

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ISABELLA LEITE FERRAZ**

**ASSOCIAÇÃO DE POLÍMEROS E NANOPARTÍCULA NA  
OBTENÇÃO DE FILMES EM MULTICAMADAS**

**ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.**

**UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE**

**VOLTA REDONDA, RJ**

**2023**

**ISABELLA LEITE FERRAZ**

**ASSOCIAÇÃO DE POLÍMEROS E NANOPARTÍCULA NA OBTENÇÃO DE  
FILMES EM MULTICAMADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

**ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.**

**VOLTA REDONDA, RJ**

**2023**

**ii**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

F368a Ferraz, Isabella Leite  
Associação de polímeros e nanopartículas na obtenção  
de filmes em multicamadas / Isabella Leite Ferraz. - 2023.  
102 f.: il.

Orientador: Leticia Vitorazi.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Layer-by-layer. 2. Nanocéria. 3. UV/Visível. 4.  
Peróxido de hidrogênio. 5. Produção intelectual. I.  
Vitorazi, Leticia, orientadora. II. Universidade Federal  
Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de  
Volta Redonda. III. Título.

CDD - 620.192

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

**ISABELLA LEITE FERRAZ**


## **ASSOCIAÇÃO DE POLÍMEROS E NANOPARTÍCULA NA OBTENÇÃO DE FILMES EM MULTICAMADAS**

Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 21 de março de 2023.

### **COMISSÃO EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente

 **LETICIA VITORAZI**  
Data: 22/03/2023 09:02:54-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dra. Leticia Vitorazi - Orientadora  
Universidade Federal Fluminense - UFF

**Elivelton Alves Ferreira**

Assinado de forma digital por Elivelton Alves Ferreira  
DN: cn=Elivelton Alves Ferreira, o=Universidade Federal Fluminense,  
ou=Universidade Federal Fluminense, email=eliveltonalves@id.uff.br,  
c=BR  
Dados: 2023.05.02 11:27:09 -03'00'

---

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Documento assinado digitalmente

 **CAIO GOMIDE OTONI**  
Data: 22/03/2023 09:24:32-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

**VOLTA REDONDA, RJ**

**2023**

## AGRADECIMENTO

Agradeço a minha família, por sempre me apoiar e incentivar ao longo dessa jornada e por terem sido uma grande fonte de inspiração e motivação.

Ao meu namorado, por compreender e respeitar minha dedicação à minha dissertação, e por ser meu melhor amigo.

Aos meus amigos, por me proporcionarem momentos únicos e por me apoiarem e entenderem minhas ausências.

À Universidade Federal Fluminense, técnicos e funcionários, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar minha pesquisa.

Aos meus professores, por compartilharem seus conhecimentos e experiências comigo, e por terem sido mentores importantes na minha formação.

Ao Dr. Jean François Berret por ter possibilitado o desenvolvimento da minha pesquisa por meio da doação da dispersão de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

À Anton Paar Brasil e especialmente ao Dr. André Polloni por terem gentilmente emprestado os equipamentos Litesizer e SurPASS 3, me permitindo realizar ensaios importantes para a conclusão da minha pesquisa.

Ao Dr. Samuel Anderson Alves de Sousa pelas frutíferas discussões.

Aos amigos do laboratório, em especial Nykolle e Dênis por compartilharem comigo suas experiências, colaborarem com meu trabalho, e por terem se tornado grandes parceiros na jornada da pesquisa.

À minha orientadora, por ter me guiado durante o processo de elaboração da dissertação, pela paciência, por compartilhar seus conhecimentos e por ter me incentivado a superar os desafios que surgiram ao longo do caminho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

*Layer-by-layer* (LbL) é uma técnica de deposição de filmes finos que pode ser aplicada para a incorporação de nanopartículas e obtenção de materiais funcionais, que podem ser aplicados no desenvolvimento de sensores, por exemplo. Este estudo utilizou a técnica LbL na obtenção de filmes estruturados a partir de nanopartículas de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) revestidas com poli (ácido acrílico),  $\text{PAA}_{2k}$  denominada NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$  e o polieletrólito catiônico poli (cloreto de dialildimetilamônio), PDADMAC. Previamente ao LbL, a dispersão aquosa da nanopartícula revestida com  $\text{PAA}_{2k}$  foi caracterizada para a determinação do diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , nm) e do potencial zeta ( $\zeta$ , mV). Os resultados mostraram que tanto o  $D_H$  quanto o  $\zeta$ , variaram com o pH. Os dados obtidos foram 71,72; 20,51; 16,60 nm e -25,98; -48,98; -55,39 mV para  $D_H$  e  $\zeta$  para os valores de pH 4, 7 e 9, respectivamente. A interação entre a NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$  e o PDADMAC, em meio aquoso, foi analisada em função da razão de carga  $Z_{+/-}$  para a faixa de valores de 0 a 1,8 e pH 4, 7 e 9. Neste caso, foi determinada a razão crítica que indicou o início da precipitação ou a coacervação das espécies estudadas. O LbL foi realizado em superfícies de vidro comerciais, previamente expostas a soluções aquosas de base forte (hidróxido de potássio, KOH), ou modificados com 3-aminopropiltrimetóxisilano (APTES). A análise da superfície desses vidros foi feita em termos de  $\zeta$ , através de medidas eletrocinéticas e perfil de rugosidade através de microscopia de força atômica (AFM). A superfície definida mais adequada para o crescimento de camadas via LbL foi a imersa em KOH, que apresentou valor de  $\zeta$  igual a -76 mV e rugosidade média,  $R_a$ , de cerca de 107,4 nm. O crescimento das camadas via LbL na obtenção de filme ( $\text{PDADMAC/ NP-CeO}_2\text{-PAA}_{2k}$ )<sub>n</sub>, com n até 5 bicamadas, foi monitorado por meio de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV/Visível). Foi possível observar um aumento da absorvância com o número de bicamadas, sugerindo a incorporação da espécie NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$  nos filmes. Por fim, foi estudada a resposta no UV/Visível da dispersão aquosa de nanocéria ou do material preparado via LbL contendo nanopartícula/PDADMAC ambos em contato com peróxido de hidrogênio e/ou leite. A análise dos resultados indica que o deslocamento hiper-crômico observado acima de comprimento de onda 300 nm para a nanopartícula na dispersão ou no filme, em contato com peróxido de hidrogênio, pode ser futuramente empregado na determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de leite pelos materiais funcionais estudados.

**Palavras-chave:** *Layer-by-layer*; Nanocéria; UV/Visível, Peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

Layer-by-layer (LbL) is a thin film deposition technique that can be applied to incorporate nanoparticles and obtain functional materials, which can be involved in developing sensors, for example. This study used the LbL technique to get structured films from nanoparticles of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) coated with poly (acrylic acid),  $\text{PAA}_{2k}$ , called NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$  and the cationic polyelectrolyte poly (diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC. Before LbL, the aqueous dispersion of the nanoparticle coated with  $\text{PAA}_{2k}$  was characterized to determine the hydrodynamic diameter ( $D_H$ , nm) and the zeta potential ( $\zeta$ , mV). The results showed that both ( $D_H$ , nm) and  $\zeta$  varied with pH. The data obtained were 71.72; 20.51; 16.60 nm and -25.98; -48.98; -55.39 mV for ( $D_H$ , nm) and  $\zeta$  for pH values 4, 7, and 9, respectively. The interaction between NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$  and PDADMAC in the aqueous medium was analyzed as a function of the charge ratio  $Z_{+/-}$  for the range of values from 0 to 1.8 and pH 4, 7, and 9. In this case, the critical ratio was determined and indicated the onset of precipitation or coacervation of the studied species. The LbL was carried out on commercial glass surfaces, previously exposed to aqueous strong base solutions (potassium hydroxide, KOH) or modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES). The analysis of the surface of these glasses was performed in terms of  $\zeta$ , through electrokinetic measurements and roughness profile through atomic force microscopy (AFM). The most suitable cover for layer growth via LbL was that immersed in KOH, which presented a  $\zeta$  value equal to -76 mV and an average roughness,  $R_a$ , of approximately 107.4 nm. Layer growth via LbL to obtain a film (PDADMAC/NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$ ) $_n$ , with  $n$  up to 5 bilayers, was monitored using ultraviolet-visible (UV/Visible) spectroscopy. It was possible to observe an increase in absorbance with the number of bilayers, suggesting the incorporation of the NP- $\text{CeO}_2$ - $\text{PAA}_{2k}$  species in the films. Finally, the UV/Visible response of the nanocerium aqueous dispersion or the material prepared via LbL containing nanoparticle/PDADMAC in contact with hydrogen peroxide and/or milk was studied. The analysis of the results indicates that the hyperchromic displacement observed above a wavelength of 300 nm for the nanoparticle in the dispersion or the film in contact with hydrogen peroxide can be used in the future to determine hydrogen peroxide in milk samples by the functional materials studied.

**Keywords:** Layer-by-layer; Nanocerium; UV/Visible, Hydrogen peroxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do PAA. ....	20
Figura 2. Estrutura química do PDADMAC. ....	21
Figura 3. Célula unitária do óxido de cério, CeO <sub>2</sub> . ....	24
Figura 4. Esquema representativo da titulação para mistura Tipo 1 e 2.....	27
Figura 5. Representação da formação de PEC através da mistura de soluções de policações e poliânions. As bolas amarelas e azuis representam os cátions e ânions, respectivamente, enquanto as cargas de (+) e (-), sem invólucro, representam os contraíons.....	29
Figura 6. Representação da formação e crescimentos de PEM.....	31
Figura 7. Desenho esquemático das 3 principais categorias de montagem LbL (a) imersão; (b) <i>spin</i> ; (c) <i>spray</i> . ....	34
Figura 8. Esquemas representando a) a medição utilizando a técnica DLS e b) a flutuação de luz espalhada.....	39
Figura 9. Perfil de movimento das partículas em uma célula de medição eletroforética. ....	41
Figura 10. Esquema representativo da titulação para mistura Tipo 1. ....	47
Figura 11. Esquema representativo de medida de UV/Visível.....	51
Figura 12. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> pH 1,75 sugerindo distribuição bimodal.....	57
Figura 13. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ajustada para pH 4 sugerindo distribuição monomodal.....	58
Figura 14. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ajustada para pH 7 sugerindo distribuição bimodal.....	59
Figura 15. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ajustada para pH 9 sugerindo distribuição bimodal.....	60
Figura 16. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersões de NP-CeO <sub>2</sub> pH 1,75 e NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ajustada para pH 4, 7 e 9.....	61
Figura 17. Dados de diâmetros hidrodinâmicos e potenciais zeta a 25 °C em função do pH para dispersões de nanopartículas não revestidas e revestidas.....	67
Figura 18. Intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> 1 mM, em pH 4. Na razão de carga crítica de 0,2 (linha vertical vermelha tracejada), ocorre a formação de coacervados ou precipitados (separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido).....	68



Figura 19. Intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> 1 mM, em pH 7. Na razão de carga crítica de 0,9 (linha vertical vermelha tracejada), ocorre a formação de coacervados ou precipitados (separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido).....	70
Figura 20. Intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> 1 mM, em pH 9. Na razão de carga crítica de 1,8 (linha vertical vermelha tracejada), ocorre a formação de coacervados ou precipitados (separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido).....	71
Figura 21. Potenciais zeta sob solução de KCl 0,001 M em pH 3,3, 5,0 e 9,0 para lâminas de vidro limpa e diferentes condições de modificação de superfícies. ....	74
Figura 22. Rugosidades médias (Ra) para as superfícies das lâminas de vidro imersa em KOH e modificada quimicamente com APTES por imersão no meio reacional a 10 min, 15 min e 30 min obtidas através do software Gwyddion 2.61. ....	76
Figura 23. Espectros de absorção para as soluções de PDADMAC a 0,07-20 mM e NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> a 0,033 mM a pH 9. ....	77
Figura 24. Espectro de absorção da lâmina de vidro limpa e imersa em solução de KOH.....	78
Figura 25. Espectros de absorção para o filme (PDADMAC/NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>n</sub> , onde n denota número de ciclos alternados (número de bicamadas).....	80
Figura 26. Absorção em 318 e 350 nm versus o número de bicamadas para o filme (PDADMAC/NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>n</sub> . ....	81
Figura 27. Gráfico $(F(R) \times E)_{1p} = 0$ x Energia de fóton com as retas plotadas na parte linear para estimativa de $E_{gap}$ quando $(F(R) \times E)_{1p} = 0$ .....	82
Figura 28. Espectros de absorção para 3 mL de H <sub>2</sub> O com adições de (1) 10 µL de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> , conc. 0,0495 mM; (2) 10 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 8,95 mM; (3) 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 17,9 mM; (4) 10 µL leite A, 1:300 v/v leite:água e (5) 10 µL leite B, 1:300 v/v leite:água. ....	85
Figura 29. Espectros de absorção para a 3 mL de H <sub>2</sub> O com adições de (1) 10 µL de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> , conc. 0,0495 mM; (3) 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 17,9 mM; (4) 10 µL leite A, 1:300 v/v leite:água; (6) 10 µL leite A, 1:300 v/v leite:água e 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 17,9 mM; (7) 10 µL de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> , conc. 0,0495 mM e 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 17,9 mM; (8) 10 µL de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> , conc. 0,0495 mM e 10 µL leite A, 1:300 v/v leite:água; (9) 10 µL de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> , conc. 0,0495 mM e 10 µL leite A, 1:300 v/v leite:água e 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 17,9 mM. ....	87
Figura 30. Espectros de absorção normalizados para a) influência do peróxido na nanopartícula; b) influência do leite na nanopartícula; c) influência do peróxido no leite e d) influência do peróxido na nanopartícula e no leite.....	88
Figura 31. Espectros de absorção normalizados para o filme (PDADMAC/ NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>5</sub> antes e após a exposição a 17,9 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais polieletrólitos empregados na confecção de filmes LbL. ....	37
Tabela 2. Sistemas caracterizados via espectroscopia no UV/Visível, 3 mL H <sub>2</sub> O.....	54
Tabela 3. Sistemas caracterizados via espectroscopia no UV/Visível, filme (PDADMAC/ NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>5</sub> , 3 mL H <sub>2</sub> O. Note que o espectro 10* foi obtido para o filme (PDADMAC/ NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>5</sub> sem quaisquer adições.....	55
Tabela 4. Dados numéricos das análises de intensidade de pico para dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> pH 1,75 e dispersões de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ajustadas para pH 4, 7 e 9.....	61
Tabela 5. Índice de polidispersão para dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> pH 1,75 e dispersões de NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ajustadas para pH 4, 7 e 9. ....	63
Tabela 6. Dados de diâmetros hidrodinâmicos e potenciais zeta a 25 °C em função do pH para dispersões de nanopartículas com ou sem revestimento de PAA <sub>2k</sub> . ....	64
Tabela 7. Valores característicos para diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta dos complexos PDADMAC/ NP CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> em Z=0,1 e razão de carga crítica.....	72
Tabela 8. Rugosidade média (Ra) para as lâminas de vidro imersa em KOH e modificadas quimicamente com APTES por imersão no meio reacional a 10 min, 15 min e 30 min obtidas através do software Gwyddion 2.61. ....	76
Tabela 9. Valores de <i>band gap</i> óptico e R <sup>2</sup> . ....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de força atômica
APTES	3-aminopropiltrimetóxisilano
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
$c$	Velocidade da luz no vácuo
cm	Centímetro
$D_H$	Diâmetro hidrodinâmico
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
$E_{gap}$	Energia de <i>band gap</i>
ELS	Espalhamento eletroforético de luz
eV	Elétron-volt
F(R)	Kubelka-Munk
g	Gramas
h	Constante de Planck
J	Joule
K	Coefficiente de absorção
LbL	<i>Layer-by-layer</i>
M	Molar
mL	Milímetro
MM	Massa molar
mol	Mol
mV	Milivolt
Mw	Massa molar média ponderada pela massa das macromoléculas
nm	Nanômetro
NP	Nanopartícula
NP CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub>	Nanopartícula de óxido de cério estabilizada com polímero PAA <sub>2k</sub>
NP-CeO <sub>2</sub>	Nanopartícula de óxido de cério
PAA	Poli (ácido acrílico)
PDADMAC	Poli (cloreto de dialildimetilamônio)
PDI	Índice de polidispersão

PE	Polieletrólito
PEC	Polieletrólito complexo
PEM	Multicamadas de polieletrólitos
R	Reflectância
Ra	Rugosidade média
S	Coefficiente de espalhamento
s	Segundo
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T	Transmitância
TOM	Teoria de Orbital Molecular
Z	Razão de carga
Z <sup>-/+</sup>	Concentração molar das cargas de espécies negativas dividido pelas espécies positivas
Z <sup>+/-</sup>	Concentração molar das cargas de espécies positivas dividido pelas espécies negativas
ζ	Potencial zeta
λ	Comprimento de onda
μL	Micro litro
μm	Micrometro
Ω	Ohm

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivos Gerais .....	18
2.2 Objetivos Específicos .....	18
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>19</b>
3.1 Polieletrólitos.....	19
3.2 Nanopartículas e sua estabilização com polieletrólitos .....	21
3.2.1 Nanocéria (nanopartículas de óxido de cério) .....	23
3.2.2 Energia de band gap .....	25
3.3 Complexação eletrostática .....	26
3.3.1 Polieletrólitos complexos .....	28
3.3.2 Polieletrólitos em multicamadas.....	30
3.4 <i>Layer-by-layer</i> (LbL).....	33
3.5 Leite e peróxido de hidrogênio .....	38
3.6 Técnicas de caracterização .....	39
3.6.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	39
3.6.2 Potencial Zeta .....	40
3.6.3 Microscopia de Força Atômica.....	42
3.6.4 UV/Visível.....	43
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
4.1 Materiais .....	44
4.2 Métodos .....	45
4.2.1 Caracterização da dispersão de NP-CeO <sub>2</sub> .....	45
4.2.2 Revestimento da nanopartícula CeO <sub>2</sub> para obtenção de CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> (NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) .....	45
4.2.3 Caracterização da dispersão de nanocéria revestida (NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) .....	46
4.2.4 Estudo da associação entre NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> e PDADMAC empregando titulação para diferentes graus de ionização do PAA.....	47
4.2.5 <i>Layer-by-layer</i> .....	48
4.2.6 Estudo da adição de peróxido de hidrogênio e/ou leite na dispersão de nanocéria (NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) em pH 9 por UV/Visível.....	53
4.2.7 Investigação da interação do filme LbL de 5 bicamadas de PDADMAC / NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> crescidos em pH 9 em contato com peróxido de hidrogênio.....	54
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>56</b>
5.1 Caracterização da dispersão de nanopartícula com e sem revestimento (NP-CeO <sub>2</sub> e NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ).....	56
5.1.1 Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula .....	56
5.1.2 Índice de polidispersão .....	62
5.1.3 Diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta médios .....	63
5.2 Estudo da associação entre NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> e PDADMAC empregando titulação para diferentes graus de ionização do PAA.....	67
5.3 Efeito da modificação de superfícies das lâminas de vidro.....	73

5.3.1 Medidas de potencial zeta.....	73
5.3.2 Microscopia de força atômica.....	75
5.4 Confeção e caracterização de camadas obtidas pela técnica <i>layer-by-layer</i> .....	77
5.4.1 Energia de band gap da nanopartícula na solução e no filme.....	81
5.5 Estudo da adição de peróxido de hidrogênio e/ou leite na dispersão de nanocéria (NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) em pH 9 por UV/Visível.....	84
5.6 Investigação da interação dos filmes LbL de 5 bicamadas de (PDADMAC/NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>n</sub> crescidos em pH 9 em contato com peróxido de hidrogênio.....	89
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>91</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Filmes finos em multicamadas podem ser obtidos através da técnica *layer-by-layer* (LbL) por meio de deposição intercalada de policátions e poliânions que são adsorvidos fisicamente em uma superfície aniônica ou catiônica, respectivamente. De acordo com o método de preparo, diversas técnicas podem ser empregadas, incluindo imersão (*dip*), *spin* e *spray coating* (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015). Dentre elas, a mais versátil e de fácil utilização é a denominada *dip coating*. A mesma não necessita de equipamentos avançados e pode ser realizada manualmente, apesar de necessitar de tempos mais longos que outros métodos. Em todos esses processos, a viabilização da formação das multicamadas ocorre através do contato consecutivo e alternado de um substrato sólido com uma solução de carga oposta, que pode incluir processos de lavagem e secagem intercalados (SAQIB; ALJUNDI, 2016).

As propriedades dos filmes confeccionados via LbL dependem principalmente da composição química e da concentração das espécies (polieletrólitos, nanopartículas, moléculas); método e parâmetros empregados (tempo de imersão, forma de secagem); além de condições externas ao meio. Comumente, os principais parâmetros variados na obtenção das camadas incluem pH e força iônica das soluções, número e ordem de montagem das camadas, e modificações pós-montagem (DETZEL; LARKIN; RAJAGOPALAN, 2011). O aumento da concentração das espécies (GUZMÁN et al., 2010) e o número de deposição de camadas (GHIORGHITA; BUCATARIU; DRAGAN, 2019; SINGH et al., 2012), bem como a presença de sal (GHIORGHITA; BUCATARIU; DRAGAN, 2019), geralmente, promovem um acréscimo da espessura do filme resultante.

Recentemente, moléculas ativas e nanopartículas estão sendo adicionadas entre as camadas confeccionadas via LbL para diferentes aplicações (LENGERT et al., 2020). Anticorrosivos ou inibidores foram usados para metais (ANDREEVA et al., 2008; ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010; SHCHUKIN et al., 2006), óxido de zinco para fornecimento de propriedades de proteção no ultra-violeta (ABD EL-HADY; SHARAF; FAROUK, 2020) e detecção de amônia (ANDRE et al., 2017), óxido de ferro para materiais de liberação de drogas responsivas a estímulos magnéticos (AKBAR; CAGLI; EREL-GÖKTEPE, 2019) e remediação de água (CHE et al., 2014), óxido de níquel-cobalto para aplicações que envolvem materiais de alta capacitância (BARAUSKIENĖ; VALATKA, 2019),

óxido de grafeno para remoção de metais pesados (ZHANG et al., 2016c) e dessalinização (NAN; LI; CAO, 2016).

Nanopartículas são assim classificadas quando possuem diâmetros que variam entre 1-100 nanômetros e têm sido amplamente empregadas como sensores devido às suas elevadas relações entre a área superficial e volume e à significativa reatividade de superfície (TEKER et al., 2019). Em especial, a nanocéria é destacada por suas características físico-químicas e sua reatividade. Podem ser usadas como sensores (YOON et al., 2016), no desenvolvimento de células combustíveis (TINH; THUC; KIM, 2021), na proteção antioxidante (ABUID et al., 2019), aplicação em curativos (HE et al., 2022) e liberação controlada de medicamentos (SEDIGHI et al., 2018).

Por outro lado, estas nanoestruturas não são termodinamicamente estáveis e por isso, apresentam uma tendência natural de agregação, implicando em uma redução da faixa de estabilização coloidal a depender das condições de uso (BAALOUSHA et al., 2010). Uma maneira de contornar este obstáculo é a funcionalização da superfície das mesmas durante ou após a síntese. Com a funcionalização é possível modificar as interações entre os nanocoloides e promover uma maior estabilidade cinética, sendo que a funcionalização pode ocorrer por adsorção física ou química de moléculas/íons ou macromoléculas/macroíons superficialmente. Em muitos casos são utilizados polieletrólitos que são adsorvidos fisicamente sobre as nanopartículas. Estes estabilizam as mesmas aumentando a energia de repulsão entre elas, através da combinação de efeitos que envolvem forças eletrostáticas e estéricas (JU et al., 2020) conforme reportado por Hanafy e colaboradores (2019), Ju e colaboradores (2020), Oriekhova e Stoll (2016), Sehgal e colaboradores (2005) e Wu e colaboradores (2021).

A estabilização eletrostática de nanopartículas pode ser dada através da complexação eletrostática, a qual pode ser definida como uma forte associação de espécies com cargas opostas (OTONI et al., 2020; YAN et al., 2014). Essa forte associação entre as espécies, pode formar agregados ou por vezes é acompanhada de separação de fases dando origem a precipitados ou coacervados de acordo com a razão de carga, natureza das espécies envolvidas (VITORAZI et al., 2014) e pH do meio. A razão de carga entre as espécies é um importante fator a ser controlado para evitar a formação de precipitados ou coacervados, quando a depender da aplicação, este fenômeno é indesejado.

Substâncias preservativas tais como o peróxido de hidrogênio tem sido adicionadas ao leite com o intuito de inibir ou retardar o aparecimento de microrganismos no leite (DE SOUZA



et al., 2014), prolongando a vida útil do produto (COSTA et al., 2020). Esta adição, por sua vez, além de ser considerada fraude no Brasil (BRASIL, 2018), é prejudicial à saúde (COSTA et al., 2020).

No contexto desta pesquisa, destaca-se que a nanocéria absorve na região do ultravioleta-visível apresentando deslocamento de absorção hipercrômico em contato com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (DAMATOV; MAYER, 2016; GAYNOR et al., 2013). Além disso, podem ser eletrostaticamente estabilizadas (HANAFY et al., 2019; JU et al., 2020; ORIEKHOVA; STOLL, 2016; SEHGAL et al., 2005; WU et al., 2021) e desta forma possuem os requisitos para serem incorporadas em filmes nanoestruturados através da técnica LbL empregando polieletrólito de carga oposta. Essas características possibilitam a utilização das mesmas como sensores na forma de filmes. Desta forma, filmes finos contendo nanocéria podem ser promissores na detecção de  $H_2O_2$ , que é um composto químico útil e versátil utilizado em uma variedade de campos, incluindo a indústria alimentícia, biológica, química, têxtil e farmacêutica. Também possui aplicações relacionadas a monitoramento do meio ambiente e tratamento de água (RATTU; KHANSILI; KRISHNA, 2020; SHAN et al., 2013; TEKER et al., 2019).

A partir deste pressuposto, o presente estudo utilizou a técnica LbL na obtenção de filmes de nanopartículas de óxido de cério e polieletrólito catiônico PDADMAC com o objetivo de aplicá-los futuramente como sensores de  $H_2O_2$ . Durante os estudos, técnicas de espalhamento de luz dinâmico e potencial zeta foram usadas na caracterização da nanopartícula e na interação da mesma com o PDADMAC. Além disso, foram utilizadas técnicas como microscopia de força atômica (AFM), análise eletrocínética de superfície e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV/Visível) para caracterizar e avaliar a reação entre a nanocéria (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) e o  $H_2O_2$  em solução ou no filme construído pela técnica LbL.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivos Gerais

Empregar a técnica *layer-by-layer* (LbL) na confecção de filmes contendo camadas do polieletrólito catiônico poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e de nanopartículas de óxido de cério (NP-CeO<sub>2</sub>) revestidas com poli (ácido acrílico) (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) e verificar seu potencial para aplicação no sensoriamento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento das nanopartículas revestidas (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) em solução aquosa, em função do pH, através da determinação do diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , nm) e do potencial zeta ( $\zeta$ , mV) por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e medidas de espalhamento eletroforético de luz (ELS).
- Investigar a interação das nanopartículas revestidas (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) com o polieletrólito de carga oposta, o poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) em função da razão de carga do polieletrólito e da nanopartícula para diferentes valores de pH com o intuito de se estabelecer as condições de pH na obtenção dos filmes funcionais.
- Avaliar o crescimento das bicamadas para a obtenção de filmes estruturados de PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> através da técnica de espectroscopia no UV/Visível.
- Comparar de forma qualitativa a reação entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a nanocéria (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) em solução ou no filme construído LbL em pH 9, contendo ou não leite, através da técnica de espectroscopia no UV/Visível.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Polieletrólitos

Polieletrólitos são polímeros que contém múltiplos grupos ionizáveis. Quando submetidos ao contato com solventes polares, como a água, podem se dissociar em cadeias poliméricas carregadas (macro íons) e pequenos contra-íons (BARRAT; JOANNY, 2007). A interação entre os meros carregados (LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009) e o solvente é amplamente controlada por interações eletrostáticas (VISAKH, 2014). Eles oferecem uma ampla gama de aplicações na indústria farmacêutica, biomedicina, cosméticos, indústrias de alimentos e papel. Além de possuir destaque na ciência dos polímeros e engenharia química (MEKA et al., 2017).

Os contra-íons dos polieletrólitos são responsáveis pela manutenção da eletroneutralidade da carga do sistema. Em outras palavras, quando a cadeia contiver grupos carregados positivamente, a mesma virá acompanhada de pequenos íons carregados negativamente (contra-íons). Neste mesmo sentido, se a cadeia estiver carregada negativamente, haverá acompanhamento de íons positivos (LIU et al., 1998).

Os polieletrólitos possuem diferentes classificações. Segundo Meka e colaboradores (2017) os polieletrólitos podem ser classificados de acordo com a origem sendo naturais, semissintéticos e sintéticos; a carga; a composição e a densidade de carga. Baseado na carga, a classificação se subdivide em polycation/poliácido, quando carregados positivamente, em poliânion/polibase, quando carregados negativamente e polianfótero, quando possuem ambas as cargas na mesma cadeia (LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009; MEKA et al., 2017). Já a composição difere os polieletrólitos em homopolímeros ou copolímeros (MEKA et al., 2017).

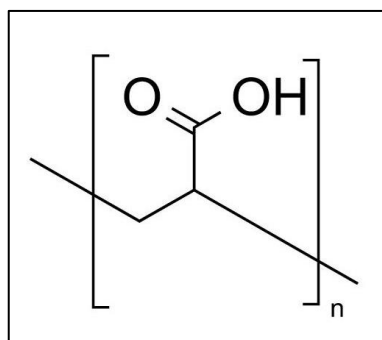
Ao considerar o fator da densidade de carga, há duas classificações: polieletrólitos fortes e fracos (MEKA et al., 2017). Estas classificações estão relacionadas com o grau de dissociação iônica em solução. O grau de dissociação é controlado por parâmetros como força iônica, temperatura e pH da solução (SUI, 2004). Nos polieletrólitos fracos, a dissociação dos íons é principalmente controlada pelas condições da solução: pH e força iônica (VISAKH, 2014). Em contrapartida, nos polieletrólitos fortes, a densidade de cargas é insensível a variações de pH do meio (VISAKH, 2014), em contrapartida, são sensíveis a mudanças de força iônica.

Polieletrólitos, quando em condição de neutralidade ou não ionizado, se comportam de forma análoga às macromoléculas que não sofrem dissociação de grupos iônicos em sua

estrutura ou são neutras (MEKA et al., 2017). Entretanto, a exposição à qualquer condição que induza a ionização irá resultar em um sistema com propriedades tais como viscosidade, solubilidade, pH, constante de ionização, força iônica e coeficiente de difusão modificados (DAKHARA; ANAJWALA, 2010).

