevier, p. 112983, 2024.

HASHIM, A.; JAAFAR, M.; GHAZAI, A. J.; AHMED, N. Fabrication and characterization of zno thin film using sol–gel method. **Optik**, Elsevier, v. 124, n. 6, p. 491–492, 2013.

HE, M.; LU, T.; JIA, Z.; TIAN, H.; FENG, M.; ZHANG, X.; ZHANG, M.; WANG, C.; ZHAO, Y.; QIU, J. Fabrication and properties of novel chitosan/zno composite bioplastic. **Cellulose**, Springer, v. 29, n. 1, p. 233–243, 2022.

HE, M.; WANG, X.; WANG, Z.; CHEN, L.; LU, Y.; ZHANG, X.; LI, M.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; XIA, H. *et al.* Biocompatible and biodegradable bioplastics constructed from chitin via a “green” pathway for bone repair. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 5, n. 10, p. 9126–9135, 2017.

HERNÁNDEZ-RANGEL, A.; SILVA-BERMUDEZ, P.; ESPANA-SANCHEZ, B.; LUNA-HERNÁNDEZ, E.; ALMAGUER-FLORES, A.; IBARRA, C.; GARCIA-PEREZ, V.; VELASQUILLO, C.; LUNA-BARCENAS, G. Fabrication and in vitro behavior of dual-function chitosan/silver nanocomposites for potential wound dressing applications. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 94, p. 750–765, 2019.

HISHAM, F.; AKMAL, M. M.; AHMAD, F.; AHMAD, K.; SAMAT, N. Biopolymer chitosan: Potential sources, extraction methods, and emerging applications. **Ain Shams Engineering Journal**, Elsevier, p. 102424, 2023.

HULLA, J.; SAHU, S. C.; HAYES, A. W. Nanotechnology: History and future. **Human & experimental toxicology**, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 34, n. 12, p. 1318–1321, 2015.

HUQ, T.; KHAN, A.; BROWN, D.; DHAYAGUDE, N.; HE, Z.; NI, Y. Sources, production and commercial applications of fungal chitosan: A review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, Elsevier, v. 7, n. 2, p. 85–98, 2022.

IBER, B. T.; KASAN, N. A.; TORSABO, D.; OMUWA, J. W. A review of various sources of chitin and chitosan in nature. **Journal of Renewable Materials**, Tech Science Press, v. 10, n. 4, p. 1097, 2022.

IBRAHIM, A. M.; ELFADL, A. A.; SAYED, A. M. E.; IBRAHIM, I. M. Improving the optical, dielectric properties and antimicrobial activity of chitosan–peo by go/mwcnts: Nanocomposites for energy storage and food packaging applications. **Polymer**, Elsevier, v. 267, p. 125650, 2023.

IQBAL, Y.; MALIK, A. R.; IQBAL, T.; AZIZ, M. H.; AHMED, F.; ABOLABAN, F. A.; ALI, S. M.; ULLAH, H. Green synthesis of zno and ag-doped zno nanoparticles using azadirachta indica leaves: Characterization and their potential antibacterial, antidiabetic, and wound-healing activities. **Materials Letters**, Elsevier, v. 305, p. 130671, 2021.

ISLAM, A.; IMRAN, Z.; YASIN, T.; GULL, N.; KHAN, S. M.; SHAFIQ, M.; SABIR, A.; MUNAWAR, M. A.; RAZA, M. H.; JAMIL, T. An investigation of ac impedance and dielectric spectroscopic properties of conducting chitosan-silane crosslinked-poly (vinyl alcohol) blended films. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 18, n. 6, p. 1256–1263, 2015.

ISLAM, F.; SHOHAG, S.; UDDIN, M. J.; ISLAM, M. R.; NAFADY, M. H.; AKTER, A.; MITRA, S.; ROY, A.; EMRAN, T. B.; CAVALU, S. Exploring the journey of zinc oxide nanoparticles (zno-nps) toward biomedical applications. **Materials**, MDPI, v. 15, n. 6, p. 2160, 2022.

JAFARZADEH, S.; ALIAS, A. K.; ARIFFIN, F.; MAHMUD, S.; NAJAFI, A. Preparation and characterization of bionanocomposite films reinforced with nano kaolin. **Journal of Food Science and Technology**, Springer, v. 53, p. 1111–1119, 2016.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S.; TAMURA, H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. **Biotechnology advances**, Elsevier, v. 28, n. 1, p. 142–150, 2010.

JIANG, C.; GAO, M.; ZHANG, S.; HUANG, L.; YU, S.; SONG, Z.; WU, Q. Chitosan/graphene oxide hybrid hydrogel electrode with porous network boosting ultrahigh energy density flexible supercapacitor. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 225, p. 1437–1448, 2023.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P.; CECILIA, J. A. Chitosan: a natural biopolymer with a wide and varied range of applications. **Molecules**, MDPI, v. 25, n. 17, p. 3981, 2020.

JOSEPH, S. M.; KRISHNAMOORTHY, S.; PARANTHAMAN, R.; MOSES, J.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, Elsevier, v. 2, p. 100036, 2021.

KANMANI, P.; RHIM, J.-W. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and zno nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 106, p. 190–199, 2014.

KHAJAVIAN, M.; VATANPOUR, V.; CASTRO-MUÑOZ, R.; BOCZKAJ, G. Chitin and derivative chitosan-based structures—preparation strategies aided by deep eutectic solvents: A review. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 275, p. 118702, 2022.

KHAN, A.; MEHMOOD, S.; SHAFIQ, M.; YASIN, T.; AKHTER, Z.; AHMAD, S. Structural and antimicrobial properties of irradiated chitosan and its complexes with zinc. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 91, p. 138–142, 2013.

KIM, Y.; LI, C.-J. Perspectives on green synthesis and catalysis. **Green Synthesis and Catalysis**, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2020.

KLUG, A.; RHODES, D. Zinc fingers: a novel protein fold for nucleic acid recognition. **Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology**. Cold Spring Harbor Laboratory Press, v. 52, p. 473–482, 1987.

KNIDRI, H. E.; BELAABED, R.; ADDAOU, A.; LAAJEB, A.; LAHSINI, A. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 120, p. 1181–1189, 2018.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T.; KRYSZTAFKIEWICZ, A. Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of koh and zn (ch<sub>3</sub>coo)<sub>2</sub>. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 44, p. 93–102, 2010.

KÖNENKAMP, R.; WORD, R.; GODINEZ, M. Ultraviolet electroluminescence from zno/polymer heterojunction light-emitting diodes. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 5, n. 10, p. 2005–2008, 2005.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica acta**, Elsevier, v. 45, n. 15-16, p. 2483–2498, 2000.

KOU, S. G.; PETERS, L.; MUCALO, M. Chitosan: A review of molecular structure, bioactivities and interactions with the human body and micro-organisms. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 282, p. 119132, 2022.

KOU, S. G.; PETERS, L. M.; MUCALO, M. R. Chitosan: A review of sources and preparation methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 169, p. 85–94, 2021.

KRÓL, A.; POMASTOWSKI, P.; RAFI ŃNSKA, K.; RAILEAN-PLUGARU, V.; BUSZEWSKI, B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity

mechanism. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 249, p. 37–52, 2017.

KUBO, R. Electronic properties of metallic fine particles. i. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 17, n. 6, p. 975–986, 1962.

KUMAR-KRISHNAN, S.; PROKHOROV, E.; RAMÍREZ, M.; HERNANDEZ-LANDAUVERDE, M. A.; ZARATE-TRIVIÑO, D. G.; KOVALENKO, Y.; SANCHEZ, I. C.; MÉNDEZ-NONELL, J.; LUNA-BÁRCENAS, G. Novel gigahertz frequency dielectric relaxations in chitosan films. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 43, p. 8673–8684, 2014.

LANDI, L.; ANGELINI, R. M. D. M.; POLLASTRO, S.; FELIZIANI, E.; FARETRA, F.; ROMANAZZI, G. Global transcriptome analysis and identification of differentially expressed genes in strawberry after preharvest application of benzothiadiazole and chitosan. **Frontiers in plant science**, Frontiers Media SA, v. 8, p. 235, 2017.

LI, G.; NI, X. A novel photoconductive znO/pvk nanocomposite prepared through photopolymerization induced by semiconductor nanoparticles. **Materials Letters**, Elsevier, v. 62, n. 17-18, p. 3066–3069, 2008.

LI, J.; HONG, R.; LI, M.; LI, H.; ZHENG, Y.; DING, J. Effects of znO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. **Progress in organic Coatings**, Elsevier, v. 64, n. 4, p. 504–509, 2009.

LI, X.; CHEN, S.; LI, J.-E.; WANG, N.; LIU, X.; AN, Q.; YE, X.-M.; ZHAO, Z.-T.; ZHAO, M.; HAN, Y. *et al.* Chemical composition and antioxidant activities of polysaccharides from yingshan cloud mist tea. **Oxidative medicine and cellular longevity**, Wiley Online Library, v. 2019, n. 1, p. 1915967, 2019.

LI, Y.; ZHOU, Y.; WANG, Z.; CAI, R.; YUE, T.; CUI, L. Preparation and characterization of chitosan–nano-znO composite films for preservation of cherry tomatoes. **Foods**, MDPI, v. 10, n. 12, p. 3135, 2021.

LIAN, R.; CAO, J.; JIANG, X.; ROGACHEV, A. V. Physicochemical, antibacterial properties and cytocompatibility of starch/chitosan films incorporated with zinc oxide nanoparticles. **Materials Today Communications**, Elsevier, v. 27, p. 102265, 2021.

LIN, C.-H.; WANG, P.-H.; LEE, W.-N.; LI, W.-C.; WEN, T.-C. Chitosan with various degrees of carboxylation as hydrogel electrolyte for pseudo solid-state supercapacitors. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 494, p. 229736, 2021.

LIN, H.; CHENG, C.; CHOU, Y.; HUANG, L.; CHEN, Y.; TSEN, K.-T. Enhancement of band gap emission stimulated by defect loss. **Optics express**, Optica Publishing Group, v. 14, n. 6, p. 2372–2379, 2006.

LIU, G.; PANG, J.; HUANG, Y.; XIE, Q.; GUAN, G.; JIANG, Y. Self-assembled nanospheres of folate-decorated zein for the targeted delivery of 10-hydroxycamptothecin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 56, n. 30, p. 8517–8527, 2017.

LIU, W.-T. Nanoparticles and their biological and environmental applications. **Journal of bioscience and bioengineering**, Elsevier, v. 102, n. 1, p. 1–7, 2006.

LU, J.; JIANG, M.; WEI, M.; XU, C.; WANG, S.; ZHU, Z.; QIN, F.; SHI, Z.; PAN, C. Plasmon-induced accelerated exciton recombination dynamics in zno/ag hybrid nanolasers. **ACS Photonics**, ACS Publications, v. 4, n. 10, p. 2419–2424, 2017.

LV, J.; LI, C.; CHAI, Z. Defect luminescence and its mediated physical properties in zno. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 208, p. 225–237, 2019.

MA, X.; CHANG, P. R.; YANG, J.; YU, J. Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 75, n. 3, p. 472–478, 2009.