Neste estudo, os polieletrólitos empregados foram o poli (ácido acrílico) (PAA) e o poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC). O PAA é um polieletrólito aniônico fraco que contém grupos de ácido carboxílicos (-COOH) ao longo da cadeia polimérica que podem se encontrar também na forma de carboxilato (-COO<sup>-</sup>). Como o PAA é um polieletrólito fraco, o número de cargas presentes na cadeia polimérica possui dependência com o pH do meio (ALONSO et al., 2013). O valor do pKa encontrado na literatura está na faixa de 4,5-5,5 (ALONSO et al., 2013; SEHGAL et al., 2005). Em situações em que o pH se iguala ao pKa, a concentração das espécies desprotonadas e protonadas são iguais, ou seja, [COO<sup>-</sup>] = [COOH] e isso significa que as espécies ionizáveis estão metade protonadas e metade desprotonadas. Para cenários envolvendo pH < pKa, a maioria dos meros estão protonados, ou seja, não ionizados e sob a forma ácida (COOH). Por este motivo, a repulsão entre as cadeias é menor. Em contrapartida, condições envolvendo pH > pKa, é comum encontrar os meros sob a forma de -COO<sup>-</sup>, mais desprotonados, acarretando na repulsão entre os grupos carregados. Para valores de pH acima de 9, 100% dos meros encontram-se completamente desprotonados (VITORAZI et al., 2014). A Figura 1 exibe a estrutura química do PAA, onde n representa o número de meros presente no polímero.

Figura 1. Estrutura química do PAA.

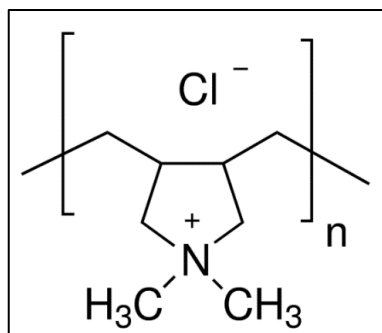


Fonte: (POLYSCIENCES, 2021).

Em contrapartida, o PDADMAC, é um polieletrólito catiônico forte com grupo amônio quaternário com carga positiva (MICHNA et al., 2014) que em solução aquosa, se encontra completamente dissociado, o que significa que a densidade de carga não é afetada pelo pH

(ALONSO et al., 2013). A Figura 2 exibe a estrutura química do PDADMAC, onde n representa o número de meros presente no polímero.

Figura 2. Estrutura química do PDADMAC.



Fonte: (MERCK KGAA, 2021).

### 3.2 Nanopartículas e sua estabilização com polieletrólitos

Nanopartículas possuem diâmetros que variam entre 1 e 100 nanômetros. Suas propriedades físicas, químicas e biológicas se diferem quando comparadas ao material *bulk*, isto é, na sua forma maciça do material de origem (ADEKOYA et al., 2018; CEDERVALL et al., 2007; GUIBBIERS; MEJÍA-ROSALES; LEONARD DEEPAK, 2012; JOUDEH; LINKE, 2022; KHAN et al., 2022). A mudança de propriedades pode ser explicada pela elevada razão entre área superficial e volume, bem como, pelo possível aparecimento de efeitos quânticos no material na nanoescala (GUIBBIERS; MEJÍA-ROSALES; LEONARD DEEPAK, 2012; JOUDEH; LINKE, 2022).

À vista disso, a nanotecnologia, é uma área multidisciplinar da ciência que se concentra na manipulação e controle da matéria em escala nanométrica, busca desenvolver nanomateriais que variam em composição, tamanho, forma e propriedades de superfície (ZHAO et al., 2014), para atender uma ampla gama de aplicações nos diferentes campos da ciência. Fato este que garante o crescente interesse por esta área da ciência nas últimas décadas.

De acordo com Pecora (2000), nanopartículas são usualmente polidispersas, isto é, em vez de partículas com um único tamanho e forma há, na verdade, uma distribuição de tamanhos e formas (PECORA, 2000). Uma maneira de se avaliar esta característica é a análise da polidispersão do sistema através do índice de polidispersão (PDI). O PDI é um parâmetro quantitativo capaz de caracterizar a largura da distribuição de tamanhos. Valores de PDIs inferiores ou iguais a 0,05 correspondem a uma distribuição de tamanho muito estreita e

monodispersa, enquanto que valores superiores a 0,2 geralmente indicam distribuições relativamente amplas, muitas vezes multimodais. Para valores superiores a 0,5, essa correlação não é bem estabelecida (BELLMANN et al., 2019).

Nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm tendência de minimizar sua energia livre por transformação de fase, crescimento do cristal, mudanças na estrutura da superfície ou até mesmo aglomeração (BAALOUSHA et al., 2010). No contexto desta discussão, é importante salientar que as nanopartículas possuem uma tendência natural de agregação e muitos são os protocolos que visam ampliar a estabilidade cinética destes materiais. Muitas vezes a funcionalização de superfície é uma maneira de se ampliar a estabilidade e uma das formas de estabilização é alterando o potencial zeta da superfície da nanopartícula (KARAKOTI et al., 2007). Impedimento estérico pode ser outra forma de se estabilizar o material (JU et al., 2020).

A funcionalização pode ser realizada através de um revestimento ou recobrimento da superfície através da adsorção química ou física de moléculas com o objetivo de modificar as interações entre os nanocoloides. Uma série de (macro) moléculas tem se mostrado efetiva no recobrimento de superfícies de nanopartículas. Foi relatado o uso de PAA (JU et al., 2020; SEHGAL et al., 2005), dextran (JU et al., 2020), citrato trisódico (WU et al., 2021), ácido fúlvico (ORIEKHOVA; STOLL, 2016) e etileno glicol (HANAFY et al., 2019). Para todos os estudos mencionados, foi notada ampliação da faixa de estabilidade coloidal, indicando a eficácia do revestimento.

Uma maneira de se quantificar a estabilidade coloidal eletrostática de uma dispersão é através do parâmetro conhecido como potencial zeta. Este parâmetro pode ser entendido como uma medida da magnitude da atração ou repulsão eletrostática entre as partículas, ou simplesmente pela intensidade de cargas superficiais presentes entre partículas. Segundo Fereydouni e colaboradores (2019), nanopartículas tornam-se mais estáveis à medida que o valor absoluto do potencial zeta aumenta. Adicionalmente, valores de potencial zeta superiores a  $\pm 30$  mV são considerados estáveis para dispersões de nanopartículas (DUTTA et al., 2016).

Neste trabalho, as nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  foram estabilizadas com o PAA<sub>2k</sub> para aumentar a faixa de trabalho de pH 4-7 em razão da estabilidade da NP- $\text{CeO}_2$  ser dada em apenas pH ácido, por volta de 1-2 (SEHGAL et al., 2005).

### 3.2.1 Nanocéria (*nanopartículas de óxido de cério*)

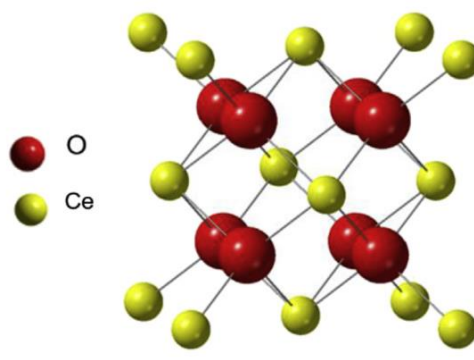
Tem havido considerável esforço de pesquisa no desenvolvimento de nanomateriais inorgânicos, incluindo metais, semicondutores e isolantes (HAQUE et al., 2018). Dentre as nanopartículas semicondutoras, a nanocéria ganha destaque em virtude das suas propriedades físico-químicas bem como sua reatividade. Sua síntese pode se dar por processos físicos e químicos tais como precipitação, hidrotermais, sol-gel, solvotermais, síntese verde, microemulsão, pirólise de *spray* de chamas, co-precipitação (WU et al., 2021) e micelas reversas (REED et al., 2014). Nanopartículas de óxido de cério incluem aplicações nas áreas de catálise, sensores e ciências biomédicas entre outras. A ampla gama de aplicações é o que sustenta as intensas investigações envolvendo este nanomaterial.

O cério, símbolo Ce, número atômico 58, é o membro dos lantanídeos (terras raras) mais abundante (ANDREESCU et al., 2014). Os subníveis de energia 4f e 5d do referido elemento são semipreenchidos (XU; QU, 2014),  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$ . Fato este que faz com o que o elemento possua dois estados de oxidação, a saber:  $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$ . Apesar da estabilidade deste elemento para os dois estados de oxidação, o estado trivalente é o mais estável (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

O cério é encontrado na natureza sob a forma de óxidos:  $Ce^{4+}(CeO_2)$  e o  $Ce^{3+}(Ce_2O_3)$ . A céria,  $CeO_2$ , é a fase mais estável a temperatura ambiente e sob condições atmosféricas. Ainda assim, o sesquióxido,  $Ce_2O_3$  também é estável (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

O cério (III) possui estrutura cristalina hexagonal enquanto que o cério (IV) exibe uma estrutura cristalina cúbica típica da fluorita, em razão da presença de um átomo de cério (IV),  $Ce^{4+}$ , rodeado por oito átomos de oxigênio ( $O^{2-}$ ) (XU; QU, 2014), na célula unitária cúbica de face centrada, conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3. Célula unitária do óxido de cério, CeO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de (ZELJKOVIĆ et al., 2019).

Em contrapartida, é observada notável densidade de defeitos intrínsecos na ordenação da rede cristalina. Defeitos estes que podem relacionar-se com a presença de Ce<sup>3+</sup> na rede, assim, promovendo a deficiência de carga positiva compensado por vacâncias de oxigênio (XU; QU, 2014), fazendo com que a nanoestrutura transite entre CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2-x</sub> (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Dito isto, o dióxido de cério (e o não estequiométrico) possuem uma considerável capacidade de armazenar ou liberar oxigênio devido à alta mobilidade deste elemento na rede cristalina. Tal capacidade está diretamente relacionada com a variação do estado de oxidação do cério em +3 e +4 sob condições redutoras ou oxidantes. O átomo de cério possui a habilidade de ajustar sua configuração eletrônica para melhor se adequar ao seu novo ambiente (SKORODUMOVA et al., 2002).

As propriedades úteis da nanocéria variam muito com o seu tamanho, forma, carga e revestimento de superfície. Muitos de seus atributos estão relacionados ao seu duplo estado de oxidação, o que as permite atuar como agentes oxidantes e redutores. As mudanças do estado de oxidação bem como a adsorção superficial foram identificados como os parâmetros que mais contribuem para a reatividade e comportamento dessas NPs (ANDREESCU et al., 2014).

Nanopartículas de óxido de cério absorvem radiação na região do UV/Visível. Na espectroscopia de absorção UV/Visível, a medida refere-se à transição de elétrons do estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia) (JOUDEH; LINKE, 2022). Neste caso, esta transição é estimulada através da aplicação de energia na forma de luz visível e ultravioleta. A absorção referente a transição de transferência de carga entre os orbitais 2p do átomo O e os orbitais 4f do átomo de cério em CeO<sub>2</sub> produz uma banda em



aproximadamente 300 nm (DARROUDI et al., 2014) conforme também demonstrado por Darroudi e colaboradores (2014), Gaynor e colaboradores (2013) e Rattu, Khansili, Krishna (2020).

### 3.2.2 *Energia de band gap*

A energia de *band gap* é um parâmetro que se refere às propriedades elétricas e ópticas de um material semiconductor, ditando por exemplo a capacidade de conduzir energia elétrica, absorver ou emitir luz. Fundamentalmente, a mesma pode ser explicada através da teoria das bandas que está intimamente relacionada a Teoria de Orbital Molecular (TOM).

Segundo Baccaro e Gutz (2018) nanopartículas de dimensões reduzidas são enxergadas como grandes moléculas ou *clusters* e podem chegar a conter milhares de átomos. E esses *quasi* que infinitos átomos, imediatamente posicionados promovem a sobreposição de orbitais atômicos adjacentes. Para cada dois orbitais atômicos, originam-se dois orbitais moleculares sendo um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante. À medida que mais orbitais atômicos se combinam, novos orbitais moleculares se formam com energias muito aproximadas, assim, dando origem a uma banda *quasi* que contínua devido à elevada densidade de estados, isto é, o número de níveis contidos em uma fração de largura infinitesimal da banda.

As bandas de energia formadas para um material dependem da combinação de orbitais atômicos. Cada banda associa-se a um tipo específico de orbital, tal como s, p, d, f. E a presença desses orbitais energeticamente distintos na camada de valência ocasiona, frequentemente, uma falha configurada por um vazio energético naquela região. A referida região é então chamada de banda proibida, do inglês, *band gap* que também pode ser entendida como a diferença de energia (largura) entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC).

Agora tratando-se de transições eletrônicas entre bandas, há duas formas de transição: direta e indireta. A transição direta, ocorre quando o vetor de onda do nível mais alto da banda de valência coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da banda de condução. Em outras palavras, o elétron é fotoexcitado para a BC sem passar por estados intermédios de energia. Por outro lado, quando os vetores não coincidem no mesmo momento, a transição depende não só da fotoexcitação do elétron como também da interação do elétron com um fônon para que o vetor de onda seja direcionado durante a transição (BACCARO; GUTZ, 2018). Dessa maneira, o elétron excitado passa por um estado intermédio de energia antes de ser transferido para a BC.

Existem vários métodos para determinação do *band gap* de um material. Este trabalho adotou o método Kubelka-Munk (K-M), Equação 1, o qual tem sido amplamente empregado para o estudo de materiais amorfos e policristalinos (LANDI et al., 2022). No modelo K-M,  $R$  é a reflectância, que é dada pela razão da intensidade da luz incidente e refletida, e pode ser obtida através da absorbância do material, enquanto que os valores  $K$  e  $S$  se referem ao coeficiente de absorção e espalhamento do material, respectivamente (LANDI et al., 2022). E por fim, o termo  $F(R)$  é a função Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação (1)}$$

É importante destacar que  $K$  e  $S$  têm unidades de comprimento inverso, portanto,  $F(R)$  é adimensional. Dessa forma, se faz necessário, multiplicar o  $F(R)$  pela energia  $E$ , para obter-se unidades de energia, conforme demonstrado pela Equação 2, conhecida como *Tauc Plot*, onde,  $E$  é a energia do fóton,  $E_{gap}$  é a energia de *band gap*,  $A$  é uma constante e  $p$  é uma propriedade intrínseca do material que depende da estrutura de banda e pode variar de acordo com as transições que ocorrem na banda proibida (LANDI et al., 2022). Segundo Landi e colaboradores (2022), para transições diretas,  $p$  é igual a  $1/2$ , enquanto que para transições indiretas,  $p$  é igual a 2.

$$(F(R) \times E)^{1/p} = A(E - E_{gap}) \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo assim, a estimativa de energia de *band gap* pode ser obtida através da extrapolação *Tauc* do gráfico  $(F(R) \times E)^{1/p}$  em função da  $E$  (LANDI et al., 2022) para a região de maior linearidade da curva. Por fim, o  $E_{gap}$  é obtido quando  $(F(R) \times E)^{1/p} = 0$ .

### 3.3 Complexação eletrostática

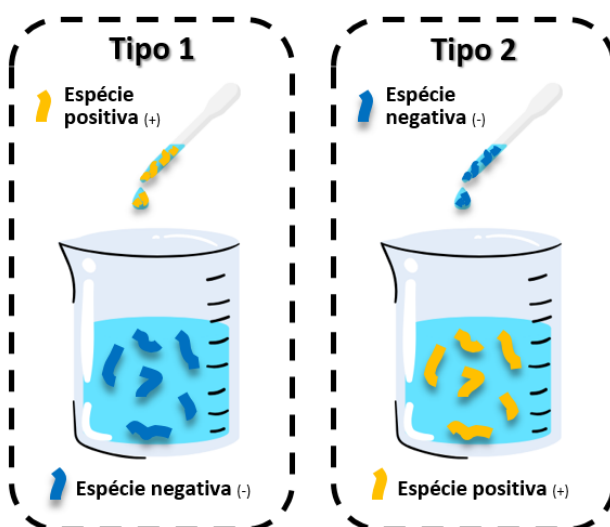
Complexação eletrostática pode ser definida como uma associação de espécies com cargas eletrostáticas opostas, por vezes acompanhada de separação de fases em suspensões ou soluções aquosas (OTONI et al., 2020; YAN et al., 2014). Isso ocorre tanto com macromoléculas tais como polieletrólitos quanto com partículas coloidais como nanopartículas, micelas e nanofibras, ou ainda, entre qualquer combinação destes que contenha grupos ionizáveis (OTONI et al., 2020).

Apesar da força motriz para a complexação ser categorizada com origem eletrostática, pela maioria dos pesquisadores da área, Fu e Schlenoff (2016) demonstraram que na verdade, esta força é impulsionada pela entropia devido a liberação de contraíons e pela entalpia através da atração coulombiana entre cargas opostas.

Estudos de complexação eletrostática geralmente consideram a razão de carga,  $Z$ , entre as espécies (DOS SANTOS DE MACEDO et al., 2020; GIONA; VITORAZI; LOH, 2023; VITORAZI et al., 2014). A razão de carga representa a concentração molar das cargas de espécies positivas dividida pelas espécies negativas, podendo ser representada como  $Z_{+/-}$  ou, dependendo da ordem de mistura, como  $Z_{-/+}$  (VITORAZI et al., 2014).

Vitorazi e colaboradores (2014) investigaram a complexação entre o poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e o poli (acrilato de sódio) (PANa) através de dois protocolos diferentes de mistura, a saber: mistura direta e titulação. Para mistura direta, volumes apropriados de soluções de mesma concentração de carga e mesmo pH são adicionados de uma só vez às soluções de cargas opostas. Por outro lado, a titulação requer adição gradual de poucos microlitros de uma espécie em outra de carga oposta. Além disso, dos diferentes protocolos de misturas, os autores estudaram o efeito da ordem de mistura na complexação eletrostática. Nomeou-se Tipo 1 a mistura corresponde à adição de soluções contendo cadeias positivas nas negativas, enquanto que o Tipo 2 corresponde ao inverso (VITORAZI et al., 2014), conforme demonstrado na Figura 4.

Figura 4. Esquema representativo da titulação para mistura Tipo 1 e 2.



Fonte: Autora (2023).

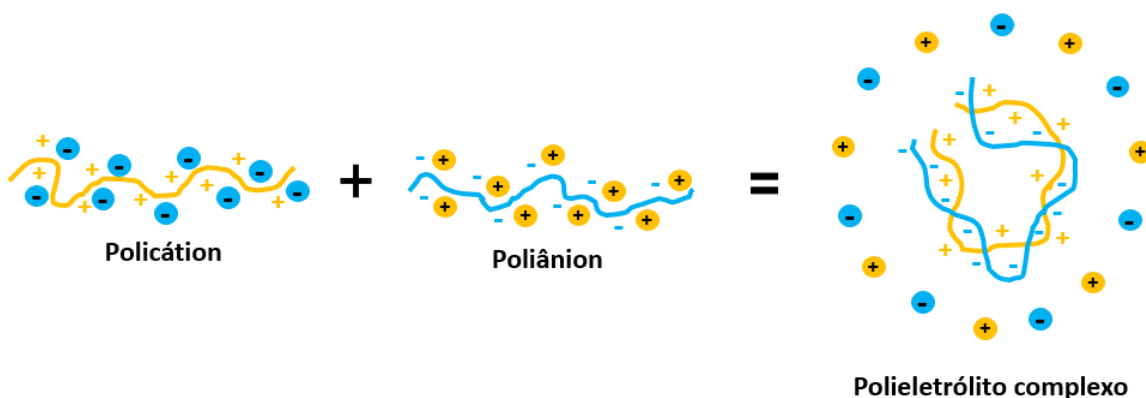
O emprego das técnicas de espalhamentos dinâmico e eletroforético de luz é frequentemente atrelado a estudos de complexação eletrostática tanto para misturas diretas quanto titulações (GIONA; VITORAZI; LOH, 2023; VITORAZI et al., 2014). Estas técnicas, geram o tamanho das estruturas complexas formadas (frequentemente expressa em tamanho hidrodinâmico, nm), a intensidade de espalhamento das espécies (Int. kcps), bem como, a magnitude das suas cargas de superfície (expressa em potencial zeta, mV). Essas medidas fornecem informações sobre o estado de agregação dessas partículas, assim como o ponto em que ocorreu a formação de coacervados ou precipitados – razão crítica – ou redispersão. A razão crítica, é facilmente evidenciada através do parâmetro  $D_H$  ao passo que as estruturas complexas formadas atingem valores micrométricos, indicando formação da fase coacervada ou de precipitados, isto é, separação de fase líquido-líquido ou líquido-sólido (VITORAZI et al., 2014).

A complexação de diferentes sistemas tem sido objeto de estudo. Decher e Schlenoff (2003) propõem um método simplificado para se avaliar se há interação necessária entre duas espécies quando se pretende incorporá-las em um filme LbL. O teste consiste na mistura de duas soluções contendo solutos diferentes solúveis em um mesmo solvente. A ocorrência de floculação após a mistura mencionada anteriormente indica a viabilidade da formação da multicamada do sistema desejado. No entanto, é importante ressaltar que esse teste tem caráter preliminar, uma vez que a formação de multicamadas também pode ser possível na ausência de floculação.

### **3.3.1 Polieletrólitos complexos**

A interação entre polieletrólitos de cargas opostas forma um sistema complexo, comumente chamado de polieletrólito complexo (PEC) (SIYAWAMWAYA et al., 2015). Ainda assim, polieletrólito complexo (PEC) é o resultado da interação entre um polycation ( $PC^+$ ) e seus contra ânions ( $CA^-$ ) e um poliânion ( $PA^-$ ) e seus contra cátion ( $CC^+$ ),  $PC^+ \dots CA^- + PA^- \dots CC^+ \rightarrow PC - PA + CA^- + CC^+$  (MÜLLER, 2012). A Figura 5 apresenta um desenho esquemático para a formação de um PEC.

Figura 5. Representação da formação de PEC através da mistura de soluções de policátions e poliânions. As bolas amarelas e azuis representam os cátions e ânions, respectivamente, enquanto as cargas de (+) e (-), sem invólucro, representam os contraíons.



Fonte: Adaptado de (SUI, 2004).

Os PECs são formados através de interações eletrostáticas (MEKA et al., 2017) e podem dar origem a agregados, coacervados ou precipitados de acordo com a razão de carga ( $Z$ ) das espécies, bem como a natureza (VITORAZI et al., 2014).

Diferentes razões de carga são encontradas em estudos envolvendo PECs. Essas razões por determinarem a densidade de carga dos policátions e poliânions, determinam as propriedades físico-químicas dos complexos formados. Os complexos podem ser formados em proporções de cargas estequiométricas (1:1) ou não estequiométricas.

Conceitualmente, para razões estequiométricas ( $Z=1$ ) formam-se complexos eletricamente neutros, ou seja, a quantidade de policátions em solução é igual a de poliânions (LE CERF et al., 2014). Entretanto é importante destacar que este cenário,  $Z=1$ , é difícil de ser alcançado na prática para macromoléculas. Nesse sentido, para razões estequiométrica ou quase estequiométrica, a forte interação eletrostática exercida pelos polímeros, acarretará em separação de fase macroscópica (LE CERF et al., 2014). Desta fase podem ser formados coacervados ou precipitados (VITORAZI et al., 2014). O coacervado trata-se de uma separação de fase líquida-líquida, enquanto que o precipitado se trata de uma separação de fase líquido-sólido. A centrifugação é uma das maneiras mais corriqueiras de se determinar a estrutura resultante da complexação no qual, após o processo de centrifugação, coacervados apresentam-se em forma de gel e precipitados sob sólidos irregulares (PRIFTIS et al., 2013).

Há situações em que há excesso de um polímero (condições não estequiométricas),  $Z < 1$  ou  $Z > 1$ . Neste aspecto, quando a razão de carga for muito diferente de um, tem-se repulsão entre as cargas e, portanto, não há formação de coacervados ou precipitados (VITORAZI et al.,

2014). Casos em que a estequiometria é excedida em  $Z \gg 1$ , há possibilidade de as estruturas formadas solubilizarem. Já para  $Z < 1$  é esperada a formação de agregados.

Resumindo, PECs formados com razão de carga estequiométrica são geralmente insolúveis em solução aquosa (LE CERF et al., 2014). Enquanto PECs não-estequiométricos, são geralmente solúveis (LE CERF et al., 2014) ou são encontrados na forma de agregados na solução.

Apesar das interações eletrostáticas (interações de Coulomb) entre as espécies de cargas opostas serem uma das principais forças de formação dos complexos eletrostáticos, há também outras interações envolvidas na formação dessas estruturas complexas tais como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e força de van der Waals (SCHATZ et al., 2004).

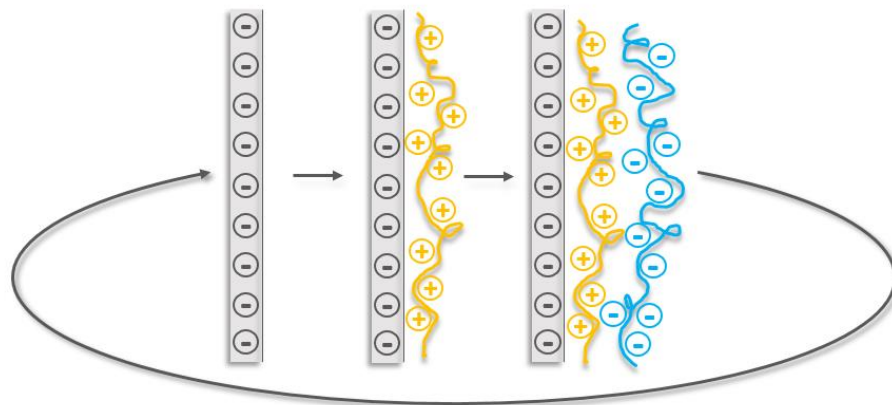
A formação e estabilidade dos polieletrólitos complexos obedece diversos parâmetros incluindo grau de ionização, concentração e massa molar das espécies envolvidas, a carga distribuída pela cadeia, a natureza e posição dos grupos iônicos, a hidrofobicidade, a flexibilidade da cadeia polimérica, razão de carga (ordem de mistura dos reagentes e taxa) e parâmetros externos como temperatura, duração da interação, força iônica e pH (MEKA et al., 2017; SCHATZ et al., 2004; SIYAWAMWAYA et al., 2015).

Os polieletrólitos complexos são estudados e empregados em diversas áreas da ciência e indústria. Raj e colaboradores (2018) destacaram algumas importantes aplicações dos PECs que incluem entrega/controle de fármacos, hidrogéis, biosensores, curativos para feridas, material para nanofiltração, aditivos para processamento de papel, floculantes, propriedades anti-incrustante e revestimentos (RAJ; KUMAR SHARMA; MALVIYA, 2018; SUI, 2004).

### ***3.3.2 Polieletrólitos em multicamadas***

PEs e PECs têm sido frequentemente explorados no desenvolvimento de filmes finos de polieletrólitos em multicamadas (PEM). Esta técnica de automontagem pode ser explicada através da modificação de superfície baseada na adsorção alternada de polieletrólitos de cargas opostas (ABU-THABIT; HAMDY, 2016) sob um substrato, conforme representado na Figura 6. Neste cenário, os PECs são formados quando a camada de um PE é depositada sobre o outro polieletrólito com carga oposta (SAQIB; ALJUNDI, 2016). Uma vez que as cadeias de polieletrólitos aderem à superfície, elas permanecem adsorvidas, portanto, consideradas quase-irreversíveis, a menos que seja alterado o pH ou aumentada a força iônica do meio.

Figura 6. Representação da formação e crescimentos de PEM.



Fonte: Adaptado de (IZUMRUDOV; MUSSABAYEVA; MURZAGULOVA, 2018).

As propriedades do filme final dependem tanto da composição química e concentração dos polieletrólitos quanto de condições externas do meio durante a deposição das camadas. Comumente, os principais parâmetros variados durante a aquisição das camadas são: pH, força iônica, número de camadas, ordem de posição das camadas e modificações pós-montagem (DETZEL; LARKIN; RAJAGOPALAN, 2011).

A formação e crescimento das multicamadas de polieletrólitos são regidos por meio do balanço das interações entre as partes envolvidas, a saber: PE-PE, PE-solvente e PE-superfície (VISAKH, 2014). Essas diferentes interações geram, na multicamada, regiões com características distintas.

Singh e colaboradores (2012), ao estudarem a estrutura de diferentes regiões das multicamadas, utilizando PEI (polietilenoimina) e PSS (poliestirenosulfonato), concluíram que a região que faz a interface com o substrato não é homogênea devido às interações entre superfície-PE. Enquanto, à medida que as camadas são depositadas, a região, se torna mais homogênea (SINGH et al., 2012).

A espessura dos filmes também pode variar de acordo com o pH da solução dos polieletrólitos utilizados na automontagem quando os mesmos são fracos (GRIBOVA; AUZELY-VELTY; PICART, 2012). Dependendo do PE, um decréscimo no pH da solução pode resultar em um filme mais espesso ou mais fino. Este comportamento é explicado devido a densidade de carga e dependência com o estado de ionização do pH do meio (SAQIB; ALJUNDI, 2016). O aumento da concentração dos polieletrólitos (GUZMÁN et al., 2010), bem como do número de deposição de camadas (GHIORGHITA; BUCATARIU; DRAGAN, 2019; SINGH et al., 2012), geralmente, promove um acréscimo da espessura do filme.

Tan e colaboradores (2003), estudaram a influência da temperatura sob multicamadas PDADMAC/PSS. A pesquisa revelou que o aumento da temperatura de deposição das soluções de polycation ou polianions também favorece o aumento da espessura. Adicionalmente, comenta-se que o aumento individual da temperatura de apenas uma solução de imersão também é capaz de proporcionar aumento de espessura do filme, mesmo que em menor quantidade. O aquecimento do PDADMAC, apresentou maior impacto na espessura final do filme quando comparado ao aquecimento individual do PSS (TAN et al., 2003).

Segundo Porcel e colaboradores (2006), há dois tipos de regimes de crescimento para PEM. Um em que a espessura aumenta linearmente com o número de deposições e outro em que a espessura aumenta de forma exponencial. Dados de literatura reportam tanto comportamentos lineares (DOS SANTOS DE MACEDO et al., 2020) quanto exponenciais para filmes LbL (GHOSTINE; MARKARIAN; SCHLENOFF, 2013). Segundo Picart e colaboradores (2002), a definição do regime de crescimento das camadas está relacionado com a capacidade de pelo menos um dos PE que constituem o filme difundir para o interior do filme.