MA, Y. Z.; SOBERNHEIM, D.; GARZON, J. R. Glossary for unconventional oil and gas resource evaluation and development. **Unconventional oil and gas resources handbook**. Elsevier, p. 513–526, 2016.

MALATHI, P.; DRAVINASH, K. Green synthesis of antibacterial silver nanoparticle-doped zinc utilizing mangifera indica leaf extract. **NeuroQuantology**, NeuroQuantology, v. 20, n. 15, p. 6726, 2022.

MALLAKPOUR, S.; LORMAHDIABADI, M. Production of the zno-folic acid nanoparticles and poly (vinyl alcohol) nanocomposites: investigation of morphology, wettability, thermal, and antibacterial properties. **Journal of Polymer Research**, Springer, v. 27, n. 9, p. 259, 2020.

MALLAKPOUR, S.; LORMAHDIABADI, M. Polycaprolactone/zno-folic acid nanocomposite films: Fabrication, characterization, in-vitro bioactivity, and antibacterial assessment. **Materials chemistry and physics**, Elsevier, v. 263, p. 124378, 2021.

MALLAKPOUR, S.; SIROUS, F.; HUSSAIN, C. M. A journey to the world of fascinating zno nanocomposites made of chitosan, starch, cellulose, and other biopolymers: Progress in recent achievements in eco-friendly food packaging, biomedical, and water remediation technologies. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 170, p. 701–716, 2021.

MANTZARIS, N. V. Liquid-phase synthesis of nanoparticles: particle size distribution dynamics and control. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 60, n. 17, p. 4749–4770, 2005.

MARTINS, B. A.; ALBUQUERQUE, P. B. S. de; SOUZA, M. P. de. Bio-based films and coatings: Sustainable polysaccharide packaging alternatives for the food industry. **Journal of Polymers and the Environment**, Springer, v. 30, n. 10, p. 4023–4039, 2022.

MASI, A. D.; TONAZZINI, I.; MASCIULLO, C.; MEZZENA, R.; CHIELLINI, F.; PUPPI, D.; CECCHINI, M. Chitosan films for regenerative medicine: Fabrication methods and mechanical characterization of nanostructured chitosan films. **Biophysical Reviews**, Springer, v. 11, n. 5, p. 807–815, 2019.

MECH, A.; GOTTARDO, S.; AMENTA, V.; AMODIO, A.; BELZ, S.; BØWADT, S.; DRBOHLAVOVÁ, J.; FARCAL, L.; JANTUNEN, P.; MAŁYSKA, A. *et al.* Safe-and-sustainable-by-design: The case of smart nanomaterials. a perspective based on a european workshop. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Elsevier, v. 128, p. 105093, 2022.

MECOZZI, M.; PIETROLETTI, M.; SCARPINITI, M.; ACQUISTUCCI, R.; CONTI, M. E. Monitoring of marine mucilage formation in italian seas investigated by infrared spectroscopy and independent component analysis. **Environmental monitoring and assessment**, Springer, v. 184, p. 6025–6036, 2012.

MENG, D.; WU, C.; HU, Y.; JING, Y.; ZHANG, X.; MAHMUD, S.; SU, S. P.; ZHU, J. Ingenious synthesis of chitosan-based porous carbon supercapacitors with large specific area by a small amount of potassium hydroxide. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, v. 51, p. 104341, 2022.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Electrochemical capacitors for energy management. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5889, p. 651–652, 2008. MISHRA, S. K.; BAYAN, S.; CHAKRABORTY, P.; SRIVASTAVA, R. K. Defect-dominated optical emission and enhanced ultraviolet photoconductivity



properties of zno nanorods synthesized by simple and catalyst-free approach. **Applied Physics A**, Springer, v. 115, p. 1193–1203, 2014.

MOHAMED, N.; MADIAN, N. G. Evaluation of the mechanical, physical and antimicrobial properties of chitosan thin films doped with greenly synthesized silver nanoparticles. **Materials Today Communications**, Elsevier, v. 25, p. 101372, 2020.

MOHAN, K.; GANESAN, A. R.; EZHILARASI, P.; KONDAMAREDDY, K. K.; RAJAN, D. K.; SATHISHKUMAR, P.; RAJARAJESWARAN, J.; CONTERNO, L. Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 287, p. 119349, 2022.

MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; TORRI, G.; CRINI, G. Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. **Environmental Chemistry Letters**, Springer, v. 17, n. 4, p. 1667–1692, 2019.

MOTELICA, L.; FICAI, D.; FICAI, A.; TRUȘCĂ, R.-D.; ILIE, C.-I.; OPREA, O.-C.; ANDRONESCU, E. Innovative antimicrobial chitosan/zno/ag nps/citronella essential oil nanocomposite—potential coating for grapes. **Foods**, MDPI, v. 9, n. 12, p. 1801, 2020.

MUBEEN, B.; ANSAR, A. N.; RASOOL, R.; ULLAH, I.; IMAM, S. S.; ALSHEHRI, S.; GHONEIM, M. M.; ALZAREA, S. I.; NADEEM, M. S.; KAZMI, I. Nanotechnology as a novel approach in combating microbes providing an alternative to antibiotics. **Antibiotics**, MDPI, v. 10, n. 12, p. 1473, 2021.

MUKHTAR, M.; FÉNYES, E.; BARTOS, C.; ZEESHAN, M.; AMBRUS, R. Chitosan bio-polymer, its derivatives and potential applications in nano-therapeutics: A comprehensive review. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 160, p. 110767, 2021.

MUKURUMBIRA, A. R.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 165, p. 142–148, 2017.

MURALI, S.; KUMAR, S.; KOH, J.; SEENA, S.; SINGH, P.; RAMALHO, A.; SOBRAL, A. J. Bio-based chitosan/gelatin/ag@ zno bionanocomposites: synthesis and mechanical and antibacterial properties. **Cellulose**, Springer, v. 26, p. 5347–5361, 2019.

MURTAZA, G.; AHMAD, R.; RASHID, M.; HASSAN, M.; HUSSNAIN, A.; KHAN, M. A.; HAQ, M. E. ul; SHAFIQUE, M.; RIAZ, S. Structural and magnetic studies on zr doped zno diluted magnetic semiconductor. **Current Applied Physics**, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 176–181, 2014.

MUSTAPHA, S.; NDAMITSO, M.; ABDULKAREEM, A.; TIJANI, J.; SHUAIB, D.; MOHAMMED, A.; SUMAILA, A. Comparative study of crystallite size using williamson-hall and debye-scherrer plots for zno nanoparticles. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 10, n. 4, p. 045013, 2019.

MUZZARELLI, R. A. Chitin nanostructures in living organisms. **Chitin: Formation and diagenesis**, Springer, p. 1–34, 2011.

NAMISNYK, A.; ZHU, J. A survey of electrochemical super-capacitor technology. **Australian Universities Power Engineering Conference**. University Of Canterbury, New Zealand, 2003.

NEGM, N. A.; HEFNI, H. H.; ABD-ELAAL, A. A.; BADR, E. A.; KANA, M. T. A. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 152, p. 681–702, 2020.

NIE, S.; XING, Y.; KIM, G. J.; SIMONS, J. W. Nanotechnology applications in cancer. **Annu. Rev. Biomed. Eng.**, Annual Reviews, v. 9, n. 1, p. 257–288, 2007.

NOSHIRVANI, N.; GHANBARZADEH, B.; MOKARRAM, R. R.; HASHEMI, M.; COMA, V. Preparation and characterization of active emulsified films based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing zinc oxide nano particles. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 99, p. 530–538, 2017.

OKONKWO, P.; COLLINS, E.; OKONKWO, E. Application of biopolymer composites in super capacitor. **Biopolymer composites in electronics**, Elsevier, p. 487–503, 2017.

PAKIZEH, M.; MORADI, A.; GHASSEMI, T. Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 159, p. 110709, 2021.

PANDA, P. K.; YANG, J.-M.; CHANG, Y.-H. Preparation and characterization of ferulic acid-modified water soluble chitosan and poly ( $\gamma$ -glutamic acid) polyelectrolyte films

through layer-by-layer assembly towards protein adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 171, p. 457–464, 2021.

PATEL, J. K.; PATEL, A.; BHATIA, D. Introduction to nanomaterials and nanotechnology. **Emerging technologies for nanoparticle manufacturing**, Springer, p. 3–23, 2021.

PAULKUMAR, K.; GNANAJOBITHA, G.; VANAJA, M.; RAJESHKUMAR, S.; MALARKODI, C.; PANDIAN, K.; ANNADURAI, G. Piper nigrum leaf and stem assisted green synthesis of silver nanoparticles and evaluation of its antibacterial activity against agricultural plant pathogens. **The Scientific World Journal**, Wiley Online Library, v. 2014, n. 1, p. 829894, 2014.

PAULKUMAR, K.; RAJESHKUMAR, S.; GNANAJOBITHA, G.; VANAJA, M.; MALARKODI, C.; ANNADURAI, G. Biosynthesis of silver chloride nanoparticles using bacillus subtilis mtcc 3053 and assessment of its antifungal activity. **International Scholarly Research Notices**, Wiley Online Library, v. 2013, n. 1, p. 317963, 2013.

PENA, I. C.; FERREIRA, L. da C.; COSTA, W. F. D.; SANTOS, P. P. C. dos; SANTOS, W. M. dos; FREITAS, S. H. F.; LAMARÃO, R. R.; SANTOS, G. S. dos; SOUZA, R. G. T. de; BATISTA, S. O. de S. Produção e análise de quitosana advinda de resíduos de casca de camarão regional (macrobrachium amazonicum) da cidade de macapá-ap, brasil production and analysis of chitosan from regional shrimp shell residues (macrobrachium amazonicum) from the city of macapá-ap. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 22749–22762, 2022.

PENG, Y.; ZHOU, H.; WU, Y.; MA, Z.; ZHANG, R.; TU, H.; JIANG, L. A new strategy to construct cellulose-chitosan films supporting ag/ag<sub>2</sub>O/zno heterostructures for high photocatalytic and antibacterial performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 609, p. 188–199, 2022.

PICASSO, C.; SALINAS, Y.; BRÜGGEMANN, O.; SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S.; CARDOZO, O. D.; RODRIGUES, E. S.; SILVA, M. S.; STINGL, A.; FARIAS, P. M. Lanthanide (eu, tb, la)-doped zno nanoparticles synthesized using whey as an eco-friendly chelating agent. **Nanomaterials**, MDPI, v. 12, n. 13, p. 2265, 2022.

PILLAI, C. K.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009.

PISANO, R.; DURLO, A. Feynman's frameworks on nanotechnology in historiographical debate. **Handbook for the Historiography of Science**. Springer, p. 441–478, 2023.

POOLE, C. P.; OWENS, F. J. Introduction to nanotechnology. J. Wiley Hoboken, NJ, 2003.

PORTO, R. C. T.; UCHÔA, P. Z.; PESCHEL, L. T.; JUSTI, B.; KOSLOWSKI, L. A. D.; NOGUEIRA, A. L. Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 22, n. Supl 1, p. e11912, 2017.

PRADHAN, K.; MISHRA, L.; MISHRA, M. Nanotoxicology and its remediation. 2024.