Ghostine, Markarian e Schlenoff (2013) e Porcel e colaboradores (2006) estudaram o mecanismo de crescimento das camadas envolvendo os sistemas PDADMAC/PSS e PLL/HA, respectivamente. Os estudos revelaram que o regime de crescimento exponencial é válido apenas para as primeiras camadas, após um determinado número de deposição, segue um crescimento de evolução linear (GHOSTINE; MARKARIAN; SCHLENOFF, 2013; PORCEL et al., 2006). Esta transição do regime exponencial para linear, segundo Porcel e colaboradores (2006), ocorre devido a uma reestruturação (densificação) da multicamada durante o depósito, que limita progressivamente a difusão de pelo menos um dos polieletrólitos que constituem a bicamada sobre parte do filme. E esta zona reestruturada cresce com o número de deposições movendo-se da parte mais próxima ao substrato à camada mais externa do filme, com isso, promovendo taxas de incrementos lineares.

A presença de sal também possui influência sob o regime de crescimento das camadas. Ghiorghita, Bucatariu e Dragon (2019) avaliaram a evolução da espessura para multicamadas de PDADMAC/PSS na presença de diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl). Em baixas concentrações, 0-0,25 M NaCl, os filmes exibiram um crescimento linear, enquanto para concentrações acima de 0,5 M foi observado crescimento exponencial das camadas. Este resultado reforça que o grau de interdifusão dos polieletrólitos no interior das multicamadas afeta o regime de crescimento das mesmas. Em outras palavras, sistemas com alta força iônica,



geram um aumento da mobilidade dos polieletrólitos, aumentando, conseqüentemente, a difusão entre as camadas do filme. Esse aumento da difusão gera um filme mais espesso e homogêneo. Ao passo que, sistemas com baixa força iônica, possuem baixo grau de interdifusão entre camadas, resultando em filmes com arquitetura idealmente estratificada (GHIORGHITA; BUCATARIU; DRAGAN, 2019).

O crescente interesse pela concepção de PEM se dá principalmente pelas possibilidades de variação das propriedades físico-químicas do filme obtido (BOURA et al., 2003), dessa forma, acarretando em ampla utilidade. Filmes nanométricos de PEM vêm sido empregados em aplicações biomédicas, biosensores, biomimetismo e engenharia (BOUDOU et al., 2010).

Por fim, esses filmes são obtidos através da deposição camada por camada, intitulado *layer-by-layer*.

### **3.4 Layer-by-layer (LbL)**

A versátil técnica LbL tem despertado a atenção de muitos pesquisadores (LENGERT et al., 2020). A mesma foi proposta inicialmente por Iler, em 1966 (ILER, 1966) e revisitada por Decker e Hong no início da década de 90 (DECHER; HONG, 1991).

A LbL é um processo cíclico de montagem de camadas no qual um material carregado eletrostaticamente é adsorvido em cima de um substrato previamente carregado eletrostaticamente, após lavado, uma espécie de carga oposta é adsorvida em cima da camada anterior, configurando uma bicamada. Usualmente, a espessura é dada na ordem de nanômetros (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015). Por este motivo, a utilização desta técnica permite o controle da espessura dos filmes de multicamadas em escala nanométrica (IZUMRUDOV; MUSSABAYEVA; MURZAGULOVA, 2018).

Em outras palavras, a LbL baseia-se na deposição intercalada de polycátions e poliânions em uma superfície carregada eletrostaticamente, com o propósito de obter PEM com diferentes composições e arquiteturas, o que acarreta em diferentes propriedades finais dos filmes (DECHER; SCHLENOFF, 2003; MAZA et al., 2015). Para certas aplicações, o substrato pode ser removido, restando apenas as multicamadas, como é o caso das membranas (OTT et al., 2010).

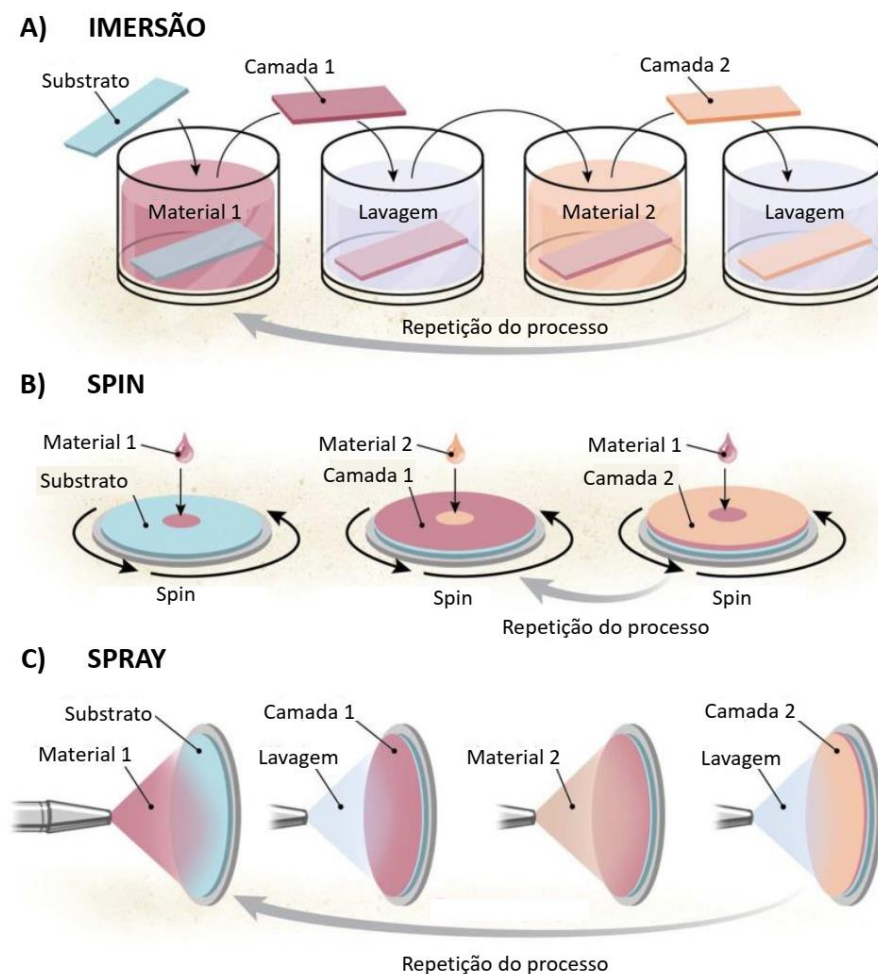
As interações eletrostáticas são as principais responsáveis pela formação dos filmes envolvendo multicamadas. No entanto, interações moleculares tais como ligações covalente e

ligação de hidrogênio também influenciam na montagem LbL (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

Simplicidade, versatilidade e controle nanométrico das camadas são os principais fatores que impulsionam o crescimento da técnica. O crescente interesse da ciência e indústria pela técnica de deposição alternada de camadas faz com que variados métodos sejam criados visando a melhoria do processo (tempo, repetibilidade e reprodutibilidade) ou de características do produto (uniformidade, porosidade e rugosidade das camadas). *Dip coating*, centrifugação, imobilização, fiação, pulverização, atomização, eletrodeposição, eletrocoplamento, filtração e fluidos (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015) são alguns desses métodos.

Apesar de haver variações de métodos derivados da técnica LbL, há três principais categorias metodológicas de deposição LbL, a saber: (a) imersão; (b) *spin*; (c) *spray*, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Desenho esquemático das 3 principais categorias de montagem LbL (a) imersão; (b) *spin*; (c) *spray*.



Fonte: Adaptado de (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

Técnicas imersivas de montagem produzem filmes mais homogêneos em comparação com técnicas não envolvendo LbL. Os métodos envolvendo imersão (Fig. 7-a) são os mais empregados quando comparados com as outras categorias devido à sua versatilidade. O tempo ideal sugerido, para imersões utilizando polímeros, é de aproximadamente 15 min (DECHER; HONG; SCHMITT, 1992). Fatores negativos desta técnica compreendem a longa duração de deposição por camada (imersão, lavagem e secagem), contaminação da solução; além de requerer e conseqüentemente desperdiçar mais material que outras técnicas. Neste contexto, tem-se trabalhado para diminuir o tempo gasto na deposição das camadas através de um sistema automatizado com menos intervenções humanas (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

O método de produção LbL por *spin* utiliza substratos rotativos para deposição das camadas e remoção dos materiais fracamente adsorvidos. Normalmente, produz multicamadas mais finas, menos rugosas, organizadas e estratificadas que as obtidas por imersão. Além disso, o processo é muito mais rápido. O aumento da velocidade de rotação desfavorece o aumento da espessura (CHIARELLI et al., 2001). Os equipamentos utilizados para este fim (Fig. 7-b) são facilmente encontrados tanto em laboratórios de pesquisa quanto em ambientes industriais. Apesar das vantagens como a velocidade, a técnica se mostra desafiadora ao trabalhar com superfícies não planas ou mesmo de alta rugosidade, principalmente devido às forças cisalhantes envolvidas com o processo de crescimento (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

Uma observação a ser feita em relação a aplicação do *spin* e que não é um problema para outras tecnologias de produção é que soluções poliméricas com alta força iônica e a baixas rotações podem produzir filmes mais espessos na região onde a solução foi gotejada quando comparadas às bordas (CHIARELLI et al., 2001).

A técnica de produção de multicamadas de filme por *spray* (Fig. 7-c) utiliza a pulverização por aerossol diretamente sobre o substrato. Os filmes resultantes normalmente são bem organizados e exibem camadas distintas. É um método rápido e fácil de cobertura para substratos grandes ou não planos. Ainda assim, a tecnologia de imersão é preferida para a cobertura de substratos tridimensionais complexos. É uma tecnologia altamente relevante para a indústria, já sendo amplamente empregada (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

A produção por *spray* é muito mais rápida do que a imersiva (IZQUIERDO et al., 2005). Também pode ser aplicado vácuo para acelerar o processo pela redução do intervalo entre o *spray* e lavagem. As propriedades do filme são dependentes da concentração em suspensão, taxa de fluxo do *spray*, duração do *spray*, posição do bico de *spray* com relação ao substrato, tempo de descanso e ocorrência ou não de lavagem do substrato. Uma vantagem desta técnica é a aplicabilidade de soluções 10-50 vezes menos concentradas que as aplicadas em imersão em substratos rotativos (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

Uma outra característica que impulsiona o emprego da técnica LbL refere-se à arbitrariedade na escolha do substrato em que a deposição controlada de material será realizada (ZHANG et al., 2016b). Esta flexibilização diz respeito não só ao material que compõe o substrato como também as dimensões do mesmo (BOUDOU et al., 2010). Para a confecção dos filmes LbL, foram reportados em literatura a utilização de diferentes substratos tais como placas de vidro revestidas com óxido de estanho e índio (ZHANG; SU; MAO, 2006; ZHANG et al., 2012), quartzo (HANSDA et al., 2016; LI et al., 2012; MA et al., 2006, 2019; ZHANG et al., 2016a, 2016b), wafer de silício (ELBERT; HERBERT; HUBBELL, 1999; HANSDA et al., 2016; ZHANG et al., 2016b) e vidro (HANSDA et al., 2016).

A técnica LbL requer o uso de um substrato pré-carregado eletrostaticamente. É crucial observar que, em geral, os artigos não fornecem informações detalhadas sobre a carga do substrato. Os autores se limitam a descrever a composição do substrato, o tratamento prévio (se houver) e a ordem de deposição. No entanto, é possível deduzir a carga superficial do substrato (positiva ou negativa) com base na primeira espécie depositada, que precisa ter uma carga oposta à carga do substrato.

É bem conhecido que a interação entre o substrato e as espécies catiônicas e aniônicas depositadas tem impacto nas propriedades do filme confeccionado pela técnica LbL. Zhang e colaboradores (2016a) reforçam essa preocupação, ao mencionar que as duas primeiras camadas de seu filme foram depositadas com um tempo três vezes maior do que as demais camadas. Os autores relataram que o procedimento adotado objetivou melhorar a aderência filme/substrato. Dito isso, conhecer a carga superficial do substrato é importante não apenas para planejar a ordem de deposição das camadas, mas também para comparar e consequentemente otimizar as propriedades das superfícies modificadas com a elucidação da magnitude dessa carga.

Ainda pouco difundida na área da ciência e tecnologia, uma técnica tem se destacado por sua notável contribuição frente ao estudo de modificação de superfícies. Essa técnica envolve o uso de um analisador eletrocinético para determinar o potencial zeta de sólidos macroscópicos. Neste contexto, o potencial zeta se refere à carga da superfície em uma interface sólido-líquido. Estudos recentes relataram o uso deste analisador eletrocinético na avaliação de crescimento de filmes de óxidos metálicos, revestimentos de folhas para embalagens e membranas de nanofiltração de polieletrólitos confeccionadas pela técnica LbL (SCHEEPERS et al., 2021; XIA et al., 2021; ZEMLJIČ et al., 2020).

Além da ampla variedade de substratos, as espécies escolhidas para o crescimento das camadas LbL também são bastante diversas, incluindo polieletrólitos, proteínas, lipídeos, enzimas, ácidos nucleicos, corantes e nanopartículas (ABU-THABIT; HAMDY, 2016; BOUDOU et al., 2010; GHIORGHITA; BUCATARIU; DRAGAN, 2019; LENGERT et al., 2020; MA et al., 2019, 2019; ZHANG; CHEN; ZHANG, 2007).

Segundo Silva (2010), os principais polieletrólitos utilizados na fabricação de filmes LbL estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais polieletrólitos empregados na confecção de filmes LbL.

<b>Nome</b>	<b>Categoria (baseado no tipo de carga)</b>
<b>PEI (poli(etileno imina))</b>	Policátion
<b>PAH (poli(cloreto de alilamina))</b>	Policátion
<b>PDADMAC (poli(cloreto de dimetildialilamônia))</b>	Policátion
<b>PVS (poli(ácido vinilsulfônico))</b>	Poliânion
<b>PSS (poli(estireno sulfonato de sódio))</b>	Poliânion
<b>PAA (poli(ácido acrílico))</b>	Poliânion

Fonte: Adaptado de (SILVA, 2010).

Estudos realizados no grupo de pesquisa (da autora) mostram resultados de confecção manual de filmes finos LbL empregando os polieletrólitos PDADMAC/PAA (CIPRIANO, 2019) e PDADMAC/alginato de sódio (DOS SANTOS DE MACEDO et al., 2020). Cipriano (2019) estudou o efeito do pH na complexação dos polieletrólitos de carga oposta, PDADMAC e PAA, em multicamadas através da técnica LbL enquanto Dos Santos de Macedo e colaboradores (2020) estudaram o efeito do pH na coacervação do complexo e na formação de multicamadas LbL de alginato de sódio e PDADMAC.

Embora o grupo tenha se concentrado exclusivamente em PEM, a literatura científica descreve a produção de filmes LbL formados por nanopartículas e polieletrólitos para diferentes aplicações. Li e colaboradores (2012) estudaram a decomposição de bactérias sob irradiação UV através de filmes nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>/lignossulfonatos. Zhang e colaboradores (2012) avaliaram a detecção de dopamina com filme fino LbL utilizando nanocéria revestida com ácido poliacrílico e PDADMAC. Zhang e colaboradores (2016b) investigaram o potencial de filmes LbL PSS/PDADMAC-CeO<sub>2</sub> atuarem como um anti-UV transparente e revestimento de proteção contra arranhões.

### **3.5 Leite e peróxido de hidrogênio**

O leite contém nutrientes essenciais, como carboidratos, proteínas, lipídios, minerais e vitaminas, sendo assim, este líquido é um meio propício para a rápida proliferação de microorganismos nocivos à saúde (COSTA et al., 2020; SAHA et al., 2002). Devido a esta rápida multiplicação de microrganismos, tem se relatado ocorrências de adulterações de leite empregando substâncias preservativas tais como o peróxido de hidrogênio.

A adulteração com substâncias conservantes como o peróxido de hidrogênio ao leite ocorre com o objetivo de inibir ou retardar o aparecimento de microrganismos no leite (DE SOUZA et al., 2014), assim prolongando a vida útil do líquido (COSTA et al., 2020). No Brasil, a adição de peróxido de hidrogênio não é permitida conforme expresso pelo Art. 6 da INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 76, DE 26 DE NOVEMBRO DE 2018 (BRASIL, 2018).

Além da adição de peróxido de hidrogênio ao leite ser considerada fraude no Brasil, esse composto é prejudicial à saúde dos seres humanos (COSTA et al., 2020), podendo causar gastrite e complicações gastrointestinais (AZAD; AHMED, 2016).

Motivado por estes fatos, este estudo utilizou nanopartículas de óxido de cério revestidas, NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, juntamente com o polieletrólito PDADMAC, de carga oposta, para criar camadas e produzir um filme nanoestruturado afim de verificar a sua potencial aplicação como sistema de sensoriamento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

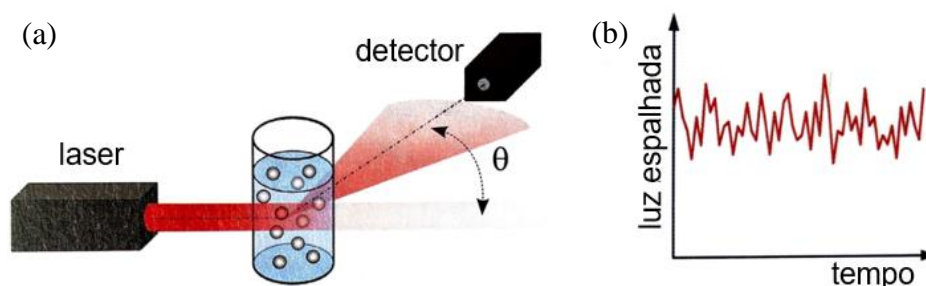
## 3.6 Técnicas de caracterização

### 3.6.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Espalhamento de luz dinâmico é uma técnica óptica empregada para caracterização de suspensões e emulsões (BELLMANN et al., 2019) cobrindo uma faixa de medição que se estende de 0,3 nm a 10  $\mu\text{m}$  em condições laboratoriais (ANTON PAAR, 2022; MALVERN PANALYTICAL, 2020).

No interior do equipamento, um laser emite um feixe de luz monocromático que é direcionado para a célula de amostra (cubeta), que contém a suspensão ou emulsão a ser analisada. Quando o feixe de luz incide as partículas da amostra, o mesmo espalha radiação (luz) por todas as direções e a intensidade em cada ângulo depende do tamanho de quem espalha. O detector é colocado em um ângulo específico em relação ao feixe de luz de modo que este possa medir as flutuações de sinal de luz espalhada, conforme demonstrado no esquema da Figura 8, em que é apresentado em a) o esquema de medição da técnica DLS e b) a intensidade de luz espalhada em função do tempo, ou seja, a flutuação de luz espalhada.

Figura 8. Esquemas representando a) a medição utilizando a técnica DLS e b) a flutuação de luz espalhada.



Fonte: Adaptado de (BELLMANN et al., 2019).

Os equipamentos mais comuns possuem as seguintes opções de ângulos de medição: 90° (como o Zetasizer Lab da Malvern Panalytical), 173° (como o Zetasizer Pro da Malvern Panalytical), 90° e 173° (como o Zetasizer Ultra da Malvern Panalytical), 175° (como o Litesizer 100 da Anton Paar) e 15°, 90° e 175° (como o Litesizer 500 da Anton Paar) (ANTON PAAR, 2022; MALVERN PANALYTICAL, 2020). Adicionalmente, quando sistemas de goniômetros são incorporados a equipamentos de dispersão de luz, torna-se possível realizar medidas multiangulares. Um exemplo é o Brookhaven Instruments BI-200SM Goniometer System, que viabiliza a realização de medições de espalhamento de luz em uma ampla faixa

angular: de 8° a 155° (células de 25 mm) e de 15° a 155° (células de 12 mm) (BROOKHAVEN INSTRUMENTS, 2023).

A flutuação no sinal da intensidade de luz espalhada em função do tempo é causada devido ao movimento browniano das partículas. Partículas maiores causam flutuações mais lentas na intensidade da luz, enquanto as partículas menores causam flutuações mais rápidas. Essas flutuações são analisadas matematicamente para determinar a distribuição de tamanho das partículas na amostra (BELLMANN et al., 2019).

Informações sobre o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas são obtidos através da velocidade do movimento browniano que pode ser quantificada através da determinação do coeficiente de difusão translacional. Este, por sua vez, é calculado através do ajuste à função de auto correlação (flutuação de intensidade vs tempo) e, posteriormente, correlacionado com a equação de Stokes Einstein, Equação 3, para a determinação do diâmetro hidrodinâmico das partículas,  $D_H$  (BELLMANN et al., 2019).

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\eta$  é a viscosidade do solvente e  $D$  é o coeficiente de difusão translacional.

### **3.6.2 Potencial Zeta**

O potencial zeta descreve o comportamento de carga na interface sólido-líquido e pode ser determinado a partir de fenômenos eletrocinéticos tais como eletroforese, eletrosmose, potencial de fluxo, potencial de sedimentação e outros (LUXBACHER, 2014).

#### **3.6.2.1 Espalhamento eletroforético de luz (ELS)**

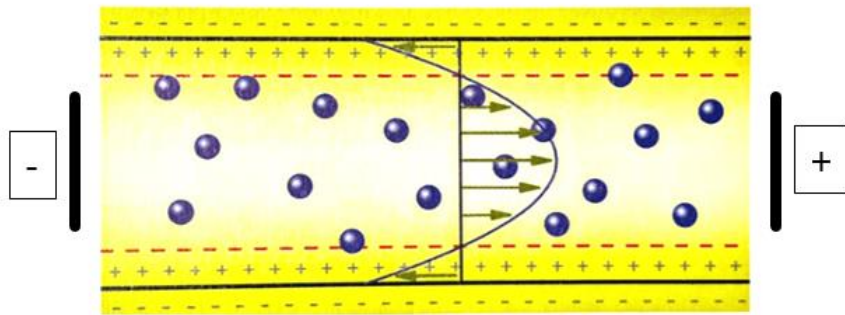
O potencial zeta pode ser medido por espalhamento eletroforético de luz (ELS). Esta técnica é empregada para medir o potencial zeta de dispersões coloidais de partículas (suspensões) ou líquidos (emulsões) e a partir do conhecimento deste parâmetro, é possível quantificar a estabilidade do sistema.

No interior do equipamento, uma amostra é colocada em uma célula (cubeta) que possui eletrodos em suas extremidades para gerar um campo elétrico. A aplicação deste campo elétrico



provoca um fluxo eletro-osmótico nas paredes da célula e também movimento eletroforético das partículas. Dessa forma, a seção transversal da célula adquire um perfil de fluxo, em que o fluxo eletro-osmótico próximo às paredes é equilibrado por um fluxo de volume oposto no centro do capilar, conforme demonstrando esquematicamente na Figura 9. Assim, as partículas são transportadas pelo fluxo convectivo, resultando na redução ou aumento do movimento eletroforético de acordo com a distância da parede capilar (BELLMANN et al., 2019).

Figura 9. Perfil de movimento das partículas em uma célula de medição eletroforética.



Fonte: Adaptado de (BELLMANN et al., 2019).

Em outras palavras, a medida consiste em aplicar um campo elétrico na amostra, o qual induz o movimento das partículas carregadas em direção a um dos eletrodos. A orientação escolhida pelas partículas é um indicador do sinal de sua carga. Além disso, a velocidade com que estas cargas se movimentam sob a influência do campo elétrico, determina a quantidade de carga que as mesmas possuem. Por fim, a determinação do potencial zeta,  $\zeta$ , é obtida através da aproximação de Smoluchowski, Equação 4, onde  $v$  é a velocidade de migração das partículas dispersas,  $E$  é campo elétrico do campo de força,  $\eta$  é a viscosidade,  $\epsilon_f$  é a permissividade do fluido de medição e  $\epsilon_0$  é a constante do campo elétrico (BELLMANN et al., 2019).

$$\zeta = \frac{v}{E} \times \frac{\eta}{\epsilon_f \epsilon_0} \quad \text{Equação (4)}$$

### 3.6.2.2 Potencial de fluxo

Esta técnica é adotada para análises de potenciais zeta na interface sólido/líquido de superfícies sólidas macroscópicas envolvendo a aplicação de uma solução aquosa que flui sobre uma amostra sólida por pressão hidráulica. Essa aplicação gera uma resposta elétrica que pode ser detectada como potencial de fluxo ou corrente de fluxo (LUXBACHER, 2014).

A corrente de fluxo,  $I_{fluxo}$ , se relaciona com o potencial zeta,  $\zeta$ , através da equação de Helmholtz-Smoluchowski, Equação 5, onde,  $p$  é pressão,  $\eta$  é viscosidade,  $\varepsilon \times \varepsilon_0$  é o coeficiente dielétrico da solução eletrolítica. A razão  $\frac{L}{A}$  refere-se a constante da célula do canal de fluxo, onde  $L$  é o comprimento do canal retangular formado entre duas superfícies planas e  $A$  é sua respectiva seção transversal (LUXBACHER, 2014).

$$\zeta = \frac{dI_{fluxo}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A} \quad \text{Equação (5)}$$

E em termos de potencial de fluxo, utiliza-se a relação da lei de Ohm,  $U_{fluxo} = I_{fluxo} \times R$ , onde  $R$  é a resistência elétrica no interior do canal de fluxo, conforme demonstrado na Equação 6 (LUXBACHER, 2014).

$$\zeta = \frac{dU_{fluxo}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad \text{Equação (6)}$$

É importante comentar que a equação de Helmholtz-Smoluchowski é usada para determinar o potencial zeta das amostras planas, onde a geometria do canal de fluxo é conhecida. Para formas irregulares, o potencial zeta é determinado através de aproximações da equação de Helmholtz-Smoluchowski (LUXBACHER, 2014).

### **3.6.3 Microscopia de Força Atômica**

A técnica consiste na geração de imagens através da medição de forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha posicionada na ponta de uma haste denominada de cantiléver. Por meio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x, y e z, a agulha varre a amostra com precisão de décimo de Angstrom (HERRMANN et al., 1997).

Um sistema ótico com feixe a laser e um fotodetector determinam a deflexão do cantiléver devido à topografia da amostra, e os dados obtidos são usados para reconstruir a imagem da superfície varrida através de software (HERRMANN et al., 1997).

### 3.6.4 UV/Visível

Quando uma amostra é exposta a uma fonte externa de radiação eletromagnética, a mesma pode interagir com a amostra de diferentes maneiras, isto é, parte da radiação incidente pode ser espalhada ou refletida pela amostra. Além disso, algumas das espécies presentes na amostra podem absorver parte da radiação incidente, o que as leva a um estado excitado (maior energia) (SKOOG et al., 2015).

A lei de Beer-Lambert, Equação 7, também chamada de lei de absorção, fornece uma relação quantitativa entre a atenuação da luz e a concentração das moléculas absorventes, bem como a distância percorrida pela luz através do meio. Segundo a lei de Beer, a absorbância,  $A$ , é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente,  $c$ , e ao caminho óptico,  $b$ , do meio absorvente. A constante de proporcionalidade,  $a$ , é conhecida como absortividade e a mesma deve ter unidades que cancelam as unidades de  $b$  e  $c$  visto que a absorbância é uma grandeza adimensional, ou seja, sem unidade (SKOOG et al., 2015).

$$A = abc \quad \text{Equação (7)}$$

Quando  $c$  é expresso em mols por litro e  $b$  em centímetros, a constante de proporcionalidade é nomeada de absortividade molar,  $\varepsilon$ , conforme exibido na Equação 8.

$$A = \varepsilon bc \quad \text{Equação (8)}$$

Resumidamente, no interior de um espectrofotômetro, uma amostra é posicionada no caminho óptico do feixe incidente. A luz UV/Visível a um dado comprimento de onda passa pela amostra e é direcionada para um detector. Este equipamento mede a intensidade de luz absorvida pela amostra através da relação da intensidade de luz antes e após a passagem pela amostra. Dessa maneira, espectros de absorção (gráfico da absorbância vs o comprimento de onda) são gerados de forma automática por estes equipamentos, possibilitando conhecer em quais comprimentos de onda há absorção de luz.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O polieletrólito aniônico poli (ácido acrílico) (PAA<sub>2k</sub>, Mw = 2.000 g mol<sup>-1</sup>, pó, massa molar do mero de 72,06 g.mol<sup>-1</sup>) e o polieletrólito catiônico poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC, Mw <100.000 g mol<sup>-1</sup>, 35% m/m em H<sub>2</sub>O, massa molar do mero de 161,67 g.mol<sup>-1</sup>) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e empregados sem quaisquer tratamentos prévios.

A dispersão de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> (NP-CeO<sub>2</sub>, Rhodia - Solvay, *Centre de Recherche d'Aubervilliers*, Aubervilliers, France) foi gentilmente doada por meio do colaborador externo, Dr. Jean François Berret. A síntese da nanocéria foi realizada por termohidrólise de uma solução ácida de nitrato de cério-IV, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, em alta temperatura, resultando em precipitação de óxido de cério em pH 1,4, conforme relatado por SEHGAL et al., 2005. Estas nanopartículas são estáveis em meio ácido, com valores de pH até 3. Entretanto, dentro da faixa de pH ~ 3,5-11, as mesmas precipitam (SEHGAL et al., 2005).

As dispersões e soluções de nanopartículas e polieletrólitos foram preparadas em água ultrapura (equipamento Gehaka, 0,05 μS cm<sup>-1</sup> de condutividade). Soluções contendo ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65%, Synth) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 27%, Synth) concentrados foram empregadas no ajuste de pH das soluções e dispersões dos polieletrólitos e nanopartículas para valores de pH 4, 7 ou 9. A correção de pH foi realizada para alterar o grau de dissociação do polímero PAA<sub>2k</sub>.

Soluções de hidróxido de potássio (KOH, lentilhas, 92%, Synth), 3-aminopropiltrimetóxisilano (APTES, 98%, Sigma-Aldrich), detergente neutro comercial (DINAMICATEC D-27, Dinâmica), hidróxido de sódio (NaOH, lentilhas, 97%, Dinâmica), ácido clorídrico (HCl, 37%, Dinâmica), cloreto de potássio (KCl, 99%, Cinética), álcool etílico absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 99,8%, Dinâmica) e peróxido de hidrogênio 30 volumes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Synth) foram aplicados em diferentes etapas da pesquisa, como descrito em detalhes na seção 4.2. As soluções foram preparadas em água ultrapura (fornecida através de equipamento Gehaka, apresentando 0,05 μS cm<sup>-1</sup> de condutividade). Além disso, alíquotas de leites de marcas comerciais também foram empregadas.