PRIYADARSHI, R.; NEGI, Y. S. Effect of varying filler concentration on zinc oxide nanoparticle embedded chitosan films as potential food packaging material. **Journal of Polymers and the Environment**, Springer, v. 25, p. 1087–1098, 2017.

PROPERTIES, A. S. D. . on M. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. [S.l.], 1995.

QIAO, C.; MA, X.; WANG, X.; LIU, L. Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid. **Lwt**, Elsevier, v. 135, p. 109984, 2021.

QIU, B.; XU, X.-f.; DENG, R.-h.; XIA, G.-q.; SHANG, X.-f.; ZHOU, P.-h. Construction of chitosan/zno nanocomposite film by in situ precipitation. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 122, p. 82–87, 2019.

RABELL, G. O.; CRUZ, M. A.; JUÁREZ-RAMÍREZ, I. Hydrogen production of zno and zno/ag films by photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 134, p. 105985, 2021.

RAGAB, H.; DIAB, N.; OBEIDAT, S. T.; ALGHAMDI, A. M.; KHALED, A. M.; FAREA, M.; MORSI, M. Improving the optical, thermal, mechanical, electrical properties and antibacterial activity of pva-chitosan by biosynthesized ag nanoparticles: Eco-friendly nanocomposites for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 264, p. 130668, 2024.

RAGHAVENDRA, K. V. G.; VINOTH, R.; ZEB, K.; GOPI, C. V. M.; SAMBASIVAM, S.; KUMMARA, M. R.; OBAIDAT, I. M.; KIM, H. J. An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications. **Journal of energy storage**, Elsevier, v. 31, p. 101652, 2020.

RAHMAN, P. M.; MUJEEB, V. A.; MURALEEDHARAN, K.; THOMAS, S. K. Chitosan/nano zno composite films: enhanced mechanical, antimicrobial and dielectric properties. **Arabian Journal of Chemistry**, Elsevier, v. 11, n. 1, p. 120–127, 2018.

RAJESHKUMAR, S. Synthesis of silver nanoparticles using fresh bark of pongamia pinnata and characterization of its antibacterial activity against gram positive and gram negative pathogens. **Resource-Efficient Technologies**, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 30–35, 2016.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

RIVERA-ORTIZ, I.; DÍAZ-BLANCO, Y.; MENCHACA-CAMPOS, C.; URUCHURTU-CHAVARÍN, J. Use of chitosan as an organic coating to prevent/inhibit the corrosion of reinforced concrete. **Revista ALCONPAT**, v. 11, n. 2, p. 38–60, 2021.

RODRIGUES, C.; MELLO, J. M. M. de; DALCANTON, F.; MACUVELE, D. L. P.; PADOIN, N.; FIORI, M. A.; SOARES, C.; RIELLA, H. G. Mechanical, thermal and antimicrobial properties of chitosan-based-nanocomposite with potential applications for food packaging. **Journal of Polymers and the Environment**, Springer, v. 28, p. 1216–1236, 2020.

RODRIGUES, E.; SILVA, M.; AZEVEDO, W.; FEITOSA, S.; STINGL, A.; FARIAS, P. Zno nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified pechini method. **Applied Physics A**, Springer, v. 125, n. 8, p. 504, 2019.

ROSTAMI, M. S.; KHODAEI, M. M. Recent advances of chitosan-based nanocomposites for supercapacitor applications: Key challenges and future research directions. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, v. 72, p. 108344, 2023.

ROY, B. K.; TAHMID, I.; RASHID, T. U. Chitosan-based materials for supercapacitor applications: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 33, p. 17592–17642, 2021.

SAEED, A.; FATEHI, P.; NI, Y. Chitosan as a flocculant for pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 86, n. 4, p. 1630–1636, 2011.

ŞAHİN, M. E.; BLAABJERG, F. A hybrid pv-battery/supercapacitor system and a basic active power control proposal in matlab/simulink. **Electronics**, MDPI, v. 9, n. 1, p. 129, 2020.

ŞAHİN, M. E.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A. A comprehensive review on supercapacitor applications and developments. **Energies**, MDPI, v. 15, n. 3, p. 674, 2022.

SAHRAEE, S.; GHANBARZADEH, B.; MILANI, J. M.; HAMISHEHKAR, H. Development of gelatin bionanocomposite films containing chitin and zno nanoparticles. **Food and Bioprocess Technology**, Springer, v. 10, p. 1441–1453, 2017.

SAKA, A.; SHIFERA, Y.; JULE, L. T.; BADASSA, B.; NAGAPRASAD, N.; SHANMUGAM, R.; DWARAMPUDI, L. P.; SEENIVASAN, V.; RAMASWAMY, K. Biosynthesis of tio<sub>2</sub> nanoparticles by caricaceae (papaya) shell extracts for antifungal application. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 15960, 2022.

SALMAN, M.; LONG, X.; WANG, G.; ZHA, D. Paris climate agreement and global environmental efficiency: New evidence from fuzzy regression discontinuity design. **Energy Policy**, Elsevier, v. 168, p. 113128, 2022.

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**, Elsevier, v. 46, n. 12, p. 2560–2566, 2011.

SANTOS, A. M. d. M. **Avaliação da influência da adição de quitosana nas propriedades mecânicas de um compósito cimentício**. (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2019.

SATHIYASEELAN, A.; NAVEEN, K. V.; ZHANG, X.; HAN, K.; WANG, M.-H. Research progress on chitosan-zinc oxide nanocomposites fabrication, characterization, biomedical and environmental applications. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier, v. 496, p. 215398, 2023.

SCHAEFER, E. W. **Desenvolvimento de filmes à base de quitosana e amido de milho incorporados com cúrcuma**. (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2018.

SCHLEMMER, W.; SELINGER, J.; HOBISCH, M. A.; SPIRK, S. Polysaccharides for sustainable energy storage—a review. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 265, p. 118063, 2021.

SHAHABI-GHAHFARROKHI, I.; KHODAIYAN, F.; MOUSAVI, M.; YOUSEFI, H. Preparation of uv-protective kefir/nano-zno nanocomposites: Physical and mechanical properties. **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 72, p. 41–46, 2015.

SHARMA, K.; ARORA, A.; TRIPATHI, S. K. *et al.* Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, v. 21, p. 801–825, 2019.

SHEN, J.; FATEHI, P.; NI, Y. Biopolymers for surface engineering of paper-based products. **Cellulose**, Springer, v. 21, p. 3145–3160, 2014.

SHERLY, E.; VIJAYA, J. J.; SELVAM, N. C. S.; KENNEDY, L. J. Microwave assisted combustion synthesis of coupled zno–zro2 nanoparticles and their role in the photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol. **Ceramics International**, Elsevier, v. 40, n. 4, p. 5681–5691, 2014.

SILVA, J. R. P. d.; SILVA, R. O. H. d.; SILVA, A. d. F.; FRANÇA, E. L. T.; HERNÁNDEZ, E. P.; FARIAS, P. M. A. d. Concreto de cimento portland dopado com quitosana: propriedades mecânicas e microestrutural. **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 28, n. 2, p. e20230037, 2023.

SPALENKA, J. W.; PAOPRASERT, P.; FRANKING, R.; HAMERS, R. J.; GOPALAN, P.; EVANS, P. G. Molecular control of pentacene/zno photoinduced charge transfer. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 98, n. 10, 2011.

STINGL, A.; SILVA, M. S. D.; SOARES, V. A.; OLIVEIRA, C. A. de; RODRIGUES, E. da S. Method of producing a metal or metal oxide nanoparticle. [S.I.]: Google Patents, 2023. US Patent App. 17/642,051.

STOLLER, M. D.; PARK, S.; ZHU, Y.; AN, J.; RUOFF, R. S. Graphene-based ultracapacitors. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008.

SUDHESHWAR, A.; APEL, C.; KÜMMERER, K.; WANG, Z.; SOETEMAN-HERNÁNDEZ, L. G.; VALSAMI-JONES, E.; SOM, C.; NOWACK, B. Learning from safe-by-design for safe-and-sustainable-by-design: Mapping the current landscape of safe-by-design reviews, case studies, and frameworks. **Environment International**, Elsevier, v. 183, p. 108305, 2024.

SZYMAŃSKA, E.; WINNICKA, K. Stability of chitosan—a challenge for pharmaceutical and biomedical applications. **Marine drugs**, MDPI, v. 13, n. 4, p. 1819–1846, 2015.

TALÓN, E.; TRIFKOVIC, K. T.; NEDOVIC, V. A.; BUGARSKI, B. M.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 157, p. 1153–1161, 2017.

TANG, E.; TIAN, B.; ZHENG, E.; FU, C.; CHENG, G. Preparation of zinc oxide nanoparticle via uniform precipitation method and its surface modification by methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Chemical Engineering Communications**, Taylor & Francis, v. 195, n. 5, p. 479–491, 2008.

TANG, W.; WANG, J.; HOU, H.; LI, Y.; WANG, J.; FU, J.; LU, L.; GAO, D.; LIU, Z.; ZHAO, F. *et al.* Application of chitosan and its derivatives in medical materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 240, p. 124398, 2023.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. **Handbook of sustainable polymers: processing and applications**. CRC Press, 2016.

TORVI, A.; NAIK, S.; KARIDURAGANAVAR, M. Development of supercapacitor systems based on binary and ternary nanocomposites using chitosan, graphene and polyaniline. **Chemical Data Collections**, Elsevier, v. 17, p. 459–471, 2018.

TSALIDIS, G. A.; SOETEMAN-HERNÁNDEZ, L. G.; NOORLANDER, C. W.; SAEDY, S.; OMMEN, J. R. van; VIJVER, M. G.; KOREVAAR, G. Safe-and-sustainable-by-design framework based on a prospective life cycle assessment: Lessons learned from a nano-titanium dioxide case study. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, MDPI, v. 19, n. 7, p. 4241, 2022.

VANHEUSDEN, K.; WARREN, W.; SEAGER, C.; TALLANT, D.; VOIGT, J.; GNADE, B. Mechanisms behind green photoluminescence in zno phosphor powders. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 79, n. 10, p. 7983–7990, 1996.



VINODH, R.; SASIKUMAR, Y.; KIM, H.-J.; ATCHUDAN, R.; YI, M. Chitin and chitosan based biopolymer derived electrode materials for supercapacitor applications: A critical review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 104, p. 155–171, 2021.

VIORICA, G. P.; MUSAT, V.; PIMENTEL, A.; CALMEIRO, T. R.; CARLOS, E.; BAROIU, L.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E. Hybrid (ag) zno/cs/pmma nanocomposite thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 803, p. 922–933, 2019.

VORA, A.; RIGA, A.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. Thermal stability of folic acid. **Thermochimica Acta**, Elsevier, v. 392, p. 209–220, 2002.

VOROBIOV, V. K.; SMIRNOV, M. A.; BOBROVA, N. V.; SOKOLOVA, M. P. Chitosan-supported deep eutectic solvent as bio-based electrolyte for flexible supercapacitor. **Materials Letters**, Elsevier, v. 283, p. 128889, 2021.

WALIA, P. Synthesis and structural properties of zinc oxide nano particles (zno nps): a review. **Asian J. Adv. Basic Sci**, v. 2, p. 39–49, 2014.