A confecção do filme nanoestruturado foi realizada sobre um substrato de vidro empregando lâminas de microscópio (modelo K5\_7101 da marca Olen).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Caracterização da dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>

A dispersão de nanopartículas de óxido de cério, NP-CeO<sub>2</sub>, foi caracterizada por meio de espalhamento dinâmico e eletroforético de luz (DLS e ELS), na qual foram avaliados o diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , nm), a distribuição de tamanho de partículas e índice de dispersão (PDI) por DLS e a carga de superfície através do parâmetro potencial zeta ( $\zeta$ , mV) obtido por ELS. As medidas foram realizadas em um analisador de tamanho de partículas (Anton Paar, Litesizer 500, Brasil) a 25°C, fornecido gentilmente pela empresa Anton Paar.

Para a obtenção da medida de espalhamento dinâmico de luz foram processadas até 6 (seis) corridas com ângulo de espalhamento de 175° empregando cubetas de poliestireno, no modo automático de seleção de ângulo. O tempo de equilíbrio para a realização das medidas foi de 30 s.

O potencial zeta foi determinado através da aproximação de Smoluchowski com processamento de 100 (cem) corridas em cubetas Ômega de policarbonato (N° 225288). Para ambas as medidas se empregou 20 µL da dispersão da NP-CeO<sub>2</sub>, 20,8% (m/v) em 1 mL de H<sub>2</sub>O pH 1,75.

### 4.2.2 Revestimento da nanopartícula CeO<sub>2</sub> para obtenção de CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)

O revestimento das nanopartículas de óxido de cério com poli(ácido acrílico) foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) seguindo a metodologia descrita por Sehgal e colaboradores (2005).

A dispersão concentrada de nanocéria (20,8 % m/v) foi diluída para a concentração de 0,2% (m/v) em água ultrapura com pH já ajustado e medido com auxílio de um pHmetro (modelo PG3000 da marca Gehaka) para o valor aproximado de 1,4. Posteriormente, a dispersão já diluída de nanocéria foi adicionada por gotejamento sob agitação (equipamento C-MAG HS 7 da marca IKA) sobre a solução de PAA<sub>2k</sub> de mesmo volume, pH e concentração.

Na sequência, a mistura ficou turva e sofreu uma precipitação macroscópica, formando um precipitado floculado. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 30

min. O precipitado foi separado da solução por centrifugação e redisperso, sob agitação, pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (27%, Synth) concentrado ao alcançar a faixa de pH 7-8. A dispersão da nanopartícula revestida seguiu em diálise por *overnight* para remoção do excesso de  $\text{PAA}_{2k}$  em membrana de diálise (33 mm de largura média plana, Sigma-Aldrich).

Por fim, obteve-se nanocéria revestida com poli (ácido acrílico) –  $\text{NP-CeO}_2\text{-PAA}_{2k}$  – de acordo com a metodologia apresentada por Sehgal e colaboradores (2005) com a concentração molar estimada de grupos ácidos (-COOH) de 14,9 mM de suspensão. Para a estimativa foi considerado que 1 mol de NP  $\text{CeO}_2$  comporta um valor de aproximadamente 40 cadeias de  $\text{PAA}_{2k}$  que ficam ao redor das nanopartículas. Dessas cadeias, aproximadamente 20 são livres para complexar com espécies de cargas opostas, o que significa 580 meros ou cargas para 1 mol de nanopartícula.

#### 4.2.3 Caracterização da dispersão de nanocéria revestida ( $\text{NP-CeO}_2\text{-PAA}_{2k}$ )

A dispersão de nanopartículas de óxido de cério revestida,  $\text{NP-CeO}_2\text{-PAA}_{2k}$ , foi caracterizada com as mesmas técnicas citadas anteriormente. Por meio de espalhamento dinâmico e eletroforético de luz (DLS e ELS), foram avaliados o diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , nm), a distribuição de tamanho de partículas e índice de dispersão (PDI) por DLS e a carga de superfície através do parâmetro potencial zeta ( $\zeta$ ) obtido por ELS. As medidas foram realizadas em um analisador de tamanho de partículas (Anton Paar, Litesizer 500, Brasil) a 25°C.

Para a obtenção das medidas de espalhamento dinâmico de luz foram processadas até 6 (seis) corridas com ângulo de espalhamento de 90° ou 175° a depender da amostra empregando cubetas de poliestireno. A determinação do ângulo de espalhamento foi dada através do modo automático de seleção de ângulo. O tempo de equilíbrio para a realização das medidas foi igual a 30 s.

A determinação do potencial zeta foi realizada através da aproximação de Smoluchowski com processamento de 100 (cem) corridas em cubetas Ômega de policarbonato.

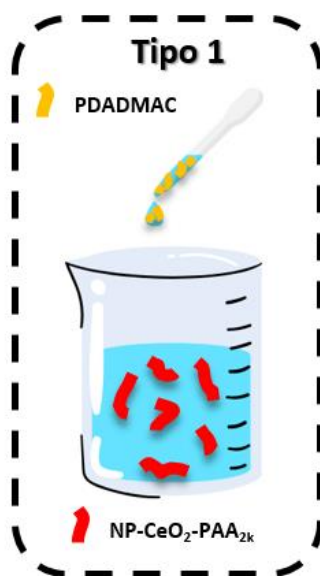
Para a nanocéria revestida com  $\text{PAA}_{2k}$  foram realizadas medidas em diferentes valores de pH sendo eles, 4, 7 e 9. O volume das amostras foi fixado em 1 mL de  $\text{NP-CeO}_2\text{-PAA}_{2k}$  a 10 mM tanto para a determinação do tamanho hidrodinâmico quanto do potencial zeta. Os resultados foram expressos em diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , nm) e potencial zeta ( $\zeta$ , mV).

#### 4.2.4 Estudo da associação entre NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> e PDADMAC empregando titulação para diferentes graus de ionização do PAA

Esse estudo foi realizado por meio de espalhamento dinâmico e eletroforético de luz no qual foram avaliados o diâmetro hidrodinâmico da partícula ( $D_H$ , nm), intensidade de espalhamento (Int. kcps) e potencial zeta ( $\zeta$ , mV). As medidas foram realizadas em um analisador de tamanho de partículas (Anton Paar, Litesizer 500, Brasil) a 25°C.

As amostras foram preparadas através de um protocolo de titulação previamente à leitura das misturas no equipamento supracitado. O protocolo de titulação adotado foi o Tipo 1 que correspondeu à adição de soluções contendo as cadeias poliméricas catiônicas de PDADMAC em uma dispersão coloidal contendo as nanopartículas aniônicas, NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, conforme demonstrado na Figura 10.

Figura 10. Esquema representativo da titulação para mistura Tipo 1.



Fonte: Autora (2023).

As concentrações empregadas nas titulações foram de 1 mM para NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> (titulado) e 10 mM para PDADMAC (titulante) considerando a concentração inicial da nanopartícula em função do número de grupos ácidos (-COOH) estimada em 14,9 mM de suspensão. Foram realizadas até 20 adições de alíquotas cujos volumes foram ajustados de modo a garantir razões de carga  $Z_{+/-}$  entre 0,1 e 1,8. Após cada adição, aguardou-se 30 s para

homogeneização sob agitação com o auxílio do agitador magnético (modelo C-MAG HS 7 da marca IKA) para a realização de ensaios de espalhamento dinâmico e eletroforético de luz.

A titulação foi realizada empregando soluções em valores de pH ajustados para 4, 7 e 9 com HNO<sub>3</sub> (65%, LS Chemicals) ou NH<sub>4</sub>OH (27%, Synth).

#### **4.2.5 Layer-by-layer**

##### **4.2.5.1 Corte e limpeza do substrato de vidro**

Lâminas de vidro (modelo K5-7105 da marca OLEN) com espessura de 1,00 mm foram cortadas manualmente em duas diferentes dimensões 3,5 x 2,5 mm<sup>2</sup> e 5,5 x 0,9 mm<sup>2</sup> para a determinação do potencial zeta de superfície ou medidas de absorção no UV/Visível, respectivamente.

Posterior ao corte, utilizou-se um banho ultrassônico (modelo SSBu da marca SolidSteel) de frequência de trabalho de 40 kHz para auxiliar o processo de limpeza das lâminas. As lâminas foram mantidas em béquer contendo detergente neutro comercial e água na proporção 1:10 (v/v) e procedeu-se a sonicação por 5 min. Na sequência, as lâminas foram adicionadas a um novo béquer contendo água ultrapura (equipamento Geheka, 0,05 µS cm<sup>-1</sup> de condutividade) e procedeu-se a sonicação por mais 5 min, sendo que esta etapa foi realizada por mais duas vezes. Por fim, as lâminas foram imersas em béquer contendo C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (99,8%, Dinâmica) e sonicadas por outros 5 min. No final do processo, foi realizada uma lavagem com água ultrapura e as lâminas foram secas sob fluxo de ar comprimido filtrado.

##### **4.2.5.2 Modificação de superfícies de lâminas de vidro**

A modificação das superfícies das lâminas de vidro foi promovida através de imersão das mesmas previamente limpas e secas em solução de KOH 1 M (lentilhas, 92%, Synth) por 20 min a 60°C seguida de lavagem com água ultrapura e secagem sob fluxo de ar comprimido filtrado.

Adicionalmente, foi feita uma outra modificação química utilizando APTES (98%, Aldrich). As lâminas limpas e secas foram imersas em solução de APTES (500 µL) em 50 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (99,8%, Dinâmica) em tempos de imersão de 10, 15 e 30 min a 50°C. Após a funcionalização, as lâminas foram secas sob fluxo de ar comprimido filtrado.



Para cada condição de modificação, isto é, imersão em KOH e modificação química com APTES por 10, 15 e 30 min, foram retiradas amostras em triplicatas e procedeu-se a caracterização por microscopia de força atômica (AFM) e potencial zeta de superfície.

#### **4.2.5.2.1. Análise eletrocinética para caracterização de superfície sólida do vidro**

O potencial zeta na interface sólido/líquido da amostra sólida macroscópica é derivado do potencial de fluxo. O potencial de fluxo foi obtido através do analisador eletrocinético para análise de superfície sólida (modelo SurPASS 3 da marca Anton Paar). Durante a medida, o potencial de fluxo foi caracterizado com a amostra fixa no porta-amostra exposta a um fluxo de solução de KCl 0,001 M. O pH da solução de KCl foi variado através da célula de titulação através do emprego de soluções de NaOH 0,05 M (lentilhas, 97%, Dinâmica) e HCl 0,05 M (37%, Dinâmica). Estes experimentos foram realizados em triplicata e a faixa de valores de pH estudada foi 3-9. Os dados foram expressos em potencial zeta (mV).

#### **4.2.5.2.2. Microscopia de força atômica**

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram coletadas com intuito de determinar o parâmetro de rugosidade média, Ra, tanto para as lâminas de vidro limpas e imersas em KOH (lentilhas, 92%, Synth) quanto para as lâminas modificadas com APTES (98%, Aldrich). As referidas imagens foram obtidas empregando o microscópio de força atômica Nanosurf, modelo FlexAFM V2 utilizando ponteira do tipo Tap190 Al-G. As varreduras foram realizadas ao ar e sob condições ambientais. O tamanho da área digitalizada foi de 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ , com velocidade de varredura de 0,7 s por linha.

O parâmetro Ra foi obtido através de ferramentas analíticas do software Gwyddion 2.58. Para isto, traçaram-se três linhas retas sobre as imagens digitalizadas de uma extremidade a outra, na posição de 5, 10 e 15  $\mu\text{m}$ . Para cada amostra, uma imagem foi avaliada.

#### **4.2.5.3 Confecção e caracterização de camadas obtidas pela técnica *layer-by-layer***

Dispersão da nanopartícula NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> e solução do polieletrólito catiônico (PDADMAC) foram preparadas com água ultrapura (Gehaka, 0,05  $\mu\text{S cm}^{-1}$  de condutividade)

para concentração de 10 mM e 20 mM, respectivamente. Os valores de pH das soluções de imersão foram ajustados para 9 com o auxílio de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (27%, Synth).

Espectros de absorção no UV/Visível foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe único (UV-M51, BEL PHOTONICS), empregando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. As medidas foram realizadas para a solução polimérica de PDADMAC na faixa de concentração 0,07-20 mM e para a dispersão da nanopartícula na concentração 0,033 mM. A região de comprimento de onda de 200 a 500 nm foi analisada e utilizou-se água ultrapura em pH 9, como branco (solvente), ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (27%, Synth).

Posteriormente, a técnica *layer-by-layer* foi empregada para a construção de camadas nanoestruturadas sobre substrato de lâminas de vidro previamente imerso em solução de KOH, limpas e secas. O sequenciamento das deposições das camadas ocorreu de forma ordenada respeitando a alternância de cargas entre as espécies PDADMAC, catiônica, e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, aniônica. Vale lembrar que a carga superficial do substrato depende do pH do meio, por este motivo, o sequenciamento somente foi definido após o conhecimento do parâmetro intitulado potencial zeta ( $\zeta$ ), que no contexto deste estudo foi obtido através do analisador eletrocinético para análise de potencial zeta da superfície sólida.

Já conhecida a carga superficial do substrato, a deposição das camadas foi realizada empregando um equipamento de imersão (modelo CDC 1000 da marca CCB Equipamentos), pelo qual foi controlada de forma automatizada os parâmetros de velocidade de entrada e saída do substrato na solução, sendo eles, 100 e 30 mm/min, respectivamente.

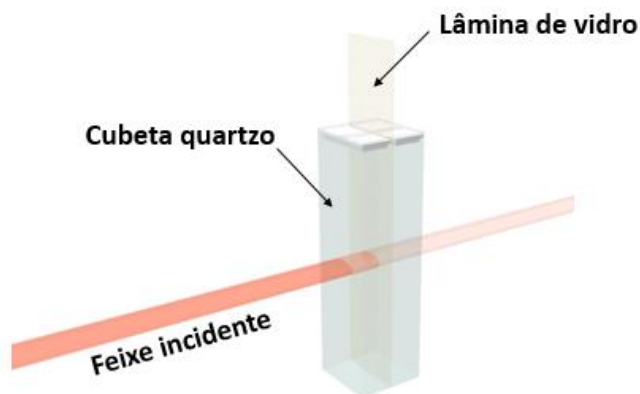
O procedimento de confecção das camadas baseou-se na imersão do substrato na solução de PDADMAC ou dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> com pH 9 por 10 min; seguida de lavagem por 30 s em água ultrapura com pH 9 e secagem sob fluxo de ar comprimido filtrado sobre ambas as superfícies do substrato. Esta sequência foi repetida até o alcance de 10 camadas, isto é, 5 bicamadas, se considerada apenas uma superfície lateral.

A avaliação do crescimento das camadas envolvendo as espécies PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> foi monitorada através de espectroscopia de absorção UV/Visível através de curvas obtidas por meio de um espectrofotômetro de feixe único (UV-M51, BEL PHOTONICS).

Para cada camada depositada, a lâmina de vidro foi posicionada no interior da cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm perpendicularmente ao feixe de luz incidente. Adicionalmente, de modo a garantir a mesma posição da lâmina em todas as medidas, foi

realizado um corte na tampa da cubeta, seguido de desbaste para redução das dimensões visando à adequação da lâmina entre as duas porções da tampa bipartida. A Figura 11 ilustra o esquema representativo de medida empregando UV/Visível.

Figura 11. Esquema representativo de medida de UV/Visível.



Fonte: Autora, 2023.

Para o estabelecimento do branco utilizou-se a lâmina de vidro (que posteriormente foi empregada na deposição das camadas) posicionada no interior da cubeta de quartzo de 10 mm, conforme já demonstrado na Figura 11. Adiante, obteve-se um conjunto de espectros para cada uma das camadas depositadas, totalizando 10 camadas. A região espectral compreendeu-se entre 200 a 700 nm e todas as medições foram realizadas imediatamente após a etapa de secagem das lâminas.

Finalmente, é importante enfatizar que neste trabalho o valor de absorbância obtido corresponde a soma das duas faces da lâmina de vidro visto que a deposição das camadas ocorreu para ambas as faces da lâmina, conforme metodologia exposta por Li e colaboradores (LI et al., 2012).

#### 4.2.5.4 Determinação da energia de *band gap* da nanopartícula

As energias de *band gap* foram estimadas através do método Kubelka-Munk (K-M) por meio da extrapolação do gráfico *Tauc Plot*,  $(F(R) \times E)^{1/p}$  versus  $E$ , energia do fóton (eV) (LANDI et al., 2022).

Para o modelo K-M, Equação 9,  $R$  é a reflectância, que é dada pela razão da intensidade da luz incidente e refletida, e pode ser obtida através da transmitância,  $T$ , do material conforme

demonstrado na Equação 10. Neste estudo,  $T$  foi obtida através da relação com a absorbância expressa na Equação 11. Os valores  $K$  e  $S$  se referem ao coeficiente de absorção e espalhamento do material, respectivamente (LANDI et al., 2022) e foram obtidos através das relações matemáticas apresentadas na Equação 9. E por fim, o termo  $F(R)$  é a função Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação (9)}$$

$$R = 1 - T = 1 - 10^{-A} \quad \text{Equação (10)}$$

$$A = -\log T \quad \text{Equação (11)}$$

Para determinar a energia de *band gap* do material, através do emprego da extrapolação *Tauc Plot* com a função K-M, deve-se considerar a igualdade presente na Equação 12. É importante destacar que  $K$  e  $S$  têm unidades de comprimento inverso, portanto,  $F(R)$  é adimensional. Dessa forma, se faz necessário, multiplicar o  $F(R)$  pela energia  $E$ , para obter-se unidades de energia, conforme demonstrado pela Equação 12, onde,  $E$  é a energia do fóton,  $E_{gap}$  é a energia de *band gap*,  $A$  é uma constante e  $p$  é uma propriedade intrínseca do material que depende da estrutura de banda e pode variar de acordo com as transições que ocorrem na banda proibida (LANDI et al., 2022). Segundo Landi e colaboradores (2022), para transições diretas,  $p$  é igual a  $\frac{1}{2}$ , enquanto que para transições indiretas,  $p$  é igual a 2 (LANDI et al., 2022).

$$(F(R) \times E)^{1/p} = A(E - E_{gap}) \quad \text{Equação (12)}$$

À respeito da construção dos eixos, tem-se que o eixo das abscissas foi convertido para energia do fóton (eV) por meio da Equação 13 que relaciona a energia de um fóton com seu comprimento de onda, onde  $h$ , é a constante de Planck,  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,  $c$ , é a velocidade da luz no vácuo,  $299.792.458 \text{ m s}^{-1}$ ,  $E$  é a energia em  $J$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda expresso em  $m$ . Adicionalmente inseriu-se o fator de conversão de Joule ( $J$ ) para Elétron-volt (eV).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação (13)}$$

Por outro lado, os valores do eixo das ordenadas foi obtido através da aplicação das Equações 9, 10, 11 e 12 derivados a partir dos dados de absorbância UV/Visível da dispersão aquosa de nanocéria revestida (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) e filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sup>5</sup>.

Por fim, a energia de *band gap* foi determinada através da extrapolação da reta na região de maior linearidade da curva quando  $(F(R) \times E)^{1/p} = 0$ . O *band gap* da nanocéria foi calculado para a transição direta e indireta. Na direta, *p* foi igual a 1/2, enquanto que *p* foi igual a 2 para transições indiretas (LANDI et al., 2022).

#### **4.2.6 Estudo da adição de peróxido de hidrogênio e/ou leite na dispersão de nanocéria (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) em pH 9 por UV/Visível**

Espectros de absorção no UV/Visível foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe único (UV-M51, BEL PHOTONICS), empregando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. As medidas foram realizadas na região de comprimento de onda de 200 a 700 nm. Utilizou-se água ultrapura em pH 9, como branco (solvente), ajustado com NH<sub>4</sub>OH (27%, Synth). As cubetas foram previamente limpas com solução aquosa de HCl (20% v/v) e as medidas foram realizadas 30 s após homogeneização.

A Tabela 2 apresenta a composição das amostras caracterizadas. Foram adicionados 3 mL de água (pH 9) a cubetas de quartzo e foi feita a adição de 10 µL de dispersão de NP (10 mM, pH 9), obtendo uma concentração final de 0,033 mM ou 33 µM e procedeu-se o registro do espectro de absorção para o experimento denominado 1 da Tabela 2. Adicionou-se 10 e 20 µL de peróxido de hidrogênio antes do registro do espectro para as amostras dos experimentos 2, e 3, respectivamente obtendo as concentrações de peróxido de 8,95 e 17,9 mM; 10 µL de leite comercial de duas marcas distintas (A e B) antes do registro do espectro para as amostras dos experimentos 4 e 5, sendo representado como diluição 1:300; 10 µL de leite e 20 µL de peróxido de hidrogênio antes da obtenção do espectro 6; 10 µL de dispersão de NP e 20 µL de peróxido de hidrogênio antes da obtenção do espectro 7; 10 µL de dispersão de NP e 10 µL de leite antes da obtenção do espectro 8 e 10 µL de dispersão de NP, 10 µL de leite e 20 µL de peróxido de hidrogênio antes da obtenção do espectro 9.

Tabela 2. Sistemas caracterizados via espectroscopia no UV/Visível, 3 mL H<sub>2</sub>O.

<b>Experimento</b>	<b>NP (CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Leite A</b>	<b>Leite B</b>
<b>1</b>	0,0495 mM			
<b>2</b>		8,95 mM (1:300)		
<b>3</b>		17,9 mM (2:300)		
<b>4</b>			1:300	
<b>5</b>				1:300
<b>6</b>		17,9 mM (2:300)	1:300	
<b>7</b>	0,0495 mM	17,9 mM (2:300)		
<b>8</b>	0,0495 mM		1:300	
<b>9</b>	0,0495 mM	17,9 mM (2:300)	1:300	

Nota: O pH da água foi ajustado para pH 9; a dispersão de NP foi diluída com água ultrapura corrigida para pH 9, após a diluição não houve aferição do pH em razão da pequena quantidade; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e leite A/B, ambos sem ajuste de pH.

O pH da água ultrapura ou da dispersão de nanocéria após a adição de leite ou peróxido de hidrogênio aos seus respectivos sistemas apresentados na Tabela 2 não foram corrigidos para a realização do experimento. Contudo, o pH das amostras dos referidos leites feitas em água pH 9 foram verificados na mesma concentração do experimento mostrado na Tabela 2 empregando pHmetro (modelo PG3000 da marca Gehaka) e observou-se que o pH dessas amostras não foi alterado pela adição de leite.

Os espectros de absorção obtidos para as amostras dos experimentos de 6 a 9 foram submetidos a um processo de normalização das curvas de UV/Visível. Esse procedimento consistiu em ajustar a intensidade da luz absorvida pela amostra para toda a faixa de comprimentos de onda, de modo que a área total sob a curva de absorção seja igual a 1, isto é, 100%. Isso foi feito para facilitar a visualização de mudanças na absorção dos espectros, possibilitando a comparação das diferentes amostras. Para tal, dividiu-se a intensidade da luz absorvida em cada comprimento de onda pelo valor máximo de absorção na curva.

#### ***4.2.7 Investigação da interação do filme LbL de 5 bicamadas de PDADMAC / NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> crescidos em pH 9 em contato com peróxido de hidrogênio***

A investigação da reação da nanopartícula presente no filme LbL (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> crescido em pH 9 em contato com peróxido de hidrogênio foi realizada.

A análise foi realizada através de espectros eletrônicos de absorção obtidos por meio de um espectrofotômetro de feixe único (UV-M51, BEL PHOTONICS), empregando a lâmina de vidro referente ao filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> posicionada no interior de uma

cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm perpendicularmente ao feixe de luz incidente, conforme demonstrado na Figura 11. As medidas foram realizadas com a adição de 3 mL H<sub>2</sub>O ultrapura ajustada para pH 9.

Utilizou-se a lâmina de vidro inserida no interior da cubeta de quartzo de 10 mm, conforme previamente estabelecido para o monitorar o crescimento das camadas LbL como branco. Por este motivo, se fez necessária a correção da linha base (branco) para o espectro UV/Visível do filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> posicionado no interior de a cubeta de quartzo imerso em solução de 3 mL H<sub>2</sub>O. Para realizar a correção, inicialmente foi obtido o espectro de 3mL de H<sub>2</sub>O na ausência do filme, bem como na presença do filme. Em seguida, esses espectros foram subtraídos (presença do filme – ausência do filme) para então diminuir o valor obtido para todos os espectros caracterizados via espectroscopia no UV/Visível.

A Tabela 3 apresenta o conjunto de espectrogramas obtidos para o filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> em contato com peróxido de hidrogênio.

Tabela 3. Sistemas caracterizados via espectroscopia no UV/Visível, filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub>, 3 mL H<sub>2</sub>O. Note que o espectro 10\* foi obtido para o filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> sem quaisquer adições.

<b>Espectro</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>10*</b>	
<b>11</b>	17,9 mM (2:300)

Os espectros de absorção obtidos para as amostras dos experimentos 10 e 11 foram submetidos a um processo de normalização das curvas de UV/Visível. Esse procedimento consistiu em ajustar a intensidade da luz absorvida pela amostra para toda a faixa de comprimentos de onda, de modo que a área total sob a curva de absorção seja igual a 1, isto é, 100%. Isso foi feito para facilitar a visualização de mudanças na absorção dos espectros, possibilitando a comparação das diferentes amostras. Para tal, dividiu-se a intensidade da luz absorvida em cada comprimento de onda pelo valor máximo de absorção na curva.

A região espectral estudada compreendeu-se entre 200 a 700 nm. Para todas as medições, seguiu-se o procedimento de retirar o filme, efetuar as adições líquidas requeridas, homogeneizar a solução com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e posicionar novamente o filme no interior da cubeta, respeitando a posição da lâmina determinada pela abertura entre as duas partes da tampa bipartida.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização da dispersão de nanopartícula com e sem revestimento (NP-CeO<sub>2</sub> e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)

Técnicas de espalhamento de luz dinâmico e de espalhamento eletroforético de luz foram empregadas para caracterizar as dispersões de nanopartículas NP-CeO<sub>2</sub> e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> afim de obter o diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ ), a distribuição de tamanho de partículas, índice de dispersão (PDI) e a carga de superfície, através do parâmetro de potencial zeta ( $\zeta$ ).

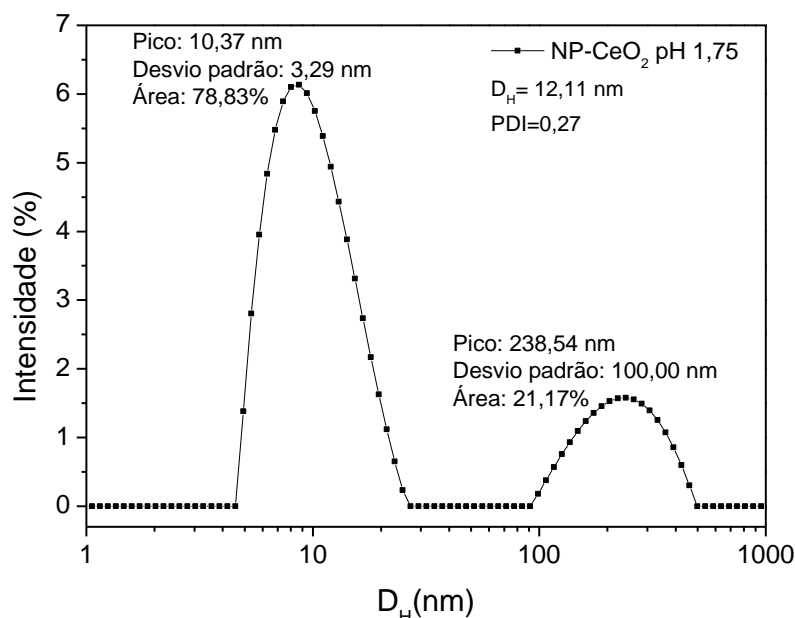
#### 5.1.1 Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula

Nesta seção serão apresentadas as curvas de distribuição do tamanho em função da intensidade de luz espalhada para nanopartículas empregando espalhamento de luz dinâmico (DLS) para a dispersão NP-CeO<sub>2</sub> a pH 1,75 (pH original da dispersão de céria) e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 4, 7 e 9. As Figuras 12-15 apresentam as curvas de distribuição do tamanho de nanopartículas para a dispersão NP-CeO<sub>2</sub> e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> em pH 4, 7 e 9, respectivamente. Nesse sentido, é importante destacar que embora as distribuições de  $D_H$  tenham sido apresentadas em escala logarítmica neste trabalho, a definição bem como a caracterização das modas (pico, desvio e  $D_H$ ) foi realizada de forma automática pelo software do analisador de partículas através de ajustes da função de correlação.

A Figura 12 exibe a curva de distribuição do tamanho de nanopartículas para a dispersão NP-CeO<sub>2</sub> em pH 1,75. É possível observar que a dispersão de NP-CeO<sub>2</sub> a pH 1,75 possui uma distribuição bimodal, isto é, possui duas modas diferentes (indícios que há uma mistura de duas populações). A primeira moda (área 78,83%) com pico em 10,37 nm e desvio padrão de 3,29 nm e a segunda moda com (área 21,17%) pico em 228,54 nm e desvio padrão de 100 nm. A dispersão conta com diâmetro hidrodinâmico médio no valor de 12,11 nm.



Figura 12. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO<sub>2</sub> pH 1,75 sugerindo distribuição bimodal.



As medidas de espalhamento indicaram que 78,83% das partículas medidas apresentaram diâmetros hidrodinâmicos entre 4,93 e 24,92 nm. Enquanto que os restantes 21,17% apresentaram diâmetros hidrodinâmicos entre 98,74 a 460,09 nm. Portanto, sugerindo a formação de agregados.

É importante comentar que apesar de o equipamento possuir uma ampla faixa de medição de 0,3 nm a 10  $\mu$ m (diâmetro de partícula), a técnica de DLS não é integralmente adequada para realizar medidas de estruturas agregadas de nanocoloides visto que utiliza um modelo padrão baseado na suposição de partículas isoladas, esféricas e homogêneas. Ainda assim, a referida técnica pode ser empregada na elucidação da presença ou ausência destas estruturas agregadas sendo capaz de estimar o tamanho das mesmas.

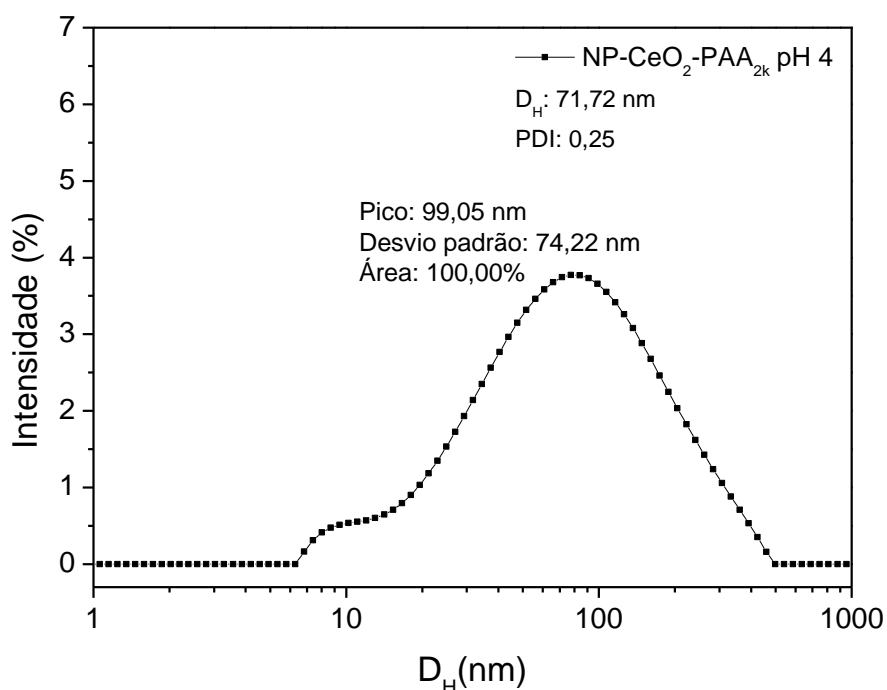
Resultados semelhantes foram verificados por Ju e colaboradores (2020) ao examinarem a estabilidade coloidal de nanopartículas de óxido de cério não revestidas e revestidas com PAA. Para a dispersão de NPs não revestidas, os autores encontraram uma distribuição monomodal via análise DLS, porém com uma larga faixa de partículas variando tamanho entre 50 e 450 nm. Condição esta que também sugere a formação de agregados de nanocérias segundo os autores. Adicionalmente, Chen e colaboradores (2013), apesar de também terem encontrado uma distribuição monomodal (DLS) para a dispersão de nanocérias sintetizadas com NaOH,

constatou presença de pequenos aglomerados em solução aquosa. Esta observação foi confirmada por imagens de SEM, nas quais identificaram-se nanopartículas com morfologia agregada de tamanho médio variando entre 100 a 300 nm.

Na sequência, as Figuras 13-15 exibem as curvas obtidas para as dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 4, 7 e 9, respectivamente.

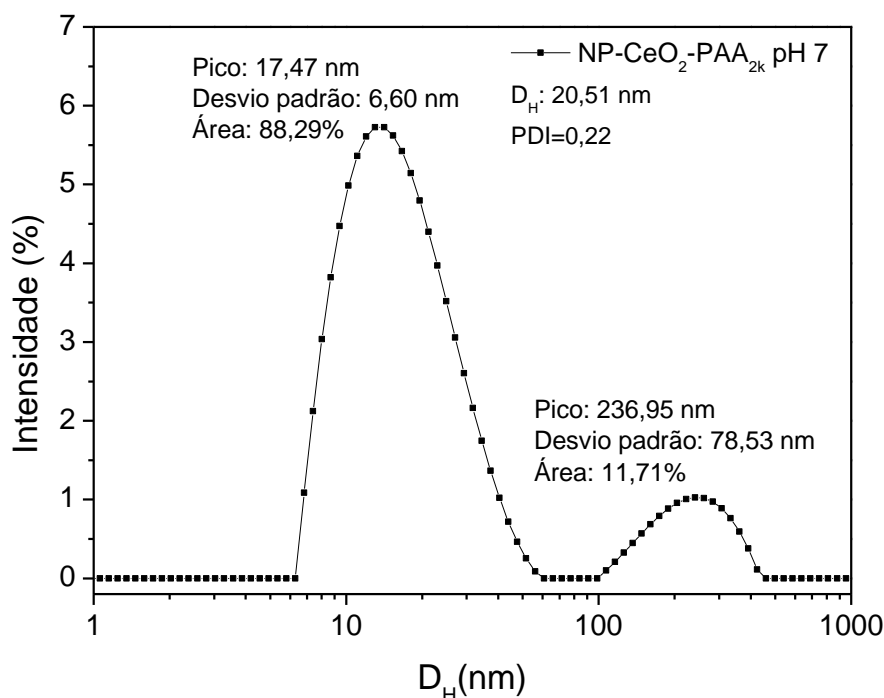
A Figura 13 apresenta a curva de distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para a dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> a pH 4. De acordo com medidas de DLS a suspensão possui diâmetro hidrodinâmico médio de 71,72 nm, distribuição monomodal com uma única moda (área 100%) em 99,05 nm com desvio padrão de 74,22 nm. A leitura correspondente aos diâmetros hidrodinâmicos indicou uma larga faixa de variação 6,82 - 460,09 nm indicando formação de agregados com predominância de tamanhos até 148,04 nm correspondendo a 80% da frequência relativa acumulada.

Figura 13. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 4 sugerindo distribuição monomodal.



Por outro lado, a Figura 14 demonstra que a dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 7 possui uma distribuição de tamanho de partícula bastante similar ao encontrado para a dispersão de nanocérias sem revestimento, NP-CeO<sub>2</sub>. Ambas as dispersões exibiram duas modas, sendo a primeira com picos em 10,37 e 17,47 nm e a segunda com picos em 238,54 e 236,95 nm, para NP-CeO<sub>2</sub> pH 1,75 e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 4, respectivamente.

Figura 14. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 7 sugerindo distribuição bimodal.



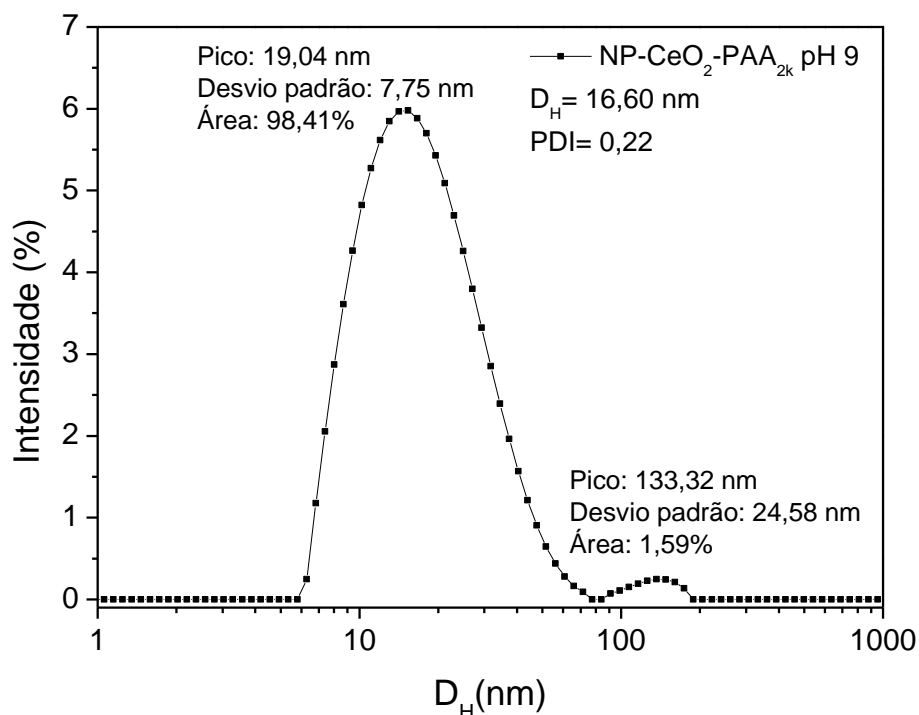
Na Figura 14, a referida distribuição de tamanhos apresentou diâmetros hidrodinâmicos na faixa de 6,82 - 424,29 nm. Portanto, as observações apontadas também sugerem formação de agregados, só que nesta ocasião, 80% das partículas apresentaram tamanhos de até 29,30 nm indicando que grande parte dos agregados foram redispersos na suspensão. Estas observações vão de encontro com a argumentação apresentada por Sehgal e colaboradores (2005) onde os autores observaram redispersão à medida que o pH da solução se torna mais alcalino, a partir de pH 6.

Além disso, os dados apontados por Ju e colaboradores (2020) estão em concordância com os resultados aqui apresentados. Os respectivos autores ao examinarem a estabilidade coloidal de nanocérias revestidas com PAA via DLS obtiveram uma distribuição bimodal de tamanho de partícula com perfil similar ao encontrado para NP-CeO<sub>2</sub> (sem revestimento) e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 7. Perfil este caracterizado por duas modas, sendo a primeira com pico estreito e a segunda com pico largo, coincidindo com o perfil de partículas aqui apresentado.

Por fim, a Figura 15 exibe a dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 9. Nota-se que a referida dispersão possui diâmetro hidrodinâmico médio de 16,60 nm com distribuição bimodal, sendo a primeira moda (área 98,41%) com pico em 19,04 nm e desvio padrão de 7,75

nm e a segunda moda (área 1,59%) com pico em 133,32 nm e desvio padrão de 24,58 nm. A faixa de diâmetros hidrodinâmicos lida foi de 6,82 – 174,08 nm indicando formação de agregados de dimensões consideravelmente reduzidas quando comparados aos outros sistemas de NPs demonstrados (NP-CeO<sub>2</sub> e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 4 e 7).

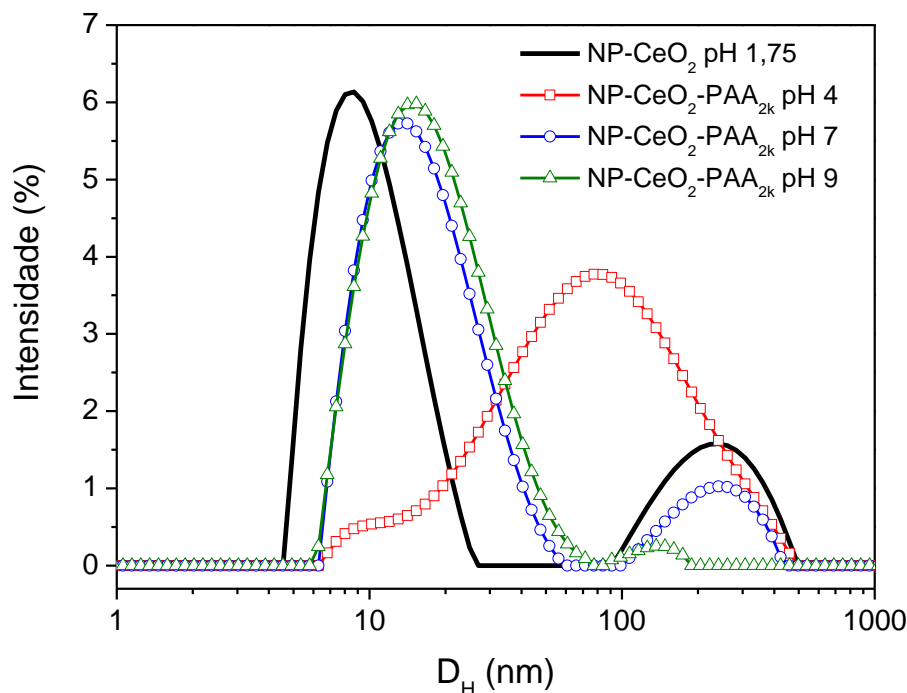
Figura 15. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 9 sugerindo distribuição bimodal.



Ainda sobre este aspecto, é importante destacar que 80% das partículas detectadas possuem diâmetro hidrodinâmico até 27,02 nm; 91% com até 34,45 nm e 98,41% (área da primeira moda) com até 71,42 nm. Tais condições indicam que uma porção ainda maior dos agregados existentes em pH 7 foram redispersos na suspensão de nanocéria ao alcançar faixas de pH mais básicas (pH 9). Nesse mesmo sentido, a tendência apresentada no presente estudo também foi evidenciada na discussão apresentada por Sehgal e colaboradores (2005) no qual, o diâmetro hidrodinâmico da dispersão de NPs de céria revestidas com PAA diminuiu a medida que o pH aumentava, na faixa de 6-10.

Por questões comparativas, a Figura 16 exhibe o compilado das curvas obtidas para os quatro sistemas acima mencionados.

Figura 16. Distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula para dispersões de NP-CeO<sub>2</sub> pH 1,75 e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustada para pH 4, 7 e 9.



Diante do exposto, foi possível notar que apenas o sistema NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 4 apresentou distribuição monomodal, apesar de ampla largura da distribuição. Enquanto que os demais, demonstraram possuir distribuição bimodal. Qualitativamente, o sistema que apresentou menor frequência acumulativa de agregados foi o NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 9, com um pico estreito de grande intensidade (98,41%) que corresponde as nanopartículas sem agregação e um pico um pouco mais largo, porém de menor intensidade (1,59%) que corresponde as nanopartículas agregadas.

As informações numéricas das análises de intensidade de pico estão dispostas na Tabela 4, afim de facilitar a comparação das mesmas.

Tabela 4. Dados numéricos das análises de intensidade de pico para dispersão de NP-CeO<sub>2</sub> pH 1,75 e dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustadas para pH 4, 7 e 9.

NP	Moda 01			Moda 02		
	Pico (nm)	Desvio Padrão (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Desvio Padrão (nm)	Área (%)
CeO <sub>2</sub> pH 1,75	10,37	3,29	78,83	238,54	100	21,17
CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> pH 4	99,05	74,22	100,00	- *		
CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> pH 7	17,47	6,6	88,29	236,95	78,53	11,71
CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> pH 9	19,04	7,75	98,41	133,32	24,58	1,59

\* Distribuição monomodal

Diante do que foi mencionado, os resultados apresentados evidenciam que as dispersões de nanopartículas sem ou com revestimento, sob a ótica da distribuição do tamanho das partículas, formaram agregados em solução aquosa com frequências e tamanhos diversos a depender do sistema de NP estudado. Observando os dados numéricos, foi validado que o sistema que apresentou menor frequência de agregados e ainda menor faixa de tamanho de partículas detectado foi o CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 9, e posteriormente o CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 7.

O melhor desempenho desses dois sistemas frente a não aglomeração das partículas pode ser explicado, primeiramente, devido a efetiva atuação do revestimento que foi capaz de modificar as interações entre as nanocérias (JU et al., 2020; SEHGAL et al., 2005). E esta adsorção, favorece a estabilidade coloidal devido a criação de uma barreira física contra a agregação das nanopartículas individuais através da repulsão eletrostática potencializada pelas cadeias poliméricas (HANAFY et al., 2019; JU et al., 2020; KARAKOTI et al., 2007; SEHGAL et al., 2005).

O fato do PAA ser um polieletrólito fraco, faz com que o número de cargas presentes na cadeia polimérica possua forte dependência com o pH do meio. Nesse sentido, em meios alcalinos é comum encontrar meros mais desprotonados, acarretando na repulsão entre os grupos carregados enquanto que para meios mais ácido, espera-se que a maioria dos meros estejam protonados – não ionizados – resultando em menores repulsões entre cadeias. Por último, segundo Vitorazi e colaboradores (2014) para valores de pH acima de 9, 100% dos meros encontram-se completamente desprotonados (VITORAZI et al., 2014). Fato este que comprova a melhor atuação da dispersão de CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 9 frente a formação de agregados.

### **5.1.2 Índice de polidispersão**

Outra maneira de se avaliar a homogeneidade do sistema é através do índice de polidispersão (PDI). Este índice é um parâmetro quantitativo capaz de caracterizar a largura da distribuição. A Tabela 5 exibe os valores encontrados para as dispersões estudadas.

Os valores de PDI obtidos para as dispersões avaliadas estão na faixa de 0,22 e 0,27. A dispersão de NP-CeO<sub>2</sub> (sem revestimento) apresentou o maior índice de polidispersão com valor 0,27 enquanto que as dispersões com nanocéria revestida em pH 7 e 9 apresentaram valores de 0,22. A dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> em pH 4 apresentou um índice intermediário quando comparado aos sistemas estudados com valor de 0,25.

Tabela 5. Índice de polidispersão para dispersão de NP-CeO<sub>2</sub> pH 1,75 e dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> ajustadas para pH 4, 7 e 9.

	pH	PDI
CeO <sub>2</sub>	1,75	0,27
	4	0,25
CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub>	7	0,22
	9	0,22

Resultados semelhantes foram verificados por Hanafy e colaboradores (2009). Os pesquisadores sintetizaram nanocéria (2-5 nm) revestida com etileno glicol e avaliaram o índice de dispersão das mesmas para diferentes meios fisiológicos (pH 7, 25°C), os quais relataram valores de PDI variando entre 0,17 e 0,28 e os classificaram como baixos índices de polidispersão (HANAFY et al., 2019).

Portanto, a análise das distribuições da intensidade pelo tamanho de partícula para os diferentes sistemas dispersos corrobora os valores de PDI obtidos, indicando que as dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 9 e 7 são os sistemas menos polidispersos quando comparados as dispersões de NP-CeO<sub>2</sub> e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> pH 4.

Adicionalmente, pode-se fazer um paralelo do PDI com a condição de agregação das partículas. É sabido que as nanopartículas de óxido de cério empregadas neste estudo são estabilizadas basicamente por repulsão eletrostática e estérica de PAA, sendo assim, uma diminuição de pH ou aumento da força iônica podem culminar na desestabilização da dispersão levando a formação de agregados (MORI et al., 2004) ou precipitados e coacervados.

Portanto, os dados apresentados sugerem que o efeito do pH pode ser percebido tanto em curvas de distribuição da intensidade pelo tamanho de partícula quanto, pelo índice de polidispersão. Entretanto, há outros parâmetros passíveis de medição, tal como potencial zeta, que ao ser analisado conjuntamente com os dados de DLS contribuem para a elucidação da condição no qual a dispersão coloidal se apresenta.

### 5.1.3 Diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta médios

A Tabela 6 exibe os dados de diâmetros hidrodinâmicos e potenciais zeta médio a 25 °C em função do pH para dispersões de nanopartículas sem ou com revestimento. As medidas médias de diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta obtidas para a dispersão de NP-CeO<sub>2</sub> (pH 1,75), CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> a pH 4, 7 e 9 foram iguais a (12,11 nm e +27,61 mV); (71,72 nm e -25,98 mV); (20,51 nm e -48,85 mV) e (16,60 nm e -55,39 mV), respectivamente.

Tabela 6. Dados de diâmetros hidrodinâmicos e potenciais zeta a 25 °C em função do pH para dispersões de nanopartículas com ou sem revestimento de PAA<sub>2k</sub>.

	pH	$D_H$ (nm)	$\zeta$ (mV)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	1,75	12,11	+27,61 ± 1,19
	4	71,72	-25,98 ± 1,14
<b>CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub></b>	7	20,51	-48,85 ± 2,37
	9	16,60	-55,39 ± 2,52

O diâmetro hidrodinâmico médio obtido para a dispersão de nanocéria sem revestimento a pH 1,75 foi igual a 12,11 nm, indicando concordância com o estudo de Sehgal e colaboradores (2005) que obtiveram diâmetro hidrodinâmico médio de 10 nm a pH 1,4 para as dispersões de nanocéria sem revestimento. Cabe ressaltar Sehgal e colaboradores (2005) e a presente pesquisa empregaram os nanosóis de céria sem revestimento do mesmo lote, e da Rhodia - Solvay, Centre de Recherche d'Aubervilliers, Aubervilliers, France.

Além disso, o tamanho da partícula encontrado possui concordância com a literatura. Gulicovski, Bračko e Milonjić (2014) compilaram uma série de dados de tamanho de partícula de nanopartículas de óxido de cério sintetizadas por diferentes técnicas as quais os tamanhos variaram entre 1,8 - 9,9 nm (GULICOVSKI; BRAČKO; MILONJIĆ, 2014). Diferenças na estrutura de superfície e, conseqüentemente em muitas propriedades das nanopartículas podem ser atribuídas às diferentes condições de formação as quais as mesmas foram submetidas (WAYCHUNAS; ZHANG, 2008).

Por conseguinte, a dispersão de nanocéria sem revestimento a pH 1,75 exibiu cargas superficiais positivas com valor de potencial zeta médio igual a +27,61 ± 1,19 mV. Foram reportados em literatura tantos valores negativos quanto positivos para cargas superficiais de nanopartículas de óxido de cério não revestidas, de acordo com o pH do meio. Chen e colaboradores (2013) obtiveram um valor de potencial zeta positivo por volta de +47 mV, para nanocéria sintetizada em solução básica e sem ajustes de pH para a realização da medida. A nanocéria estudada por Oriekhova e Stoll (2016) apresentou cargas positivas de superfície variando entre ~ +50 e +35 mV em meio ácido (pH 3-5), enquanto que em meio básico (pH 8-10,5), cargas negativas de aproximadamente -20 e -40 mV. Ju e colaboradores (2020) encontraram valores de potencial zeta negativos igual a -28 mV em solução aquosa com pH próximo ao neutro. Goharshadi, Samiee e Nancarrow (2011) avaliaram o potencial zeta de nanopartículas de óxido de cério dispersas em etileno glicol em diferentes pH, em meio



altamente ácido (pH entre 1 e 2) o valor alcançado atingiu  $\sim +40,0$  mV, já em meio básico com valor de pH igual a 10 foi obtido valor de potencial zeta igual a  $-59$  mV.

Dispersões de nanopartículas contendo valores de potencial zeta superiores a  $\pm 30$  mV são definidos como dispersões estáveis (DUTTA et al., 2016). Embora o valor de potencial zeta obtido para nanocéria sem revestimento a pH 1,75 tenha apresentado um valor menor que  $\pm 30$  mV, com um valor de  $+27,61 \pm 1,19$  mV, os resultados obtidos indicam que o diâmetro hidrodinâmico médio encontrado para a dispersão de nanocéria possui partículas majoritariamente pequenas com tamanho estimado de 12,11 nm. Além disso, é importante observar que o uso do mesmo lote de nanopartículas neste estudo remonta ao ano de 2005, quando foi publicado o primeiro artigo por Sehgal e colaboradores (2005). Portanto, a síntese destas nanopartículas ocorreu há vários anos e não é recente. Adicionalmente, comenta-se que não foram encontrados quaisquer traços de precipitação a pH 1,75, contudo foram observados agregados com diâmetros hidrodinâmicos entre 98,74 a 460,09 nm. É importante salientar que as medidas de potencial zeta são feitas em solução contendo KCl (CHUN; IL CHO; SONG, 2002). Nesses estudos a análise não foi realizada em solução de KCl, o que pode gerar uma alteração nos valores de potencial zeta em comparação com os dados da literatura.

Essas nanopartículas sem revestimento são estáveis em meio ácido, com valores de pH até 3, e na faixa de pH  $\sim 3,5-11$  as mesmas precipitam. Por este motivo, visando ampliar a faixa de estabilidade desses nanocoloides, foi empregado revestimento com PAA<sub>2k</sub>. Têm se relatado em literatura que a funcionalização de superfície vem entregando interessantes resultados frente a estabilidade coloidal da dispersão para uma faixa maior de pH (HANAFY et al., 2019), (JU et al., 2020), (ORIEKHOVA; STOLL, 2016), (SEHGAL et al., 2005) e (WU et al., 2021).

Na presente pesquisa, o efeito da funcionalização das superfícies de nanocérias revestidas com PAA<sub>2k</sub> a pH 4, 7 e 9 por meio de medidas de  $D_H$  e  $\zeta$  foi estudado. As nanopartículas revestidas, aumentaram o diâmetro hidrodinâmico para todos os valores de pH estudados, partindo de 12,11 nm para a nanocéria sem revestimento para 71,72 nm, 20,51 nm e 16,60 nm para nanocérias revestidas com PAA<sub>2k</sub> a pH 4, 7 e 9, respectivamente. Condição esperada em razão do revestimento de polímero que forma uma camada ao redor da partícula primária sem bloquear as propriedades de superfície da céria (JU et al., 2020). Resultados semelhantes foram encontrados para Zhang e colaboradores (2012) que comprovaram a formação da camada de PAA ao revestir nanopartículas de óxido de cério, demonstrando que a

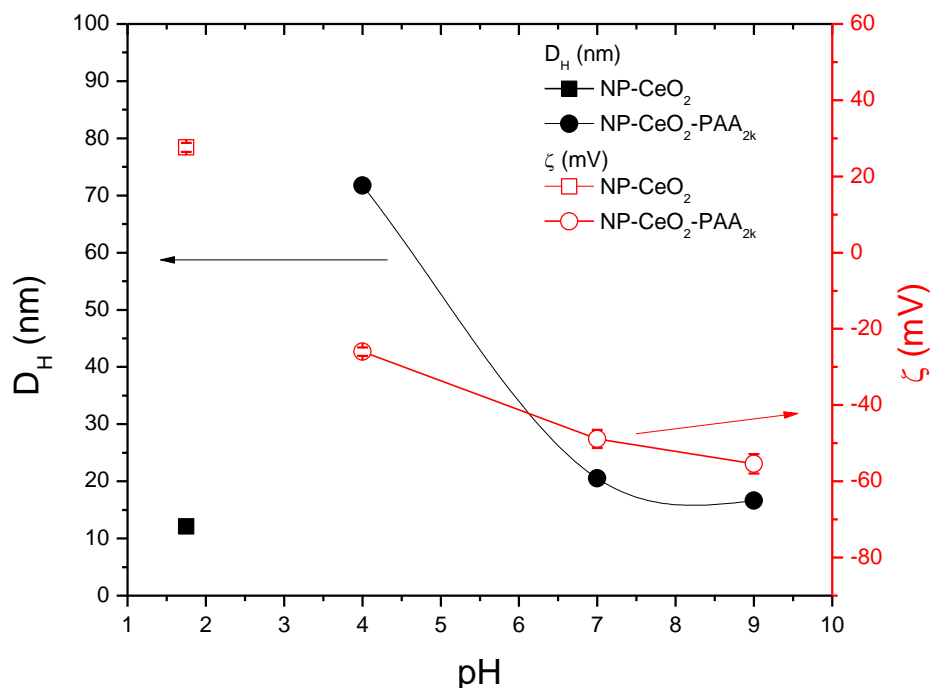
espessura do recobrimento polimérico aumentou à medida que uma quantidade crescente de PAA foi adicionada durante a síntese.

Em relação as medidas de potencial zeta, para as nanopartículas sem revestimento (dispersa em solução aquosa pH 1,75), o valor obtido, conforme já comentado, foi de +27,61 mV. Todavia, com a partícula revestida, o potencial zeta foi invertido para valores negativos iguais a -25,98, -48,85, -55,39 mV a pH 4, 7 e 9, respectivamente. A inversão de sinal do potencial zeta é mais um indicativo da efetividade do recobrimento. Nota-se também que para o sistema NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> (revestido) o menor valor de  $\zeta$  foi obtido para pH ácido e maior valor, por sua vez, foi alcançado em pH básico. Consequentemente, para o pH neutro o valor de potencial zeta foi intermediário entre pH 3 e 9.

Uma explicação da maior faixa de estabilidade para a nanopartícula revestida em relação com a sem revestimento é devido a absorção de macromoléculas na superfície das mesmas, que gera uma energia extra de repulsão entre as partículas resultante da combinação de forças eletrostáticas e estéricas (JU et al., 2020). Portanto, a soma das forças eletrostática e estérica explicam o motivo de a nanocéria revestida com PAA se apresentar mais estável com relação a nanocéria sem PAA<sub>2k</sub> no qual o único mecanismo para repelir as partículas é dado pela força eletrostática. As dispersões de nanopartículas revestidas apresentaram maior estabilidade em pH 9 devido ao fato de 100% dos meros neste meio estarem desprotonados, isto é, ionizados segundo Vitorazi e colaboradores (2014).

Na sequência, os parâmetros expostos na Tabela 6, estão representados na Figura 17.

Figura 17. Dados de diâmetros hidrodinâmicos e potenciais zeta a 25 °C em função do pH para dispersões de nanopartículas não revestidas e revestidas.



Os dados apresentados na Figura 17, para melhor visualização, mostram que para as dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, faixas de pH ácidas favorecem o aumento do diâmetro hidrodinâmico das partículas e possui uma tendência em alcançar magnitudes de potencial zeta menores, assim, desfavorecendo a estabilidade da dispersão coloidal. Por outro lado, faixas de pH mais alcalinas favorecem a estabilidade coloidal em razão de mais grupamentos de ácido carboxílico ficarem na forma de carboxilato. Os dados apresentados estão em concordância com o estudo realizado por Sehgal e colaboradores (2005) no qual os autores constataram que as dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> eram estáveis dentro da faixa de pH 6 – 10 e que sinais de agregação foram evidenciados em valores de pH menores que 6 (SEHGAL et al., 2005).

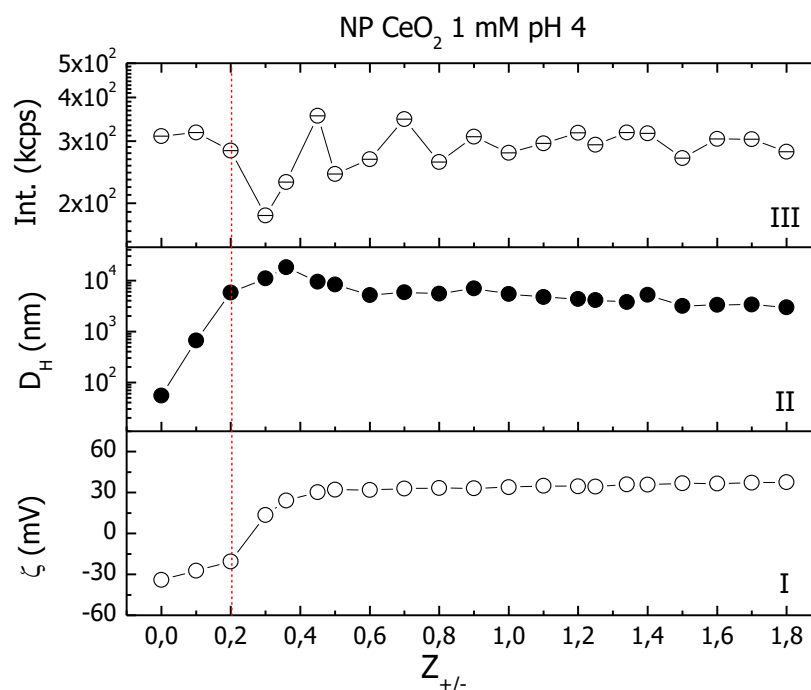
## 5.2 Estudo da associação entre NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> e PDADMAC empregando titulação para diferentes graus de ionização do PAA

As Figuras 18-20 mostram os resultados de intensidade de espalhamento de luz, diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta para adição do polieletrólito catiônico PDADMAC a 10 mM na dispersão aniônica de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> a 1 mM, para os experimentos de titulação realizados para os valores de pH 4, 7 e 9, cujos dados foram expressos em função de  $Z_{+/-} =$

$$\frac{PDADMAC}{CeO_2 - PAA_{2k}}$$

A Figura 18 apresenta a intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para as misturas de PDADMAC 10 mM em NP CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 1 mM, a pH 4 para valores de  $Z_{+/-} > 0$  ou dispersão de nanopartícula quando  $Z_{+/-} = 0$ .