WANG, A.; TU, Y.; WANG, S.; ZHANG, H.; YU, F.; CHEN, Y.; LI, D. A pegylated chitosan as gel polymer electrolyte for lithium ion batteries. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 21, p. 4552, 2022.

WANG, B.; BAI, Z.; JIANG, H.; PRINSEN, P.; LUQUE, R.; ZHAO, S.; XUAN, J. Selective heavy metal removal and water purification by microfluidically-generated chitosan microspheres: Characteristics, modeling and application. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 364, p. 192–205, 2019.

WANG, D.; SEO, H.; TIN, C.-C.; BOZACK, M.; WILLIAMS, J.; PARK, M.; SATHITSUK- SANO, N.; CHENG, A.-j.; TZENG, Y. Effects of postgrowth annealing treatment on the photoluminescence of zinc oxide nanorods. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 99, n. 11, 2006.

WANG, J.; ZHUANG, S. Chitosan-based materials: Preparation, modification and application. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 355, p. 131825, 2022.

WANG, L.; WU, Q.; ZHAO, B.; LI, Z.; ZHANG, Y.; HUANG, L.; YU, S. Multi-functionalized carbon aerogels derived from chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 605, p. 790–802, 2022.

WANG, T.; WU, D.; YUAN, F.; LIU, Q.; LI, W.; JIA, D. Chitosan derived porous carbon prepared by amino acid proton salt for high-performance quasi-state-solid supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 462, p. 142292, 2023.

WANG, W.; MENG, Q.; LI, Q.; LIU, J.; ZHOU, M.; JIN, Z.; ZHAO, K. Chitosan derivatives and their application in biomedicine. **International journal of molecular sciences**, MDPI, v. 21, n. 2, p. 487, 2020.

WANG, Y.; XU, T.; LIU, K.; ZHANG, M.; CAI, X.-M.; SI, C. Biomass-based materials for advanced supercapacitor: principles, progress, and perspectives. **Aggregate**, Wiley Online Library, v. 5, n. 1, p. e428, 2024.

WANG, Z.; TAMMELA, P.; STRØMME, M.; NYHOLM, L. Cellulose-based supercapacitors: material and performance considerations. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 7, n. 18, p. 1700130, 2017.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of physics: condensed matter**, IOP Publishing, v. 16, n. 25, p. R829, 2004.

WEI, X.; LI, Q.; WU, C.; SUN, T.; LI, X. Preparation, characterization and antibacterial mechanism of the chitosan coatings modified by ag/zno microspheres. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Wiley Online Library, v. 100, n. 15, p. 5527–5538, 2020.

WELLINGS, J.; CHAURE, N.; HEAVENS, S.; DHARMADASA, I. Growth and characterisation of electrodeposited zno thin films. **Thin solid films**, Elsevier, v. 516, n. 12, p. 3893–3898, 2008.

XIAO, R.; WANG, W.; PAN, L.; ZHU, R.; YU, Y.; LI, H.; LIU, H.; WANG, S.-L. A sustained folic acid release system based on ternary magnesium/zinc/aluminum layered double hydroxides. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 46, p. 2635–2643, 2011.

XOCA-OROZCO, L.-Á.; CUELLAR-TORRES, E. A.; GONZÁLEZ-MORALES, S.; GUTIÉRREZ-MARTÍNEZ, P.; LÓPEZ-GARCÍA, U.; HERRERA-ESTRELLA, L.; VEGA-ARREGUÍN, J.; CHACÓN-LÓPEZ, A. Transcriptomic analysis of avocado hass (*persea americana* mill) in the interaction system fruit-chitosan-colletotrichum. **Frontiers in plant science**, Frontiers Media SA, v. 8, p. 956, 2017.

YADAV, S.; MEHROTRA, G.; DUTTA, P. Chitosan based zno nanoparticles loaded gallic-acid films for active food packaging. **Food Chemistry**, Elsevier, v. 334, p. 127605, 2021.

YADLAPALLI, R. T.; ALLA, R. R.; KANDIPATI, R.; KOTAPATI, A. Super capacitors for energy storage: Progress, applications and challenges. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, v. 49, p. 104194, 2022.

YARNPAKDEE, S.; KAEWPRACHU, P.; JAISAN, C.; SENPHAN, T.; NAGARAJAN, M.; WANGTUEAI, S. Extraction and physico-chemical characterization of chitosan from mantis shrimp (*oratosquilla nepa*) shell and the development of bio-composite film with agarose. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 19, p. 3983, 2022.

YASEEN, M.; KHATTAK, M. A. K.; HUMAYUN, M.; USMAN, M.; SHAH, S. S.; BIBI, S.; HASNAIN, B. S. U.; AHMAD, S. M.; KHAN, A.; SHAH, N. *et al.* A review of supercapacitors: materials design, modification, and applications. **Energies**, MDPI, v. 14, n. 22, p. 7779, 2021.

YOSHIDA, C. M.; JUNIOR, E. N. O.; FRANCO, T. T. Chitosan tailor-made films: the effects of additives on barrier and mechanical properties. **Packaging Technology and Science: An International Journal**, Wiley Online Library, v. 22, n. 3, p. 161–170, 2009.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M.; EL-SAYED, H. S.; SALAMA, H. H.; DUFRESNE, A. Enhancement of egyptian soft white cheese shelf life using a novel chitosan/carboxymethyl cellulose/zinc oxide bionanocomposite film. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 151, p. 9–19, 2016.

YU, H.; HOU, J.; NAMIN, R. B.; NI, Y.; LIU, S.; YU, S.; LIU, Y.; WU, Q.; NIE, S. Pre-cryocrushing of natural carbon precursors to prepare nitrogen, sulfur co-doped porous microcellular carbon as an efficient orr catalyst. **Carbon**, Elsevier, v. 173, p. 800–808, 2021.