Figura 18. Intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 1 mM, em pH 4. Na razão de carga crítica de 0,2 (linha vertical vermelha tracejada), ocorre a formação de coacervados ou precipitados (separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido).



Na Figura 18, em  $Z_{+/-} = 0$ , isto é, sem adição de alíquotas de polication, os valores de  $D_H$ ,  $\zeta$  e intensidade de espalhamento foram 54,96 nm, -34,07 mV e 310,22 kcps, respectivamente. Após a primeira adição do polication em  $Z_{+/-} = 0,1$ , foi observado ligeiro aumento na intensidade de luz espalhada, o diâmetro hidrodinâmico teve um incremento significativo alcançando 666 nm e o potencial zeta se tornou menos negativo, apresentando o valor de -27,24 mV. Os três parâmetros analisados indicam a formação de estruturas complexas de PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> se comparado com os dados da nanopartícula em solução em  $Z_{+/-} = 0$ , visto que o tamanho aumentou e o potencial zeta se tornou menos negativo.

A partir da razão de carga crítica de 0,2 com injeções adicionais de volumes de solução contendo a macromolécula de carga oposta, o diâmetro hidrodinâmico aumentou rapidamente atingindo valores micrométricos (em  $Z=0,2$ ; 5782 nm). Isso indica a formação de estruturas mais complexas e, além disso, o atingimento de valores micrométricos, sugere a formação da

fase coacervada ou de precipitados, isto é, separação de fase líquido-líquido ou líquido-sólido (VITORAZI et al., 2014). É importante destacar que deste ponto em diante, as medidas de espalhamento não são adequadas para avaliar os tamanhos das partículas formadas. Contudo o experimento foi realizado para verificar se haveria a solubilização dos precipitados ou coacervados formados. A dissolução das espécies não foi observada até razão de carga analisada, de  $Z_{+/-}=1,8$ .

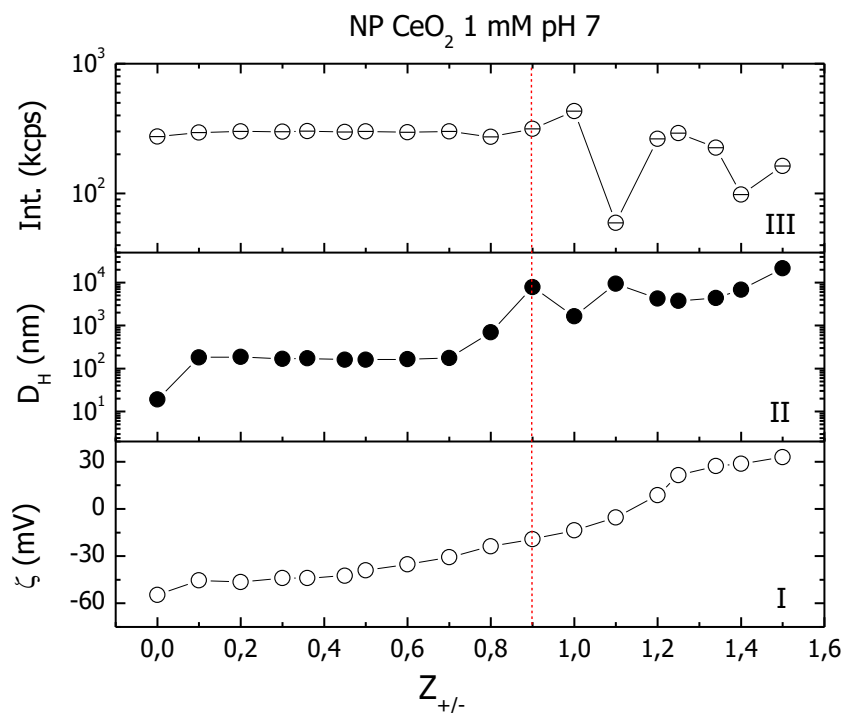
O ponto de coacervação ou precipitação foi assumido como o ponto de razão crítica do experimento de titulação (VITORAZI et al., 2014). Para o experimento feito em pH 4 o valor da razão crítica foi  $Z_{+/-}=0,2$ . Acima deste ponto notou-se uma expressiva diminuição de intensidade de luz espalhada sendo que esta observação foi associada com o fenômeno de sedimentação e/ou coalescência da fase coacervada ou precipitada, conforme sugerido por Vitorazi e colaboradores (2014). Resultados semelhantes foram encontrados para Giona e colaboradores (2023): diminuição de intensidade espalhada após a coacervação ou precipitação. Após  $Z=0,3$ , a intensidade espalhada aumenta progressivamente entre as razões de carga de 0,36 e 0,45. Posteriormente observa-se uma flutuação de amplitude progressivamente decrescente até que seja atingida a razão de carga de 1,8, no fim do ensaio. Estudos apontam que em protocolo de titulação, essa flutuação de intensidade é comum e está associada à formação de coacervados ou precipitados (GIONA; VITORAZI; LOH, 2023).

O raciocínio apontado vai de encontro com as medidas de potencial zeta em que adições progressivas de soluções contendo as cadeias catiônicas, torna o potencial zeta mais positivo, favorecendo o atingimento do ponto de carga zero (neutralidade). O ponto de inversão de carga ocorreu entre  $Z=0,2$  (-20,62 mV) e  $Z=0,3$  (+13,53 mV). Ao se afastar do ponto de neutralidade de carga, as estruturas complexas formadas apresentaram valores de potencial zeta variando entre +30,23 mV e +37,73 mV.

A Figura 19 apresenta a intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 1 mM a pH 7. Para  $Z=0$ , sem adição de polímero catiônico, os parâmetros medidos foram 18,96 nm, -54,65 mV e 273,73 kcps para diâmetro hidrodinâmico, potencial zeta e intensidade de espalhamento, respectivamente. Após a primeira adição do polímero catiônico ( $Z=0,1$ ), observou-se aumento ligeiro da intensidade de luz espalhada em aproximadamente 21 kcps, o diâmetro hidrodinâmico aumentou atingindo 181 nm e o potencial zeta se tornou menos negativo, -45,44 mV, sugerindo

a formação de estruturas complexas entre as cadeias catiônicas de PDADMAC e as nanopartículas negativamente carregadas de CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>.

Figura 19. Intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 1 mM, em pH 7. Na razão de carga crítica de 0,9 (linha vertical vermelha tracejada), ocorre a formação de coacervados ou precipitados (separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido).



Na sequência, com as injeções adicionais de cadeias poliméricas catiônicas se observou um platô ( $Z=0,1$  a  $0,6$ ) tanto para a intensidade espalhada com valor médio igual a  $299 \pm 2$  kcps quanto para o diâmetro hidrodinâmico com valor médio de  $171 \pm 10$  nm. Por outro lado, o potencial zeta mostrou um comportamento de aumento progressivo alcançando valores mais positivos, atingindo  $-35,22$  mV. Os dados sugerem a presença de complexos estáveis nesta região, com cargas superficiais negativas de  $-41 \pm 6$  mV.

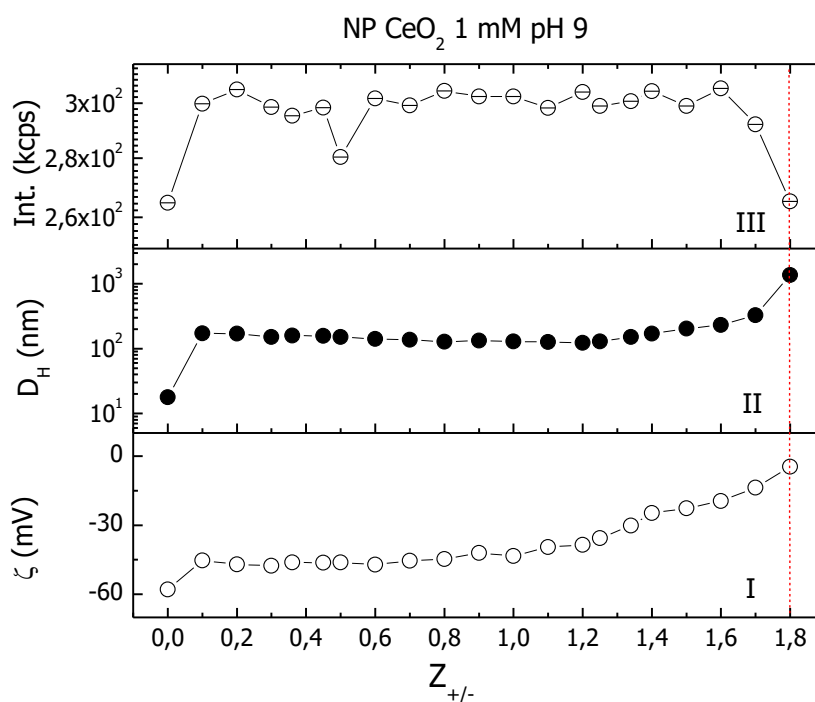
A formação da fase coacervada ou de precipitados se deu entre as razões de carga  $0,8$  e  $0,9$ . A razão crítica foi identificada em  $Z=0,9$ , ponto em que o diâmetro hidrodinâmico alcançou a escala micrométrica com valor igual a  $7.825,62$  nm. Entre as razões de carga  $0,8$  e  $1$ , observou-se incremento da intensidade espalhada, sugerindo a formação de novas estruturas complexas. Nesta continuidade, a intensidade espalhada diminuiu subitamente sugerindo a ocorrência de sedimentação e/ou coalescência da fase coacervada ou precipitada em que muito provavelmente, formou-se estruturas maiores. E nesta ocasião, estas estruturas de maiores

dimensões absorveram mais luz ou em consequência da sedimentação, se afastaram da trajetória do feixe luminoso incidente.

O potencial zeta inverteu as cargas entre as razões de carga de 1,1 e 1,2 com valores iguais a -5,55 mV e 8,63 mV, respectivamente. No sistema estudado, as estruturas complexas formadas atingiram regimes menos estáveis entre as razões de carga entre 0,8 e 1,25, com valores de potencial zeta variando entre -23,83 mV e +21,35 mV. Fato este que valida a argumentação acima apresentada.

Por fim, a Figura 20 apresenta a intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 1 mM, para o experimento feito em pH 9.

Figura 20. Intensidade de espalhamento de luz (I), diâmetro hidrodinâmico (II) e potencial zeta (III) para adição de PDADMAC 10 mM em NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 1 mM, em pH 9. Na razão de carga crítica de 1,8 (linha vertical vermelha tracejada), ocorre a formação de coacervados ou precipitados (separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido).



Preliminarmente, notou-se que os resultados obtidos para pH 9 muito se assemelharam com os obtidos para pH 7, a começar pelos valores obtidos em Z=0 que apresentaram 17,76 nm, -57,89 mV e 264,80 kcps para diâmetro hidrodinâmico, potencial zeta e intensidade de espalhamento, respectivamente. Neste caso, o tamanho das partículas é menor em razão de as mesmas estarem menos agregadas. Em contrapartida, após a primeira adição do polícatión

( $Z=0,1$ ), notou-se um significativo aumento da intensidade espalhada, aumento do diâmetro hidrodinâmico para 171 nm e o potencial zeta se tornou menos negativo, alcançando valores de -45,35 mV. Isto posto, assim como demonstrado para pH 4 e 7, em pH 9 também há formação de estruturas complexas de PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>.

Com injeções adicionais de solução de polímero catiônico, notou-se a presença de um platô ( $Z=0,1$  a 1,34) com diâmetro hidrodinâmico médio de  $144 \pm 16$  nm. O potencial zeta, por sua vez, apresentou um platô entre as razões de carga de 0,1 e 1, com valores médios iguais a  $-46 \pm 2$  mV, sugerindo a ampliação da região de complexos estáveis.

Continuadas as adições, para  $Z > 1,34$ , o diâmetro hidrodinâmico da suspensão apresentou tendência progressiva de aumento até o ponto de razão de carga crítica, em 1,8. Posição em que o diâmetro hidrodinâmico atingiu valores micrométricos de 1369,96 nm.

Para o mesmo dado intervalo, isto é,  $Z > 1,34$ , os valores de potencial zeta variaram entre -24,77 e -4,66 mV. Para este sistema em específico, a pH 9, dentro do intervalo avaliado não foi observada a inversão de carga do potencial zeta. Porém, os resultados indicam que a inversão da carga estava próxima a uma razão de carga de 1,8, visto que o potencial estava em -4,66 mV, valor próximo da neutralidade.

Nos outros sistemas estudados (pH 4 e pH 7), logo após a formação da fase coacervada ou de precipitados, observava-se um decréscimo de intensidade espalhada. Esse decaimento é atribuído a ocorrência de sedimentação e/ou coalescência da fase coacervada ou precipitada (GIONA; VITORAZI; LOH, 2023; VITORAZI et al., 2014). Curiosamente, na mistura suspensa a pH 9, a tendência de decaimento foi observada na medição anterior a razão de carga crítica de 1,8. Uma explicação para o referido decaimento de intensidade espalhada, desta vez não atrelado a sedimentação e/ou coalescência da fase coacervada, está no aumento progressivo do tamanho dos complexos que ao atingirem maiores dimensões absorveram mais luz.

Em suma, a complexação entre as espécies de carga oposta em valores de pH 4, 7 e 9 foi estudada. A Tabela 7 exhibe valores característicos para diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta dos complexos PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> formado em  $Z=0,1$  e a razão de carga crítica.

Tabela 7. Valores característicos para diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta dos complexos PDADMAC/ NP CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> em  $Z=0,1$  e razão de carga crítica.

	$D_H$ (nm)	$\zeta$ (mV)	Razão de carga crítica
<b>pH 4</b>	666,37	-27,24	0,1
<b>pH 7</b>	181,86	-45,44	0,9
<b>pH 9</b>	171,32	-45,35	1,8



Conforme demonstrado na Tabela 7, o pH da suspensão determinou o tamanho das estruturas complexas a serem formadas assim como a magnitude das suas cargas de superfície. Nota-se também que a menor razão de carga crítica foi observada para pH 4 (em 0,1), posteriormente para pH 7 (em 0,9) e por último para pH 9 (em 1,8). Tal fato indica que o ponto de formação de coacervados ou precipitados, isto é, separação de fase líquido-líquido ou sólido-líquido é adiada à medida que o pH da suspensão se torna mais alcalino. Fato este que pode ser explicado devido ao revestimento de PAA (polieletrólito fraco) na superfície das nanopartículas que em meio alcalino, possui mais grupamentos de ácido carboxílico em forma de carboxilato, aumentando assim o número de cargas negativas na nanopartícula.

Esses resultados foram usados como indicativo para escolha do pH para o crescimento da camada. Quanto maior o pH, maior será o número de cargas na superfície das NPs e mais pontos de ancoramento a mesma nanopartícula terá na superfície.

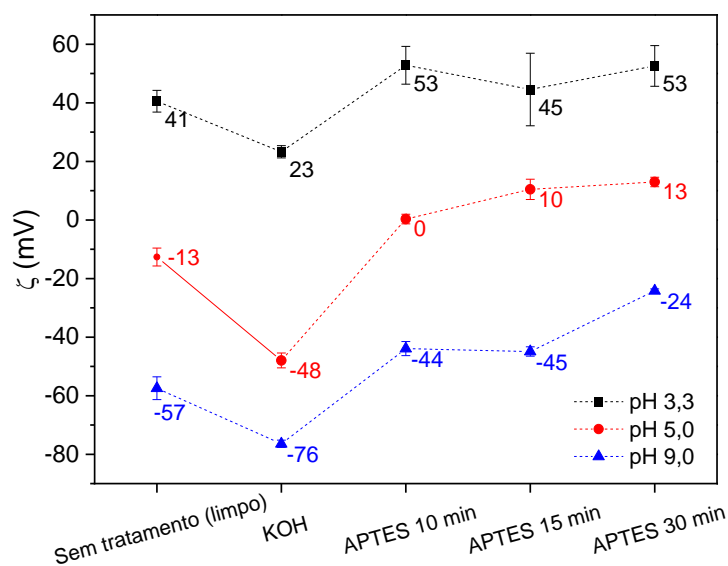
### **5.3 Efeito da modificação de superfícies das lâminas de vidro**

As modificações das superfícies das lâminas de vidro foram avaliadas empregando um analisador eletrocinético para avaliação da carga da superfície sólida e também por meio da técnica de microscopia de força atômica. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a lâmina de vidro limpa e também cada condição de modificação, isto é, pela imersão em KOH e modificação química com APTES por 10, 15 e 30 min sob a ótica das diferentes técnicas empregadas.

#### ***5.3.1 Medidas de potencial zeta***

A Figura 21 apresenta os dados de potenciais zeta com seus respectivos desvios padrão obtidos via SurPASS com as soluções de KCl 0,001 M em pH 3,3, 5,0 e 9,0 para as diferentes condições de superfície estudadas. É possível observar que os valores de potencial zeta variaram de acordo com o pH do meio quando comparada a mesma condição de modificação ou até mesmo para o vidro sem exposição a ambiente básico ou APTES.

Figura 21. Potenciais zeta sob solução de KCl 0,001 M em pH 3,3, 5,0 e 9,0 para lâminas de vidro limpa e diferentes condições de modificação de superfícies.



Para a lâmina de vidro, em pH 3,3, o potencial zeta apresentou valor positivo de +41 mV, enquanto que em pH 5,0 o potencial zeta foi de -13 mV, e por fim, em pH 9,0, este mesmo parâmetro se manteve negativo, alcançando -57 mV. Para a lâmina exposta a solução de KOH, em pH 3,3, o potencial zeta apresentou valor positivo de +23 mV, enquanto que em pH 5,0 o potencial zeta foi de -48 mV, e por fim, em pH 9,0, este mesmo parâmetro se manteve negativo, alcançando -76 mV. Para a lâmina de vidro modificada com APTES, com a imersão feita por 10 min, em pH 3,3, o potencial zeta apresentou valor positivo de +53 mV, enquanto que em pH 5,0 o potencial zeta foi de 0 mV, e por fim, em pH 9,0, este mesmo parâmetro se manteve negativo, alcançando -44 mV. Para a lâmina modificada com APTES, com imersão feita por 15 min, em pH 3,3, o potencial zeta apresentou valor positivo de +45 mV, enquanto que em pH 5,0 o potencial zeta foi de +10 mV, e por fim, em pH 9,0, este mesmo parâmetro se manteve negativo, alcançando -45 mV. Já para a lâmina mantida em APTES por 30 min, em pH 3,3, o potencial zeta apresentou valor positivo de +53 mV, enquanto que em pH 5,0 o potencial zeta foi de +13 mV, e por fim, em pH 9,0, este mesmo parâmetro se manteve negativo, alcançando -24 mV.

Em relação ao pH, em pH 3,3 os valores de potencial zeta foram positivos variando entre +23 e +53 mV. Já em pH 5,0, foram obtidos valores de potencial zeta positivos, negativos e neutro, variando entre -48 e +13 mV. Em pH 9,0, todos os valores de potencial zeta encontrados foram negativos, variando entre -76 e -24 mV. Esses resultados podem indicar de maneira quantitativa a condição de superfícies mais adequada para a aplicação no LbL. Estudos

tem aplicado a análise eletrocinética para avaliar o crescimento de filmes de óxidos metálicos, revestimentos de folhas para embalagens e membranas de nanofiltração de polieletrólitos confeccionadas pela técnica LbL (SCHEEPERS et al., 2021; XIA et al., 2021; ZEMPLIČ et al., 2020).

É importante conhecer o potencial zeta da superfície neste estudo, visto que, a técnica LbL baseia-se na deposição intercalada de policações e poliânions sobre uma superfície carregada eletrostaticamente e a aderência do filme ao substrato é essencial para o sucesso da confecção dos filmes. A interação entre o substrato e as espécies catiônicas e aniônicas depositadas tem também um impacto significativo nas propriedades do filme resultante. Zhang e colaboradores (2016a) relataram a realização de um procedimento o qual objetivou melhorar a aderência entre o substrato e o filme.

Esses resultados de potencial zeta sugerem que com exceção da superfície modificada quimicamente com APTES por 10 min em pH 5,0 (0 mV), todas as condições experimentadas possuem superfícies carregadas e, por isso, estão aptas a aplicação LbL. Por outro lado, a magnitude dessa carga, muito provavelmente influencia na adesão da primeira camada e consequentemente na qualidade do filme obtido. Isto posto, a escolha da condição ideal de modificação, segundo este parâmetro estudado, é aquela na qual as intensidades de potencial zeta são maiores, sejam elas positivas ou negativas.

Portanto, esses resultados indicaram a utilização da lâmina de vidro com imersão em KOH para o posterior crescimento das camadas via LbL visto que esta superfície apresentou as maiores intensidades de potencial zeta considerando todos os três valores de pH estudados e principalmente, pelo fato de que no presente trabalho a confecção das camadas nanoestruturadas foram realizadas em pH 9,0 devido a maior condição de estabilidade das estruturas complexas NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>/PDADMAC formadas.

### ***5.3.2 Microscopia de força atômica***

A rugosidade é uma caracterização frequentemente empregada na avaliação de uma superfície. A Tabela 8 apresenta os dados de rugosidade expressos através da rugosidade média, Ra, para as superfícies das lâminas de vidro após imersão em KOH e sob diferentes tempos de imersão em APTES, a saber: 10, 15 e 30 min.

Nota-se que os valores de rugosidades médias obtidas para as diferentes superfícies analisadas demonstraram que a superfície imersa em KOH apresentava maior valor de Ra, na

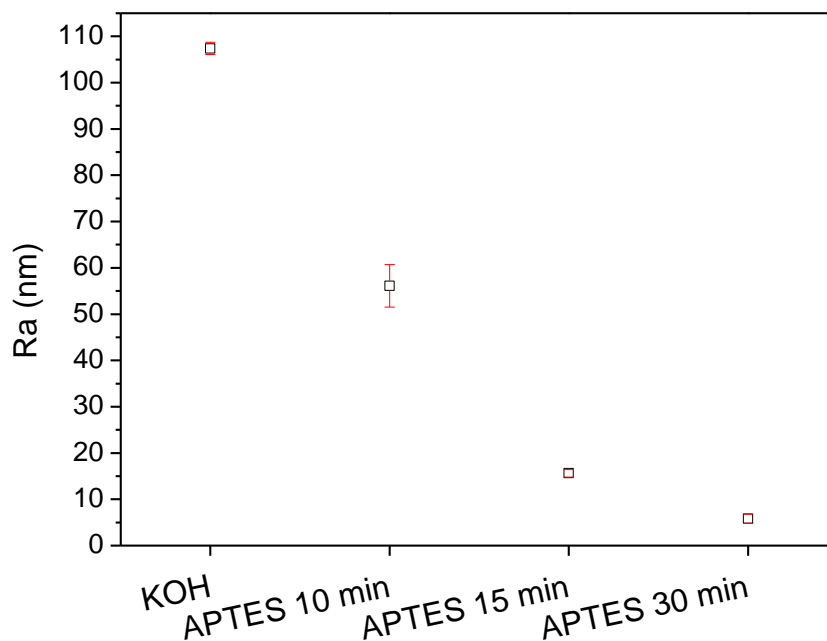
ordem de 107,4 nm. Já as superfícies modificadas com APTES para um tempo de imersão de 10 e 15 min apresentaram rugosidades médias de 56,1 e 15,6 nm, respectivamente, que são intermediárias quando comparada a imersão em KOH e APTES com tempos de imersão de 30 min, que apresentou rugosidade de 5,8 nm.

Tabela 8. Rugosidade média (Ra) para as lâminas de vidro imergida em KOH e modificadas quimicamente com APTES por imersão no meio reacional a 10 min, 15 min e 30 min obtidas através do software Gwyddion 2.61.

	APTES			
	KOH	10 min	15 min	30 min
<b>Ra Linha 01 (nm)</b>	107,5	55,2	14,7	4,8
<b>Ra Linha 02 (nm)</b>	108,7	52,1	16,2	6,6
<b>Ra Linha 03 (nm)</b>	106,0	61,1	15,9	6,2
<b>Média (nm)</b>	<b>107,4</b>	<b>56,1</b>	<b>15,6</b>	<b>5,8</b>
<b>Desvio Padrão (nm)</b>	<b>1,4</b>	<b>4,6</b>	<b>0,8</b>	<b>1,0</b>

A Figura 22 ilustra graficamente os valores de rugosidade média com seus respectivos desvios padrão as quais o maior valor de Ra foi obtido para a superfície imersa em KOH enquanto o menor foi obtido para a superfície funcionalizada com APTES por 30 min.

Figura 22. Rugosidades médias (Ra) para as superfícies das lâminas de vidro imergida em KOH e modificada quimicamente com APTES por imersão no meio reacional a 10 min, 15 min e 30 min obtidas através do software Gwyddion 2.61.



Fundamentalmente, uma maior rugosidade superficial, na maioria das vezes, está relacionada a uma maior área de contato e, conseqüentemente a um maior número de interações moleculares entre a superfície do aderente (lê-se substrato) e o adesivo (lê-se solução de

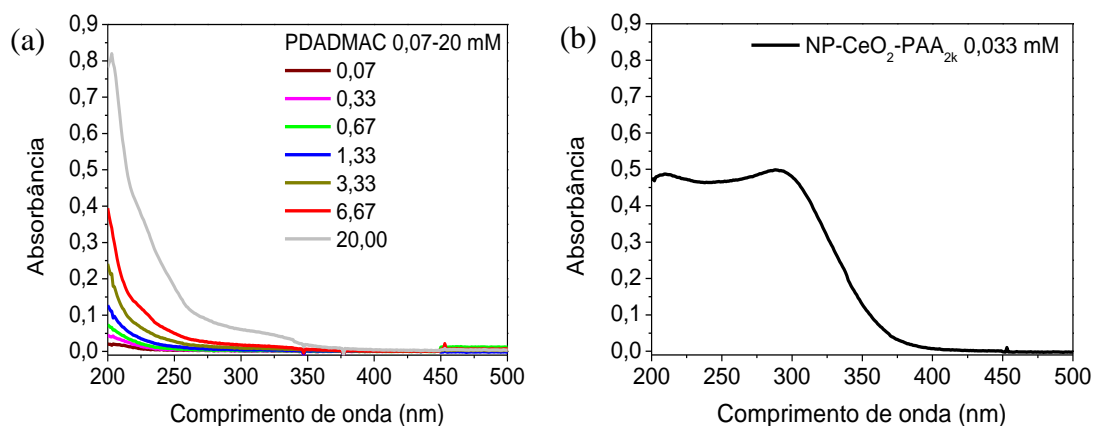
polieletrólito ou dispersão de nanopartículas) conforme explicado por Hamdi, Saleh e Poulis (2020). Portanto, diante do exposto, a modificação de superfície realizada na lâmina de vidro limpa e imersa em KOH possui grande potencial para atuar como substrato para confecção de camadas nanoestruturadas envolvendo as espécies NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> e PDADMAC em razão da maior rugosidade média apresentada, alcançando 107,4 nm enquanto que o segundo maior valor de Ra obtido foi na faixa de 56,1 nm para a superfície funcionalizada com APTES por 10 min.

Logo, as análises dos dados do AFM e potenciais zeta, foram interpretadas de maneira a indicar a utilização da superfície de vidro imersa em KOH, a qual exibiu um valor de potencial zeta igual a -76 mV e Ra por volta de 107,4 nm.

#### 5.4 Confecção e caracterização de camadas obtidas pela técnica *layer-by-layer*

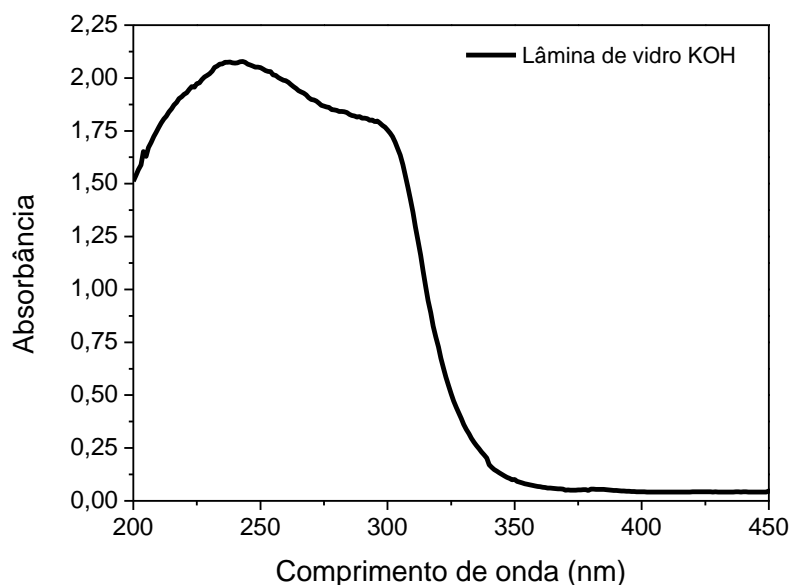
Os espectros de absorção no UV/Visível das soluções de PDADMAC 0,07-20 mM e dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> 0,033 mM, a pH 9 podem ser observados na Figura 23 a e b, respectivamente. Notou-se que o polieletrólito PDADMAC a 0,07-6,67 mM não exibiu absorção acima de 300 nm enquanto que a nanocéria exibiu uma intensa absorção abaixo de 400 nm com uma banda com máximo de absorbância, em 290 nm e um ombro próximo a 210 nm. Esses valores são característicos dos dados encontrados na literatura para essa nanopartícula (DAMATOV; MAYER, 2016; GOUJON et al., 2021; RATTU; KHANSILI; KRISHNA, 2020).

Figura 23. Espectros de absorção para as soluções de PDADMAC a 0,07-20 mM e NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> a 0,033 mM a pH 9.



O substrato utilizado para a confecção das camadas também foi caracterizado através de espectroscopia no UV/Visível. A lâmina de vidro preparada após a imersão em KOH, com carga superficial da ordem de -76 mV, apresentou o espectro apresentado na Figura 24. O espectro possui uma banda de máxima absorção em 240 nm e um ombro por volta de 295 nm. A presença de bandas de absorção para comprimentos de ondas menores que 400 nm é típico para vidros. Elbatal e colaboradores (2014) encontraram dois picos de absorção em 236 (maior absorbância) e 292 nm, para um substrato de vidro fluoroborato não dopado. Olenych e colaboradores (2016, 2017) também reportaram uma notável banda de absorção com  $\lambda_{m\acute{a}x}$  por volta de 250 nm para substratos de vidros. O conjunto de espectros gerado a partir da lâmina de vidro limpa e imersa em KOH como branco apresentaram notáveis ruídos na faixa de 200-315 nm em razão da interferência da absorção do vidro nesta região. Por este motivo, a faixa espectral de exibição foi reduzida para 300-450 nm. Não houveram bandas de absorção para comprimentos de onda acima de 450 nm.

Figura 24. Espectro de absorção da lâmina de vidro limpa e imersa em solução de KOH.

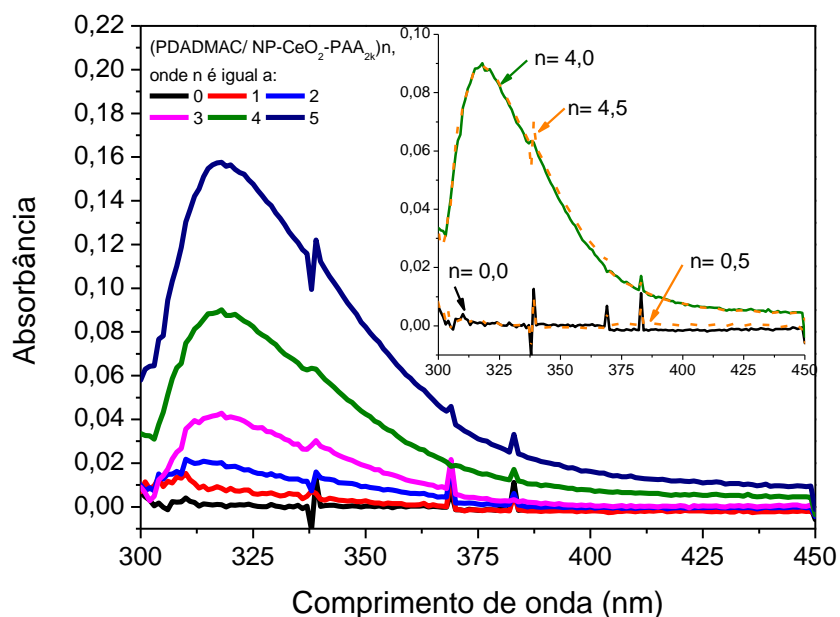


O filme composto pelo PDADMAC e a NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> (nanocéria), crescido em pH 9 e contendo a seguinte sequência, PDADMAC [+] /Nanocéria [-] /PDADMAC [+] / Nanocéria [-] /PDADMAC [+] /Nanocéria [-] /PDADMAC [+] /Nanocéria [-] /PDADMAC [+] /Nanocéria [-], totalizando 10 camadas ou 5 bicamadas foi também caracterizado através de espectroscopia no UV/Visível.

A Figura 25 ilustra o conjunto de espectro de absorção para o filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub>, onde o número de ciclos alternados é denotado por n, isto é, número de bicamadas. Para n=0 significa a análise feita do vidro, n=0,5 significa uma camada de PDADMAC e n=1 uma bicamada, contendo uma camada de PDDAMAC e uma camada de NP. O *inset* da Figura 25 mostra uma análise feita para n=0 e 0,5; 4 e 4,5. Foi possível notar uma banda de absorção máxima por volta de 318 nm, cuja absorção foi atribuída a nanocéria (ZHANG et al., 2012), visto que o PDADMAC não absorve para esta região de comprimento de onda. Zhang e colaboradores (2012), encontraram  $\lambda_{m\acute{a}x}$  em 335 nm para filmes contendo PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA)<sub>n</sub> crescido em substrato de vidro revestido com óxido de índio dopado com estanho (ITO). Adicionalmente, Gaynor e colaboradores (2013) identificaram um pico de absorbância em 300 nm o qual foi associado a única camada de nanocéria depositada sobre uma lâmina de vidro.

Os resultados apresentados no *inset* da Figura 25, mostram que as absorções para as camadas de PDADMAC, isto é, bicamadas 0,5 e 4,5 (incluindo os dados não apresentados das bicamadas 1,5; 2,5 e 3,5) exibiram espectros sobrepostos aos espectros das camadas imediatamente anteriores as mesmas. Para efeito de exemplificação, o espectro da camada 4,5 (cobertura imediata de PDADMAC) se sobrepõe ao espectro da camada 4,0 (cobertura imediata de NP). No *inset*, as linhas tracejadas amarelas correspondem as camadas 0,5 e 4,5, enquanto as demais cores do *inset* foram mantidas do gráfico principal, preto (0, vidro) e verde (4 bicamadas). Isso é mais um indicativo que o PDADMAC não absorve em comprimentos de ondas superiores a 300 nm e, portanto, enfatizando a absorção em 318 nm ser oriunda da nanocéria.

Figura 25. Espectros de absorção para o filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub>, onde n denota número de ciclos alternados (número de bicamadas).



Qualitativamente, é possível observar na Figura 25, um aumento da absorbância com o número de ciclos de deposição, sugerindo a incorporação das espécies pretendidas na montagem LbL. Esse método de avaliação de crescimento das camadas via UV/Visível é reportado por múltiplos dados de literatura para diferentes espécies incorporadas (HANSDA et al., 2016; LI et al., 2012; MA et al., 2006, 2019; ZHANG; SU; MAO, 2006; ZHANG et al., 2016a, 2016b, 2012; ZVYAGINA et al., 2017). Segundo Koenig e Martel (2008), a relação absorbância e número de bicamadas depositadas configuram principalmente comportamentos lineares, quase lineares, para não lineares. Este último podendo se desdobrar para a combinação de vários segmentos lineares.

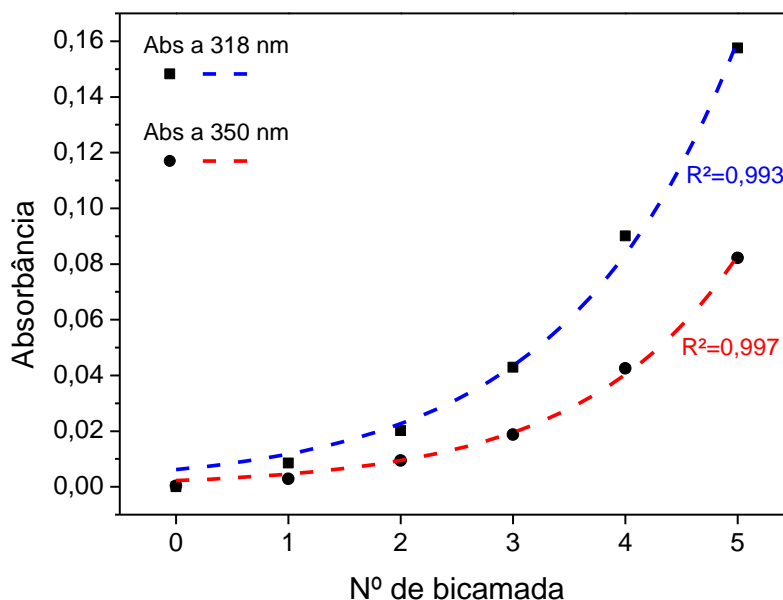
Desta forma, os espectros UV/Visível foram empregados para avaliar o modo de crescimento das multicamadas. Para tal análise, escolheu-se comprimentos de onda maiores que 300 nm, região em que o PDADMAC não absorve. Ainda assim, optou-se por desmembrar a análise para duas regiões distintas, a saber: 318 nm e 350 nm. Essa segmentação foi realizada a fim de se confirmar se em 318 nm ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) há interferência do espectro da lâmina de vidro na medição.

A Figura 26 exibe a relação entre absorbância e número de bicamadas depositadas. Foi possível notar que para ambos os comprimentos de onda, a absorbância aumenta de maneira não linear com o número de bicamadas depositadas. Esse comportamento não linear também pode ser chamado de crescimento exponencial conforme reportado previamente por Ma e



colaboradores (2006). Conforme proposto por Koenig e Martel (2008), os dados também podem ser apresentados como dois segmentos lineares.

Figura 26. Absorção em 318 e 350 nm versus o número de bicamadas para o filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub>.



Finalmente, os resultados sugerem que a quantidade incorporada de nanocéria nos filmes (PDADMACNP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub> aumenta exponencialmente com o número de bicamadas, os dados foram ajustados por uma curva exponencial ( $Y=ae^{bx}$ ), com  $R^2 > 0,99$  para ambos os comprimentos de onda avaliados. Este comportamento exponencial pode ser explicado pelo fato de que a espécie catiônica, aniônica ou ambas conseguiram difundir-se para o interior do filme nanoestruturado, conforme proposto por estudos envolvendo polieletrólitos em multicamadas (GHIORGHITA; BUCATARIU; DRAGAN, 2019; PICART et al., 2002; PORCEL et al., 2006).

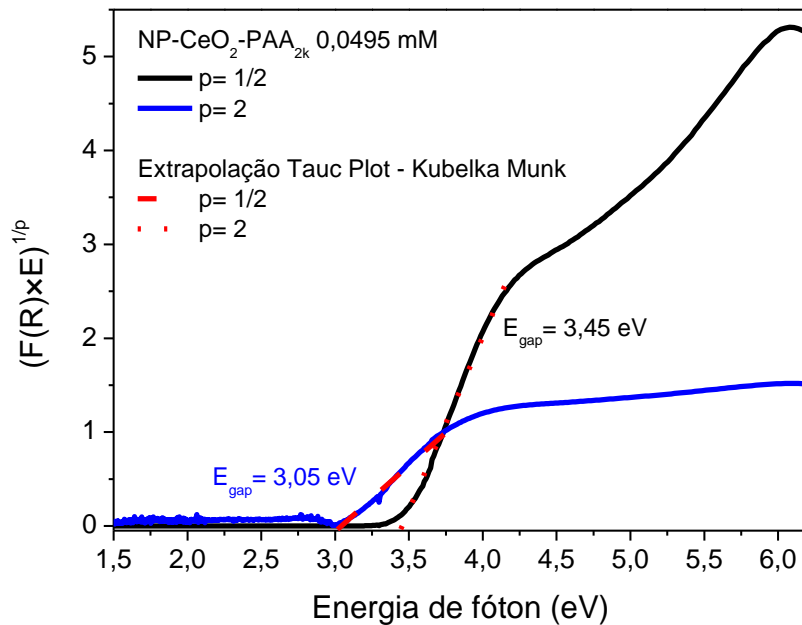
#### 5.4.1 Energia de band gap da nanopartícula na solução e no filme

Foram realizadas estimativas das energias de *band gap* para confirmar a incorporação de nanocéria no filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub>.

As energias de *band gap* da dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> em pH 9 e na concentração 0,0495 mM foram estimadas por meio da extrapolação do gráfico *Tauc Plot*,  $(F(R) \times E)^{1/p}$  versus Energia do fóton (eV) conforme demonstrado a seguir, na Figura 27, para a transição

direta, com  $p$  igual a  $1/2$ , e  $p$  igual a 2 para transições indiretas. O óxido de cério, apresenta transições diretas e indiretas, entre a banda de valência e a banda de condução (GAYNOR et al., 2013; INERBAEV et al., 2015; KO et al., 2014a; VANGELISTA et al., 2017). As transições eletrônicas diretas e indiretas são associadas com as bandas  $O2p \rightarrow Ce5d$  e  $O2p \rightarrow Ce4f$ , respectivamente (INERBAEV et al., 2015). O eixo das abscissas foi convertido para energia do fóton (eV) enquanto que o eixo das ordenadas foi conseguido através da aplicação dos dados de absorbâncias UV/Visível na função de Kubelka-Munk. Por fim, a energia de *band gap* foi obtida através da extrapolação da reta na região linear da curva.

Figura 27. Gráfico  $(F(R) \times E)^{1/p} = 0 \times$  Energia de fóton com as retas plotadas na parte linear para estimativa de  $E_{gap}$  quando  $(F(R) \times E)^{1/p} = 0$ .



Além das energias de *band gap* da dispersão de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> em pH 9 e na concentração 0,0495 mM, também foram analisadas as energias de *band gap* para a bicamada 5 do filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub>. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos do gap óptico ( $E_{gap}$ ) para transições de banda diretas e indiretas.

Tabela 9. Valores de *band gap* óptico e R<sup>2</sup>.

	Transição indireta ( $p=1/2$ )		Transição direta ( $p=2$ )	
	$E_{gap}$ (eV)	R <sup>2</sup>	$E_{gap}$ (eV)	R <sup>2</sup>
NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> 0,0495 mM	3,05	0,992	3,50	0,997
(PDADMAC/NP-CeO <sub>2</sub> -PAA <sub>2k</sub> ) <sub>5</sub>	2,99	0,997	3,39	0,971

De acordo com a Tabela 9, os ajustes realizados foram satisfatórios em razão de alto valor de  $R^2$ ,  $>0,99$ , para nanocéria em dispersão e  $R^2$ ,  $>0,97$  para a nanocéria incorporada no filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub>. Para a dispersão aquosa de nanocéria em pH 9, estimou-se um gap de energia igual a 3,05 eV para transições indiretas entre a banda de valência e a banda de condução, enquanto que para transições direta estimou-se um valor na ordem de 3,50 eV. Já para (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub>, estimou-se um  $E_{gap}$  de 2,99 eV para transições indiretas e 3,39 eV para transições diretas. Os resultados apresentados possuem concordância com dados reportados em literatura os quais também observaram valores do *band gap* indireto menores do que os valores correspondentes de gap direto (GONZALEZ CASTAÑO et al., 2014; KO et al., 2014b; RUIZ-TREJO, 2013).

Gulicovski, Bračko e Milonjić (2014) reuniram valores de energia de *band gap* direta para nanopartículas de céria sob diferentes técnicas de síntese. As nanocérias sintetizadas a partir de termohidrólise (mesma técnica adotada para a síntese da nanocéria empregada no presente estudo) apresentaram  $E_{gap}$  direto na ordem de 3,3-3,7 eV. Goharshadi, Samiee e Nancarrow (2011) estimaram a energia de *band gap* direta em 3,48 eV para nanopartículas de céria.

Petrovsky e colaboradores (2001) conciliaram estimativas de *band gap* para transições diretas e indiretas de filmes de nanocérias revestidas preparadas a partir de suspensão coloidal. Os valores apresentados variaram de 2,95 a 3,3 eV para transições indiretas e por volta de 3,6 eV para transições diretas (PETROVSKY et al., 2001), indicando similaridade tanto com os resultados obtidos para solução quanto em filme LbL.

Conforme exposto na Tabela 9, há um estreitamento do *gap* óptico para transições de banda diretas e indiretas quando comparadas dispersões aquosas de nanocéria e (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub>. Essa diminuição do *band gap* indica que o transporte de elétrons foi facilitado para esta nova configuração da nanoestrutura. Uma explicação para esse estreitamento pode estar relacionado a formação de estruturas complexas PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> que por sua vez, promove um aumento no tamanho da partícula visto que fundamentalmente, o aumento do tamanho das partículas implica em uma diminuição do *band gap* (GOHARSHADI; SAMIEE; NANCARROW, 2011).

Além disso, a literatura reporta que a energia de *band gap* é fortemente dependente de fatores como tamanho e formato das nanopartículas, método de síntese adotado, razão Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup> e a presença de defeitos associados as vacâncias de O<sup>-2</sup> na nanoestrutura (ANSARI

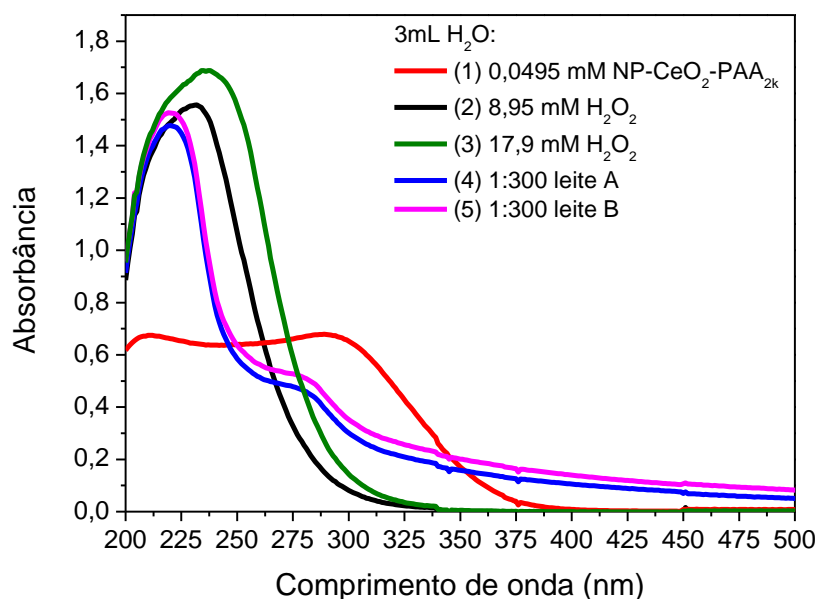
et al., 2014; GONZALEZ CASTAÑO et al., 2014). Nesse sentido, a medida que a concentração de  $Ce^{+3}$  aumenta, a energia de *band gap* é diminuída em decorrência da densidade de defeitos, presença de íons trivalentes de cério e as vacâncias de oxigênio (ANSARI et al., 2014; GONZALEZ CASTAÑO et al., 2014).

Por fim, diante do exposto, os dados de  $E_{gap}$  obtidos sugerem que a incorporação de nanocéria no filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub> foi bem sucedida, corroborando o resultado obtido via UV/Visível.

### **5.5 Estudo da adição de peróxido de hidrogênio e/ou leite na dispersão de nanocéria (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) em pH 9 por UV/Visível**

A Figura 28 apresenta os espectros de absorção obtidos para as dispersões aquosas contendo 10 µL da NP CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> em pH 9, solução contendo peróxido de hidrogênio para as adições de 10 e 20 µL e 10 µL de leite A e B, em 3 mL de água. O espectrograma (1) relativo a nanocéria em pH 9 apresentou uma intensa absorção abaixo de 400 nm com uma banda de máximo de absorbância,  $\lambda_{máx}$ , em 290 nm e um ombro próximo a 210 nm. A solução de peróxido de hidrogênio para as duas concentrações avaliadas, isto é, 8,95 e 17,9 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, espectros (2) e (3) apresentou uma notável banda com absorbância em 233 nm de 1,55 e 1,68, respectivamente. As análises espectrais realizadas nas amostras de leite A (4) e B (5) demonstraram uma considerável similaridade, apresentando em ambas intensas bandas de absorção em 220 nm e um ombro em torno de 278 nm.

Figura 28. Espectros de absorção para 3 mL de H<sub>2</sub>O com adições de (1) 10 µL de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, conc. 0,0495 mM; (2) 10 µL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8,95 mM; (3) 20 µL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 17,9 mM; (4) 10 µL leite A, 1:300 v/v leite:água e (5) 10 µL leite B, 1:300 v/v leite:água.



A intensa absorção observada abaixo de 400 nm para a nanocéria em pH 9 é uma característica típica desta nanopartícula (DAMATOV; MAYER, 2016). Resultados semelhantes foram verificados por Goujon e colaboradores (2021) no qual os mesmos identificaram  $\lambda_{m\acute{a}x}$  em 288 nm para espectros de nanocérias sem revestimento e Rattu e colaboradores (2020), por sua vez, identificaram  $\lambda_{m\acute{a}x}$  em 315 nm para a nanopartículas de óxido de cério revestidas com PAA. Hussein, Khan e Alamry (2022) reportaram a presença de uma banda de absorção bem definida em 298 nm. Foi encontrada sobreposição de picos para menores comprimentos de onda dentro da região do ultravioleta para todas as pesquisas reportadas. É válido ressaltar que o tamanho das nanopartículas também exerce influência no valor máximo de absorção, o que justifica parte das variações observadas.

Adicionalmente, a nanocéria é constituída por diferentes razões de íons de cério, sendo eles: Ce<sup>+3</sup> e Ce<sup>+4</sup>. Segundo Banham e colaboradores (2014), os referidos íons absorvem em diferentes comprimentos de onda. De acordo com a pesquisa desenvolvida pelos autores, o íon Ce<sup>+4</sup> absorveu em 320 nm enquanto que o íon Ce<sup>+3</sup> absorveu em 253 nm e 295 nm (BANHAM et al., 2014). Embora a proporção de íons Ce<sup>+3</sup> e Ce<sup>+4</sup> interfiram nas bandas de absorção da nanocéria no UV/Visível, esta técnica não é sensível para distinguir ou estimar a concentração dos referidos íons multivalentes visto a sobreposição das bandas. Conforme reportado por Neal

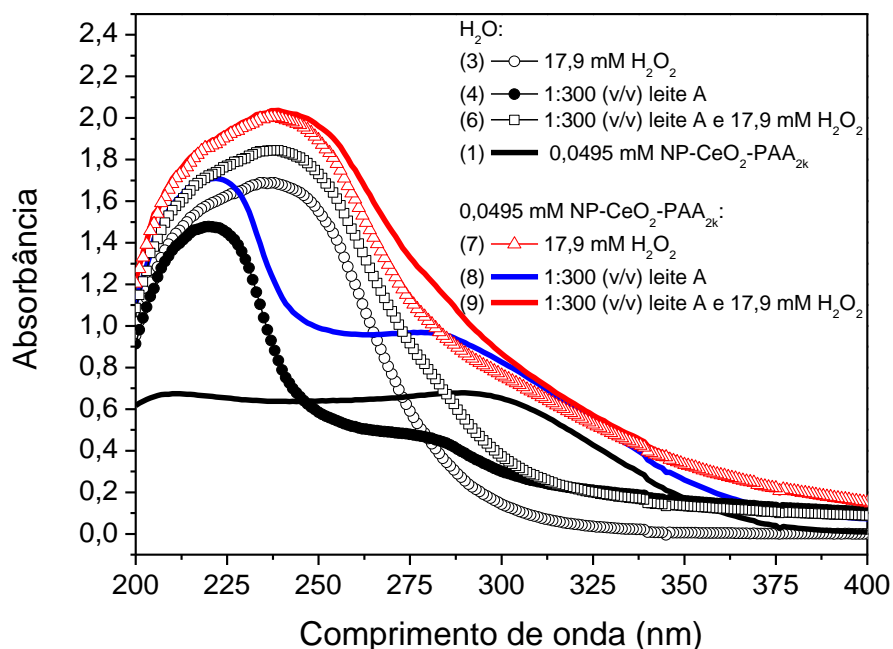
e colaboradores (2017) a utilização da espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) pode ser usada para determinar a razão  $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$ .

Em relação a absorção no UV/Visível, para o peróxido de hidrogênio Malik (2004) observou absorção abaixo do comprimento de onda de 300 nm para a amostra na concentração de 2,94 mM de  $H_2O_2$  com o  $\lambda_{m\acute{a}x}$  próximo a 200 nm. Esses resultados são semelhantes aos obtidos no presente estudo, no qual, observou-se bandas de absorção abaixo de 316 e 305 nm para 17,9 mM e 8,95 mM de  $H_2O_2$ , respectivamente. O comprimento de onda para a máxima absorção foi encontrado por volta de 235 nm para ambas as concentrações de peróxido estudadas. Os dados sugerem alargamento da banda de absorção à medida que a concentração de peróxido aumenta.

Em relação aos espectros obtidos para as amostras do leite, Xiong e colaboradores (2016) encontraram as absorções em 205, 230 e 270 nm que foram associadas a presença de gordura na composição do produto líquido. As pequenas alterações no perfil dos espectros de absorção obtidos neste estudo podem ser relativas a fonte do material e/ou aditivos presentes.

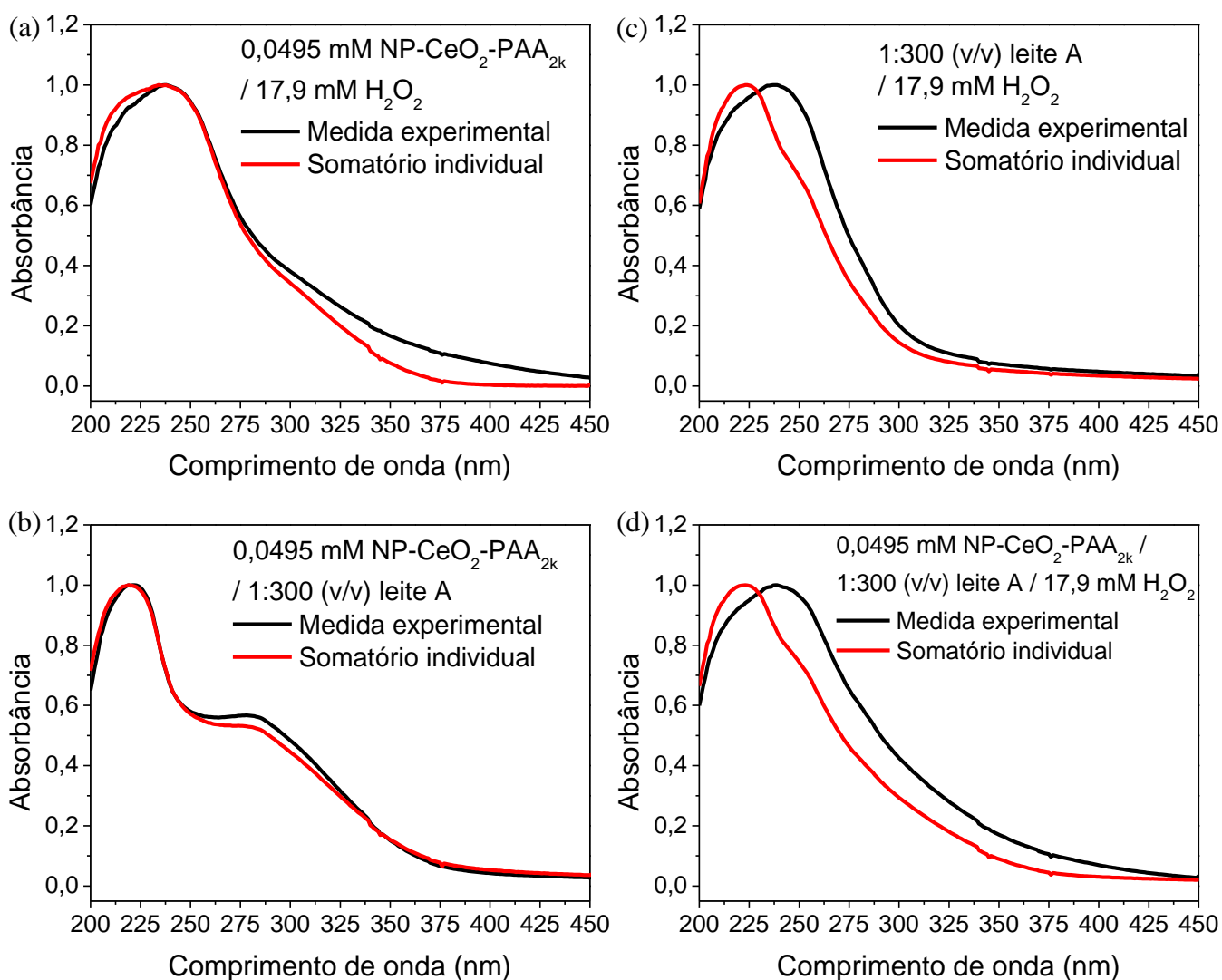
Finalmente, já tendo apresentado os espectros de absorção individuais para NPs  $CeO_2$ -PAA<sub>2k</sub>, peróxido de hidrogênio e leite, na sequência, foi avaliada a interação entre as substâncias mencionadas. A Figura 29 apresenta esses dados para 10  $\mu$ L de leite e 20  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio antes da obtenção do espectro 6; 10  $\mu$ L de dispersão de NP e 20  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio antes da obtenção do espectro 7; 10  $\mu$ L de dispersão de NP e 10  $\mu$ L de leite antes da obtenção do espectro 8 e 10  $\mu$ L de dispersão de NP, 10  $\mu$ L de leite e 20  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio antes da obtenção do espectro 9. Adicionalmente os espectros das substâncias isoladas (espectros enumerados como 3, 4, 6 e 1) são apresentadas para nível de comparação.

Figura 29. Espectros de absorção para a 3 mL de H<sub>2</sub>O com adições de (1) 10 μL de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, conc. 0,0495 mM; (3) 20 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 17,9 mM; (4) 10 μL leite A, 1:300 v/v leite:água; (6) 10 μL leite A, 1:300 v/v leite:água e 20 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 17,9 mM; (7) 10 μL de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, conc. 0,0495 mM e 20 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 17,9 mM; (8) 10 μL de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, conc. 0,0495 mM e 10 μL leite A, 1:300 v/v leite:água; (9) 10 μL de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>, conc. 0,0495 mM e 10 μL leite A, 1:300 v/v leite:água e 20 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 17,9 mM.



Devido à complexidade dos resultados, e sobreposição das curvas foram feitas análises das curvas já normalizadas separadamente em quatro grupos para verificar a influência do peróxido na nanopartícula (Fig. 30-a), influência do leite na nanopartícula (Fig. 30-b), influência do peróxido no leite (Fig. 30-c) e influência do peróxido na nanopartícula e no leite (Fig. 30-d). Na Figura 30-a, na região compreendida entre 200-275 nm não foi observada alteração dos espectros para a medida experimental e somatório individual. Por outro lado, na região de 300-450 nm foi evidenciado notável deslocamento hiperacrômico. Os resultados encontrados possuem concordância com o estudo proposto por Damatov e Mayer (2016), no qual, após adição de peróxido de hidrogênio em nanocéria dispersa em DCM, observaram aumento de absorbância em dois comprimentos de ondas distintos, 285 e 380 nm os quais foram associados a oxidação do Ce<sup>+3</sup> para Ce<sup>+4</sup> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um poderoso agente oxidante (SHAN et al., 2013) – e a formação de espécies que reagem ao oxigênio tais como peróxido ou hidroperóxido, respectivamente. A formação de espécies de hidroperoxo/peroxo na superfície da céria são formados em paralelo com os ciclos redox da céria (DAMATOV; MAYER, 2016).

Figura 30. Espectros de absorção normalizados para a) influência do peróxido na nanopartícula; b) influência do leite na nanopartícula; c) influência do peróxido no leite e d) influência do peróxido na nanopartícula e no leite.



A Figura 30-b, embora não tenha sido identificado deslocamento entre as curvas experimental e somatório individual, a região espectral entre 290-300 nm apresentou ligeiro deslocando para maiores valores de absorbância, sugerindo a ocorrência do processo de oxidação do  $Ce^{+3}$  para  $Ce^{+4}$  conforme proposto por Damatov e Mayer (2016) na presença de peróxido. Uma possível explicação é que o leite, assim como o peróxido, quando disperso em nanocéria também atua como um agente oxidante do cério trivalente. Por outro lado, na região de 380 nm, não foi observada mudança de absorbância, visto que o espectro nessa região coincide com o espectro obtido para o leite puro (espectro 4). Tal fato reforça a associação da formação de espécies de peróxido ou hidroperóxido ao comprimento de onda 380 nm (espectro



6), visto que para o espectro com ausência de peróxido de hidrogênio, este comportamento não foi evidenciado.