YU, J.; YANG, J.; LIU, B.; MA, X. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/zno-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 100, n. 11, p. 2832–2841, 2009.

ZARE, M.; NAMRATHA, K.; ILYAS, S.; SULTANA, A.; HEZAM, A.; SURMENEVA, M. A.; SURMENEV, R. A.; NAYAN, M.; RAMAKRISHNA, S.; MATHUR, S. *et al.* Emerging trends for zno nanoparticles and their applications in food packaging. **ACS Food Science & Technology**, ACS Publications, v. 2, n. 5, p. 763–781, 2022.

ZHANG, M.; ZHANG, F.; LI, C.; AN, H.; WAN, T.; ZHANG, P. Application of chitosan and its derivative polymers in clinical medicine and agriculture. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 5, p. 958, 2022.

ZHANG, X.; ZHANG, Z.; WU, W.; YANG, J.; YANG, Q. Preparation and characterization of chitosan/nano-zno composite film with antimicrobial activity. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, Springer, v. 44, p. 1193–1199, 2021.

ZHANG, Y.; RAM, M. K.; STEFANAKOS, E. K.; GOSWAMI, D. Y. Synthesis, characterization, and applications of zno nanowires. **Journal of Nanomaterials**, Wiley Online Library, v. 2012, n. 1, p. 624520, 2012.

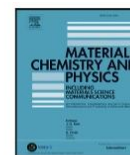
ZHANG, Y.-L.; CUI, Q.-L.; WANG, Y.; SHI, F.; FAN, H.; ZHANG, Y.-Q.; LAI, S.-T.; LI, Z.-H.; LI, L.; SUN, Y.-K. Effect of edible carboxymethyl chitosan-gelatin based coating on the quality and nutritional properties of different sweet cherry cultivars during postharvest storage. **Coatings**, MDPI, v. 11, n. 4, p. 396, 2021.

## ANEXO I – ARTIGO PUBLICADO



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)

Full length article

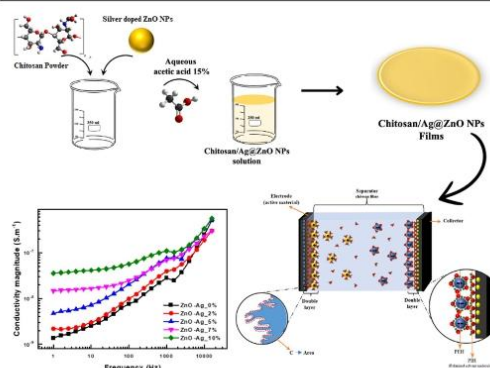
## Enhanced physical, electrical, and structural properties of chitosan thin films doped with Ag@ZnO nanoparticles for energy storage applications

Danielle Assis<sup>a</sup>, Olavo Cardozo<sup>a</sup>, Ricardo Maia Jr.<sup>b</sup>, Severino Alves Jr.<sup>a,b,\*</sup>, Celso Pinto de Melo<sup>c</sup>, Romário Justino<sup>c</sup>, Andreas Stingl<sup>d</sup>, Patricia M.A. Farias<sup>a,e</sup><sup>a</sup> Post Graduate Program on Material Sciences, CCEN, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.670-901, Pernambuco, Brazil<sup>b</sup> Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.740-560, Pernambuco, Brazil<sup>c</sup> Department of Physics, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.670-901, Pernambuco, Brazil<sup>d</sup> Phornano Holding GmbH, Kleineingendorfer Straße, Korneuburg, 2100, Austria<sup>e</sup> Department of Biophysics and Radiobiology, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.670-901, Pernambuco, Brazil

## HIGHLIGHTS

- Feasibility of Doping Chitosan Films: Doping chitosan films with Ag@ZnO NPs modulates impedance and conductivity without compromising flexibility.
- Enhanced Supercapacitor Performance: Controlling ionic conductivity in the separator improves capacitance, mitigates leakage current, and enhances overall device performance.
- The developed material satisfies crucial criteria for electrolyte separators in supercapacitors, including resistance, porosity, thickness, interfacial contact area, cost-effectiveness, environmental friendliness, flexibility, and stability.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Nanocomposites  
Thin films  
Chitosan

## ABSTRACT

Chitosan thin films doped with varying concentrations (0, 2, 5, 7, and 10 %) of silver-doped zinc oxide (Ag@ZnO) nanoparticles (NPs) were synthesized using the Solution Casting method. Analyses revealed that increased doping enhanced the films' physical, electrical, and structural properties. X-ray diffraction (XRD) confirmed the wurtzite hexagonal structure of Ag@ZnO NPs. Photoluminescence showed charge transfer between chitosan and NPs, with emissions in the blue and violet ranges. UV-VIS spectroscopy indicated improved barrier effects, while Tauc plot analysis showed a decrease in the band gap with higher doping. Fourier-transform infrared (FT-IR) analysis confirmed strong interactions between chitosan and nanoparticles. Impedance testing demonstrated increased conductivity with higher Ag@ZnO NP concentrations. These results suggest that doping chitosan films with Ag@ZnO NPs effectively modulates impedance and conductivity while maintaining flexibility, making them suitable for efficient electrolyte separators in supercapacitors.

\* Corresponding author at: Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.740-560, Pernambuco, Brazil.

E-mail addresses: [severino.alvesjr@ufpe.br](mailto:severino.alvesjr@ufpe.br) (S. Alves Jr.), [patricia.mafarias@ufpe.br](mailto:patricia.mafarias@ufpe.br) (P.M.A. Farias).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130003>

Received 18 June 2024; Received in revised form 21 August 2024; Accepted 1 October 2024