Na Figura 30-c, é possível observar para a mistura experimental um deslocamento para comprimentos de ondas maiores para a faixa espectral compreendida entre 200-325 nm quando comparado ao espectro do somatório dos componentes individualmente. A partir de 330 nm não foi observado aumento de absorvância da curva experimental com relação o espectro do somatório, ficando as curvas quase que sobrepostas. Tal fato valida que o aumento de absorvância para comprimentos de ondas mais altos (380 nm) após adição de peróxido na dispersão de nanocéria, é exclusivo da interação entre peróxido e nanopartículas, sugerindo ser uma região promissora para ser considerada a avaliação de seletividade do sensor.

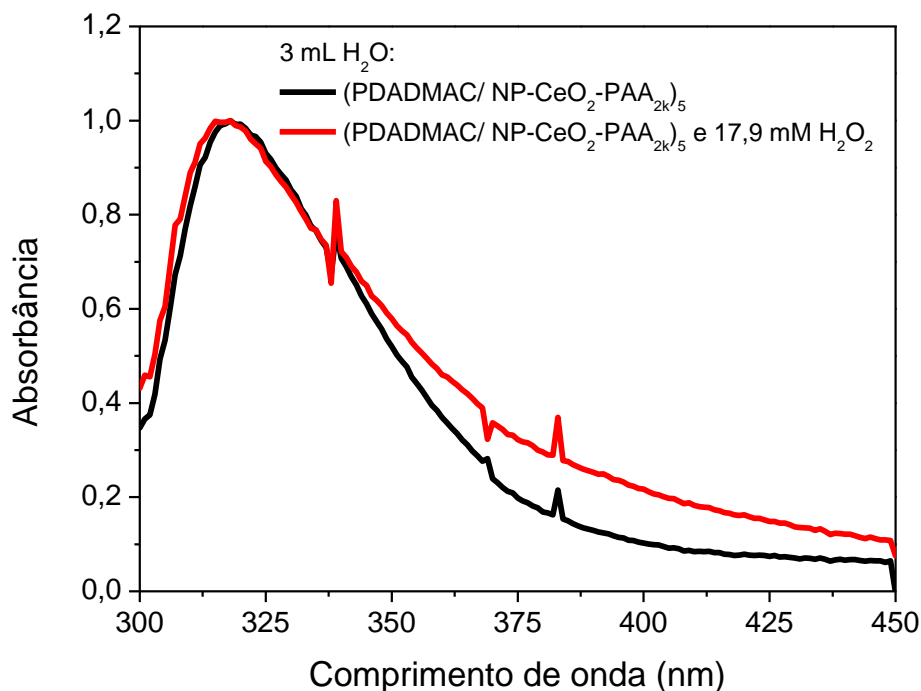
Na Figura 30-d, notou-se deslocamento da curva experimental para maiores comprimentos de onda quando comparado a curva da mistura experimental para toda a região espectral avaliada. Foi possível observar que em torno de 290-310 nm e 380 nm, também é evidenciado aumento de absorvância, assim, indicando que a presença no leite não impede a oxidação do cério trivalente tampouco a formação de estruturas hidropéroxido/peróxido na superfície da céria. Diante do que foi mencionado, a interação entre nanocéria e peróxido de hidrogênio pode ser percebida via UV/Visível, sugerindo uma potencial atuação na área de sensoriamento de detecção de peróxido de hidrogênio e até mesmo, quantificação do mesmo conforme já reportado em literatura. Além disso, os resultados também apontam que o leite não restringe tampouco inibe a interação entre a nanocéria e o peróxido. Portanto, sugerindo que dispersões de NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> tem potencial para detectar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tanto na ausência quanto na presença de leite de modo a contribuir com investigações de contaminações de leite.

### **5.6 Investigação da interação dos filmes LbL de 5 bicamadas de (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>n</sub> crescidos em pH 9 em contato com peróxido de hidrogênio**

A Figura 31 apresenta os espectros de absorção normalizados para o filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> antes e após a exposição a 17,9 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O comprimento de onda de máxima absorção do filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> foi identificado previamente em 318 nm (Figura 25). A adição de 17,9 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fez com que a absorvância aumentasse para a região espectral entre 340-450 nm. De maneira similar, este efeito hiperacrômico foi reportado previamente na interação em solução, em que foi observado um aumento da absorvância para comprimentos de ondas acima de 270 nm (Figura 30-a). Além disso, a pesquisa realizada por

Gaynor e colaboradores (2013) corrobora os resultados aqui encontrados visto que também relataram aumento de absorbância para comprimentos de ondas entre 360-450 nm após adição de 100 mM de peróxido de hidrogênio em uma única camada de nanocéria depositada em lâmina de vidro.

Figura 31. Espectros de absorção normalizados para o filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> antes e após a exposição a 17,9 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Portanto, diante do que foi mencionado, os resultados deste estudo indicam que o filme (PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> tem potencial para sensoriar peróxido de hidrogênio, visto que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveu aumento da absorbância para região 340-450 nm. Em contrapartida, em posse dos dados disponíveis até a presente data, é inexato sugerir que o leite não restringe ou inibe – conforme ocorrido para nanocéria em solução – a interação entre a nanocéria e o peróxido visto que não foi possível obter o espectro para a interação entre o filme (PDADMAC/ NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>)<sub>5</sub> e o leite na ausência de peróxido de hidrogênio.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento da nanopartícula revestida (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) foi estudado em comparação a nanopartícula sem revestimento (NP-CeO<sub>2</sub>) por meio da determinação do diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , nm) e do potencial zeta ( $\zeta$ , mV) por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e medidas de espalhamento eletroforético de luz (ELS) para três diferentes valores de pH. Pode-se verificar que as NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> foram mais estáveis em pH 9, apresentando potencial zeta de -55,39 mV e  $D_H$  de 16,6 nm.

Estudos de interação entre as NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub> e o polieletrólito de carga oposta poli (cloreto de dialildimetilamônio), PDADMAC, foram realizados usando DLS e ELS em função da razão de carga,  $Z_{+/-}$ , para valores de pH 4, 7 e 9. Constatou-se que a dispersão contendo nanopartículas em pH 9 apresentou razão crítica ocorrendo em maiores valores de  $Z_{+/-}$ , indicando uma maior região de estabilidade dos sistemas agregados.

Empregou-se a técnica *layer-by-layer* (LbL) na obtenção de filmes finos estruturados contendo polieletrólito catiônico poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e nanopartículas de óxido de cério revestidas com PAA<sub>2k</sub> (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>). A técnica de espectroscopia no UV/Visível foi empregada para avaliar o crescimento das camadas do filme contendo até cinco bicamadas de PDADMAC/NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>. O aumento da absorbância com o número de ciclos de deposição foi exponencial e esse aumento indicou a incorporação das espécies pretendidas na montagem.

A interação entre a nanocéria revestida (NP-CeO<sub>2</sub>-PAA<sub>2k</sub>) e peróxido de hidrogênio pôde ser percebida através da técnica de espectroscopia no UV/Visível tanto em solução quanto para o filme LbL contendo a nanopartícula. Após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, notou-se deslocamento hipercrômico na região de 300-450 nm para a dispersão aquosa de NP e 340-450 nm para o filme. O deslocamento hipercrômico observado acima do comprimento de onda de 300 nm para a nanopartícula na dispersão ou no filme em contato com peróxido de hidrogênio pode ser futuramente empregado na determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de leite.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-HADY, M. M.; SHARAF, S.; FAROUK, A. Highly hydrophobic and UV protective properties of cotton fabric using layer by layer self-assembly technique. **Cellulose**, v. 27, n. 2, p. 1099–1110, 2020.

ABUID, N. J. et al. Layer-by-Layer cerium oxide nanoparticle coating for antioxidant protection of encapsulated beta cells. **Advanced Healthcare Materials**, v. 8, n. 12, p. 1801493, 2019.

ABU-THABIT, N. Y.; HAMDY, A. S. Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayers for fabrication of self-healing coatings – A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 406–424, 2016.

ADEKOYA, J. A. et al. Band structure, morphology, functionality, and size- dependent properties of metal nanoparticles. Em: SEEHRA, M. S.; BRISTOW, A. D. (Eds.). **Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications**. [s.l.] InTech, 2018.

AKBAR, M.; CAGLI, E.; EREL-GÖKTEPE, I. Layer-By-Layer modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles with stimuli-responsive drug release properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 220, n. 4, p. 1800422, 2019.

ALONSO, T. et al. Study of the multilayer assembly and complex formation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) as a function of pH. **Soft Matter**, v. 9, n. 6, p. 1920–1928, 2013.

ANDRE, R. S. et al. Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 795–801, 2017.

ANDREESCU, D. et al. Applications and implications of nanoceria reactivity: measurement tools and environmental impact. **Environ. Sci.: Nano**, v. 1, n. 5, p. 445–458, 2014.

ANDREEVA, D. V. et al. Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures. **Advanced Materials**, v. 20, n. 14, p. 2789–2794, 2008.

ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V.; SHCHUKIN, D. G. Layer-by-Layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 7, p. 1954–1962, 2010.

ANSARI, S. A. et al. Band gap engineering of CeO<sub>2</sub> nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Adv.**, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014.

ANTON PAAR. **Analísadores de tamanho de partículas - Série Litesizer**. Anton Paar GmbH, , 2022.

AZAD, T.; AHMED, S. Common milk adulteration and their detection techniques. **International Journal of Food Contamination**, v. 3, n. 1, p. 22, 2016.

BAALOUSHA, M. et al. Characterisation of structural and surface speciation of representative commercially available cerium oxide nanoparticles. **Environmental Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 377, 2010.

BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

BANHAM, D. et al. Effect of CeO<sub>x</sub> crystallite size on the chemical stability of CeO<sub>x</sub> nanoparticles. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 10, p. F1075–F1080, 2014.

BARAUSKIENĖ, I.; VALATKA, E. Layer-by-layer electrodeposition of high-capacitance nickel–cobalt oxides on FTO substrate. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 11, p. 10311–10320, 2019.

BARRAT, J.-L.; JOANNY, F. Theory of polyelectrolyte solutions. Em: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Eds.). **Advances in Chemical Physics**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 1–66.

BELLMANN, C. et al. **Dynamic and electrophoretic light scattering: guidelines for particle size analysis and zeta potential determination**. First edition ed. Graz: Anton Paar, 2019.

BOUDOU, T. et al. Multiple functionalities of polyelectrolyte multilayer films: New biomedical applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 4, p. 441–467, 2010.

BOURA, C. et al. Endothelial cells grown on thin polyelectrolyte multilayered films: an evaluation of a new versatile surface modification. **Biomaterials**, v. 24, n. 20, p. 3521–3530, 2003.

BRASIL, M. DA A., Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n° 76, de 26 de novembro de 2018. . 2018.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS. **BI-200SM Research Goniometer**. Brookhaven Instruments, 2023. Disponível em: <<https://www.brookhaveninstruments.com/product/bi-200sm-research-goniometer/>>. Acesso em: 2 set. 2023

CEDERVALL, T. et al. Understanding the nanoparticle–protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 7, p. 2050–2055, 2007.

CHE, B. H. X. et al. Layer-by-layer assembly of iron oxide magnetic nanoparticles decorated silica colloid for water remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 68–78, 2014.

CHEN, H.-S. et al. **Synthesis and characterization of nano ceria for biological applications**. (S. W. Kang et al., Eds.). Em: NANO-BIO SENSING, IMAGING AND SPECTROSCOPY. Jeju, Republic of Korea: 2013. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2018564>>

CHIARELLI, P. A. et al. Controlled fabrication of polyelectrolyte multilayer thin films using spin-assembly. **Advanced Materials**, v. 13, n. 15, p. 1167–1171, 2001.

CHUN, M.-S.; IL CHO, H.; SONG, I. K. Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions. **Desalination**, v. 148, n. 1–3, p. 363–368, 2002.

CIPRIANO, J. DE P. **Estudos de multicamadas de polieletrólitos via elipsometria**. Dissertação de Mestrado—Volta Redonda, RJ: Universidade Federal Fluminense, 2019.

COSTA, R. A. et al. Quantification of milk adulterants (starch, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and NaClO) using colorimetric assays coupled to smartphone image analysis. **Microchemical Journal**, v. 156, p. 104968, 2020.

DAKHARA, S.; ANAJWALA, C. Polyelectrolyte complex: A pharmaceutical review. **Systematic Reviews in Pharmacy**, v. 1, n. 2, p. 121, 2010.

DAMATOV, D.; MAYER, J. M. (Hydro)peroxide ligands on colloidal cerium oxide nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 52, n. 67, p. 10281–10284, 2016.

DARROUDI, M. et al. Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 2041–2045, 2014.

DE SOUZA, G. C. S. et al. A multicommuted flow system for fast screening/sequential spectrophotometric determination of dichromate, salicylic acid, hydrogen peroxide and starch in milk samples. **Food Control**, v. 46, p. 127–135, 2014.

DECHER, G.; HONG, J. D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 95, n. 11, p. 1430–1434, 1991.

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210–211, p. 831–835, 1992.

DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. (EDS.). **Multilayer thin films: Sequential assembly of nanocomposite materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

DETZEL, C. J.; LARKIN, A. L.; RAJAGOPALAN, P. Polyelectrolyte multilayers in tissue engineering. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 17, n. 2, p. 101–113, 2011.

DOS SANTOS DE MACEDO, B. et al. Effect of pH on the complex coacervation and on the formation of layers of sodium alginate and PDADMAC. **Langmuir**, v. 36, n. 10, p. 2510–2523, 2020.

DUTTA, D. et al. Green synthesized cerium oxide nanoparticle: A prospective drug against oxidative harm. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 147, p. 45–53, 2016.

ELBATAL, F. H. A. et al. Optical and FT infrared absorption spectra of 3d transition metal ions doped in NaF-CaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass and effects of gamma irradiation. **Journal of Solid State Physics**, v. 2014, p. 1–8, 2014.

ELBERT, D. L.; HERBERT, C. B.; HUBBELL, J. A. Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces. **Langmuir**, v. 15, n. 16, p. 5355–5362, 1999.

FEREYDOUNI, N. et al. Nanoceria: Polyphenol-based green synthesis, mechanism of formation, and evaluation of their cytotoxicity on L929 and HFFF2 cells. **Journal of Molecular Structure**, v. 1186, p. 23–30, 2019.

FU, J.; SCHLENOFF, J. B. Driving Forces for Oppositely Charged Polyion Association in Aqueous Solutions: Enthalpic, Entropic, but Not Electrostatic. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 3, p. 980–990, 2016.

GAYNOR, J. D. et al. Enzyme-free detection of hydrogen peroxide from cerium oxide nanoparticles immobilized on poly(4-vinylpyridine) self-assembled monolayers. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 28, p. 3443, 2013.

GHIORGHITA, C.-A.; BUCATARIU, F.; DRAGAN, E. S. Influence of cross-linking in loading/release applications of polyelectrolyte multilayer assemblies. A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 105, p. 110050, 2019.

GHOSTINE, R. A.; MARKARIAN, M. Z.; SCHLENOFF, J. B. Asymmetric growth in polyelectrolyte multilayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 20, p. 7636–7646, 2013.

GIONA, R. M.; VITORAZI, L.; LOH, W. Assessing the contribution of the neutral blocks in DNA/block-copolymer polyplexes: Poly(acrylamide) vs. poly(ethylene Oxide). **Molecules**, v. 28, n. 1, p. 398, 2023.

GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 2, p. 473–480, 2011.

GONZALEZ CASTAÑO, M. et al. Pt vs. Au in water–gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 1–9, 2014.

GOUJON, G. et al. Antioxidant activity and toxicity study of cerium oxide nanoparticles stabilized with innovative functional copolymers. **Advanced Healthcare Materials**, v. 10, n. 11, p. 2100059, 2021.

GRIBOVA, V.; AUZELY-VELTY, R.; PICART, C. Polyelectrolyte multilayer assemblies on materials surfaces: From cell adhesion to tissue engineering. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 5, p. 854–869, 2012.

GUISBIERS, G.; MEJÍA-ROSALES, S.; LEONARD DEEPAK, F. Nanomaterial properties: Size and shape dependencies. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–2, 2012.

GULICOVSKI, J. J.; BRAČKO, I.; MILONJIĆ, S. K. Morphology and the isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 868–873, 2014.

GUZMÁN, E. et al. Polyelectrolyte multilayers containing triblock copolymers of different charge ratio. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 11494–11502, 2010.

HAMDI, M.; SALEH, M. N.; POULIS, J. A. Improving the adhesion strength of polymers: effect of surface treatments. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 34, n. 17, p. 1853–1870, 2020.

HANAFY, B. I. et al. Ethylene glycol coated nanoceria protects against oxidative stress in human lens epithelium. **RSC Advances**, v. 9, n. 29, p. 16596–16605, 2019.

HANSDA, C. et al. Photophysical behavior of layer-by-layer electrostatic self-assembled film of azo dye Chromotrope-2R and a polycation. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 347–355, 2016.

HAQUE, E. et al. Nanoarchitected graphene-organic frameworks (GOFs): Synthetic strategies, properties, and applications. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 13, n. 23, p. 3561–3574, 2018.

HE, J. et al. Layer-by-Layer pirfenidone/cerium oxide nanocapsule dressing promotes wound repair and prevents scar formation. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 1830, 2022.

HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.

HUSSEIN, M. A.; KHAN, A.; ALAMRY, K. A. A highly efficient electrochemical sensor containing polyaniline/cerium oxide nanocomposites for hydrogen peroxide detection. **RSC Advances**, v. 12, n. 49, p. 31506–31517, 2022.

ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 6, p. 569–594, 1966.

INERBAEV, T. M. et al. Aqueous medium induced optical transitions in cerium oxide nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 9, p. 6217–6221, 2015.

IZQUIERDO, A. et al. Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. **Langmuir**, v. 21, n. 16, p. 7558–7567, 2005.

IZUMRUDOV, V. A.; MUSSABAYEVA, B. K.; MURZAGULOVA, K. B. Polyelectrolyte multilayers: preparation and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 87, n. 2, p. 192–200, 2018.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, n. 1, p. 262, 2022.

JU, X. et al. Colloidal stability and catalytic activity of cerium oxide nanoparticles in cell culture media. **RSC Advances**, v. 10, n. 65, p. 39373–39384, 2020.

KARAKOTI, A. S. et al. Direct synthesis of nanoceria in aqueous polyhydroxyl solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 46, p. 17232–17240, 2007.



KHAN, Y. et al. Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1386, 2022.

KO, H.-H. et al. Growth and optical properties of cerium dioxide nanocrystallites prepared by coprecipitation routes. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4055–4064, 2014a.

KO, H.-H. et al. Isothermal crystallization kinetics and effect of crystallinity on the optical properties of nanosized CeO<sub>2</sub> powder. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6663–6671, 2014b.

KOENIG, J.-F.; MARTEL, D. Applying UV–Vis spectroscopy to step-by-step molecular self assembly on surface: Does it bring pertinent information? **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 3865–3872, 2008.

LANDI, S. et al. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, p. 114573, 2022.

LANKALAPALLI, S.; KOLAPALLI, V. R. M. Polyelectrolyte complexes: A review of their applicability in drug delivery technology. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 71, n. 5, p. 481, 2009.

LE CERF, D. et al. Formation of polyelectrolyte complexes with diethylaminoethyl dextran: Charge ratio and molar mass effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 217–224, 2014.

LENGERT, E. V. et al. Nanoparticles in polyelectrolyte multilayer layer-by-layer (LbL) films and capsules—Key enabling components of hybrid coatings. **Coatings**, v. 10, n. 11, p. 1131, 2020.

LI, H. et al. Photocatalytic nanocomposite films fabricated by layer-by-layer self-assembly of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and lignosulfonates. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 1605–1610, 2012.

LIU, H. et al. Effect of electrostatic interactions on the structure and dynamics of a model polyelectrolyte. I. Diffusion. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 17, p. 7556–7566, 1998.

LUXBACHER, T. **The ZETA Guide Principles of the streaming potential technique**. Anton Paar GmbH, , 2014.

MA, N. et al. Polymer micelles as building blocks for the incorporation of azobenzene: Enhancing the photochromic properties in layer-by-layer films. **Langmuir**, v. 22, n. 8, p. 3906–3909, 2006.

MA, W. et al. Layer-by-layer assembly and electrochemical study of alizarin red S-based thin films. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 165, 2019.

MALIK, P. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Separation and Purification Technology**, v. 36, n. 3, p. 167–175, 2004.

MALVERN PANALYTICAL. **Zetasizer Advance Range - Light Scattering for every application**. Malvern Panalytical, , 2020.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007.

MAZA, E. et al. pH-responsive ion transport in polyelectrolyte multilayers of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) (PSS-MA) bearing strong- and weak anionic groups. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 44, p. 29935–29948, 2015.

MEKA, V. S. et al. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 11, p. 1697–1706, 2017.

MERCK KGAA. **Poly(diallyldimethylammonium chloride) solution average Mw 200,000-350,000 (medium molecular weight), 20 wt. % in H2O | Sigma-Aldrich**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/>>. Acesso em: 28 jun. 2021.

MICHNA, A. et al. Formation of PDADMAC monolayers evaluated in situ by QCM and streaming potential measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 170–177, 2014.

MORI, H. et al. Organic–inorganic nanoassembly based on complexation of cationic silica nanoparticles and weak anionic polyelectrolytes in aqueous and alcohol media. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1934–1944, 2004.

MÜLLER, M. Sizing, Shaping and Pharmaceutical Applications of Polyelectrolyte Complex Nanoparticles. Em: MÜLLER, M. (Ed.). **Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State II**. Advances in Polymer Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. v. 256p. 197–260.

NAN, Q.; LI, P.; CAO, B. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 521–528, 2016.

NEAL, C. J. et al. Picomolar detection of hydrogen peroxide using enzyme-free Inorganic nanoparticle-based sensor. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1324, 2017.

OLENYCH, I. B. et al. Effect of graphene oxide on the properties of porous silicon. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 43, 2016.

OLENYCH, I. B. et al. Electrical and photoelectrical properties of reduced graphene oxide—porous silicon nanostructures. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 272, 2017.

ORIEKHOVA, O.; STOLL, S. Effects of pH and fulvic acids concentration on the stability of fulvic acids – cerium (IV) oxide nanoparticle complexes. **Chemosphere**, v. 144, p. 131–137, 2016.

OTONI, C. G. et al. Charge Matters: Electrostatic complexation as a green approach to assemble advanced functional materials. **ACS Omega**, v. 5, n. 3, p. 1296–1304, 2020.

OTT, P. et al. Free-standing membranes via covalent cross-linking of polyelectrolyte multilayers with complementary reactivity. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18182–18188, 2010.

PECORA, R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 2, n. 2, p. 123–131, 2000.

PETROVSKY, V. et al. Optical properties of CeO<sub>2</sub> films prepared from colloidal suspension. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2517–2521, 2001.

PICART, C. et al. Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 20, p. 12531–12535, 2002.

POLYSCIENCES. **Poly(acrylic acid), 25% soln. in water [PAA ~50,000]**. Disponível em: <<https://www.polysciences.com/german/poly-acrylic-acid-25-soln-in-water-mw-50-000>>. Acesso em: 28 jun. 2021.

PORCEL, C. et al. From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers. **Langmuir**, v. 22, n. 9, p. 4376–4383, 2006.

PRIFTIS, D. et al. Complex coacervation of poly(ethylene-imine)/polypeptide aqueous solutions: Thermodynamic and rheological characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 39–50, 2013.

RAJ, S.; KUMAR SHARMA, P.; MALVIYA, R. Pharmaceutical and tissue engineering applications of polyelectrolyte complexes. **Current Smart Materials**, v. 3, n. 1, p. 21–31, 2018.

RATTU, G.; KHANSILI, N.; KRISHNA, P. M. Polyacrylic acid modified cerium oxide nanoparticles: Synthesis and characterization as a peroxidase mimic for non-enzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor. **Current Nanoscience**, v. 16, n. 5, p. 816–828, 2020.

REED, K. et al. Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom? **Environ. Sci.: Nano**, v. 1, n. 5, p. 390–405, 2014.

RICHARDSON, J. J.; BJORNMALM, M.; CARUSO, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. **Science**, v. 348, n. 6233, 2015.

RUIZ-TREJO, E. The optical band gap of Gd-doped CeO<sub>2</sub> thin films as function of temperature and composition. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 4, p. 605–610, 2013.

SAHA, B. K. et al. Study on the preservation of raw milk with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) for rural dairy farmers. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 2, n. 1, p. 36–42, 2002.

SAQIB, J.; ALJUNDI, I. H. Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 68–87, 2016.

SCHATZ, C. et al. Formation and properties of positively charged colloids based on polyelectrolyte complexes of biopolymers. **Langmuir**, v. 20, n. 18, p. 7766–7778, 2004.

SCHEEPERS, D. et al. Asymmetric layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration membranes with tunable retention. **Journal of Polymer Science**, v. 59, n. 12, p. 1293–1304, 2021.

SEDIGHI, M. et al. Combined cerium oxide nanocapping and layer-by-layer coating of porous silicon containers for controlled drug release. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 21, p. 14975–14988, 2018.

SEHGAL, A. et al. Precipitation–redispersion of cerium oxide nanoparticles with poly(acrylic acid): Toward stable dispersions. **Langmuir**, v. 21, n. 20, p. 9359–9364, 2005.

SHAN, G. et al. Detection of label-free H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based on sensitive Au nanorods as sensor. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 327–330, 2013.

SHCHUKIN, D. G. et al. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1672–1678, 2006.

SILVA, H. DE S. E. **Estudo da absorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2010.

SINGH, S. et al. Neutron reflectometry characterization of PEI–PSS polyelectrolyte multilayers for cell culture. **Soft Matter**, v. 8, n. 45, p. 11484, 2012.

SIYAWAMWAYA, M. et al. A Review: Overview of novel polyelectrolyte complexes as prospective drug bioavailability enhancers. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 64, n. 18, p. 955–968, 2015.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica / Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R., Crouch ; traducción Dr. Eugenio de la Mora Lugo, M. en C. Jesús Miguel Torres Flores**. Tradução: Eugenio De la Mora Lugo. Novena edición ed. Mexico, D.F.: Cengage Learning, 2015.

SKORODUMOVA, N. V. et al. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 16, p. 166601, 2002.

SUI, Z. **Characterization and applications of pH-responsive polyelectrolyte complex and multilayers**. PhD thesis—Tallahassee: Florida State University, 2004.

TAN, H. L. et al. Temperature dependence of polyelectrolyte multilayer assembly. **Langmuir**, v. 19, n. 22, p. 9311–9314, 2003.

TEKER, M. Ş. et al. An enzyme-free H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on poly(2-aminophenylbenzimidazole)/gold nanoparticles coated pencil graphite electrode. **Electroanalysis**, v. 31, n. 1, p. 75–82, 2019.

TINH, V. D. C.; THUC, V. D.; KIM, D. Chemically sustainable fuel cells via layer-by-layer fabrication of sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes containing cerium oxide nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 634, p. 119430, 2021.

VANGELISTA, S. et al. Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates. **Thin Solid Films**, v. 636, p. 78–84, 2017.

VISAKH, P. M. Polyelectrolyte: Thermodynamics and rheology. Em: P. M., V.; BAYRAKTAR, O.; PICÓ, G. A. (Eds.). **Polyelectrolytes**. Engineering Materials. Cham: Springer International Publishing, 2014. p. 1–17.

VITORAZI, L. et al. Evidence of a two-step process and pathway dependency in the thermodynamics of poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(sodium acrylate) complexation. **Soft Matter**, v. 10, n. 47, p. 9496–9505, 2014.

WAYCHUNAS, G. A.; ZHANG, H. Structure, chemistry, and properties of mineral nanoparticles. **Elements**, v. 4, n. 6, p. 381–387, 2008.

WU, Y. et al. Chitosan nanococktails containing both ceria and superparamagnetic iron oxide nanoparticles for reactive oxygen species-related theranostics. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 4, p. 3604–3618, 2021.

XIA, Z. et al. Surface zeta potential of ALD-grown metal-oxide films. **Langmuir**, v. 37, n. 39, p. 11618–11624, 2021.

XIONG, S. et al. Determination of ultra-low milk fat content using dual-wavelength ultraviolet spectroscopy. **Journal of Dairy Science**, v. 99, n. 12, p. 9652–9658, 2016.

XU, C.; QU, X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. **NPG Asia Materials**, v. 6, n. 3, p. e90–e90, 2014.

YAN, M. et al. Electrostatic complexation of polyelectrolyte and magnetic nanoparticles: From wild clustering to controllable magnetic wires. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 198, 2014.

YOON, J.-W. et al. A New Strategy for Humidity Independent Oxide Chemiresistors: Dynamic Self-Refreshing of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sensing Surface Assisted by Layer-by-Layer Coated CeO<sub>2</sub> Nanoclusters. **Small**, v. 12, n. 31, p. 4229–4240, 2016.

ZELJKOVIĆ, S. et al. Solvent-deficient synthesis of cerium oxide: Characterization and kinetics. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 10063–10071, 2019.

ZEMPLIČ, L. F. et al. Physicochemical characterization of packaging foils coated by chitosan and polyphenols colloidal formulations. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 2, p. 495, 2020.

ZHANG, M.; SU, L.; MAO, L. Surfactant functionalization of carbon nanotubes (CNTs) for layer-by-layer assembling of CNT multi-layer films and fabrication of gold nanoparticle/CNT nanohybrid. **Carbon**, v. 44, n. 2, p. 276–283, 2006.

ZHANG, P. et al. Assembly of neutral conjugated polymers with layered double hydroxide nanosheets by the layer-by-layer method. **RSC Advances**, v. 6, n. 97, p. 94739–94747, 2016a.

ZHANG, S. et al. Nanostructured composite films of ceria nanoparticles with anti-UV and scratch protection properties constructed using a layer-by-layer strategy. **Applied Surface Science**, v. 382, p. 316–322, 2016b.

ZHANG, X. et al. Dopamine detection with multilayer thin film prepared by using polyacrylic-acid-coated nano-ceria via layer-by-layer assembly. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 166–167, p. 695–701, 2012.

ZHANG, X.; CHEN, H.; ZHANG, H. Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods. **Chem. Commun.**, n. 14, p. 1395–1405, 2007.

ZHANG, Y. et al. Layer-by-layer construction of graphene oxide (GO) framework composite membranes for highly efficient heavy metal removal. **Journal of Membrane Science**, v. 515, p. 230–237, 2016c.

ZHAO, L. et al. Nanoparticle vaccines. **Vaccine**, v. 32, n. 3, p. 327–337, 2014.

ZVYAGINA, A. I. et al. Layer-by-layer assembly of porphyrin-based metal–organic frameworks on solids decorated with graphene oxide. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 948–957, 2017.