



## Geração de Filmes de Titânia meso-macroporosa por Modelagem de Esferas de Látex

### Generation of meso-macroporous Titania Films by Latex Beads Templating

Weverton Martiniano Moreira<sup>1</sup>; Giselly Correia Cavalcante<sup>2</sup>;  
Johnatan Duarte de Freitas<sup>3</sup>; Jonas dos Santos Sousa<sup>4</sup>;  
Alan John Duarte de Freitas<sup>5</sup>; Djalma de Albuquerque Barros Filho<sup>6</sup>

<sup>1</sup>ORCID n° <https://orcid.org/0000-0002-5362-738X>, estudante – bolsista: IFAL/PRPI; Instituto Federal de Alagoas – Campus

Maceió IFAL; Maceió, Alagoas; Brazil. [wevertonm123@gmail.com](mailto:wevertonm123@gmail.com);

<sup>2</sup>ORCID n° <https://orcid.org/0000-0003-0592-6104>, estudante – bolsista: FAPEAL; IFAL; Brazil. [giselly.c.cavalcante@gmail.com](mailto:giselly.c.cavalcante@gmail.com);

<sup>3</sup>ORCID n° <https://orcid.org/0000-0002-6977-3322>, professor; IFAL; Brazil. [johnnatandf@gmail.com](mailto:johnnatandf@gmail.com);

<sup>4</sup>ORCID n° <http://orcid.org/0000-0003-0498-1152>, professor; IFAL; Brazil. [jonas@ifal.edu.br](mailto:jonas@ifal.edu.br);

<sup>5</sup>ORCID n° <https://orcid.org/0000-0001-9673-7338>, professor; IFAL; Brazil. [alan.freitas@ifal.edu.br](mailto:alan.freitas@ifal.edu.br);

<sup>6</sup>ORCID n° <https://orcid.org/0000-0001-7612-0816>, professor; IFAL; Brazil. [djalma.filho@ifal.edu.br](mailto:djalma.filho@ifal.edu.br)

Todo o conteúdo expresso neste artigo é de inteira responsabilidade dos seus autores.

Recebido em: 16 de outubro de 2020; Aceito em: 24 de novembro de 2020; publicado em 31 de janeiro de 2021. Copyright© Autor, 2021.

**RESUMO:** Este artigo trata da síntese e formação de filmes de titânia meso-macroporosa por meio da modelagem de esferas de látex. A infiltração do molde por solução precursora de titânia resultou em filmes compactos que geraram uma rede de poros invertida decorrente da remoção do molde como foi observado por medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O objetivo deste trabalho consiste em analisar a deposição de esferas de látex em substratos de vidro e eventual infiltração por solução precursora de titânia mesoporosa. O produto final foi filmes compactos com porosidade na escala micrométrica definida pelas esferas de látex. A síntese das esferas de látex realizou-se na ausência de N<sub>2</sub> e a solução precursora de titânia foi obtida a partir do sistema ternário: HCl/P-123/1 Butanol. A caracterização dos filmes por MEV realizou-se após a remoção dos moldes de esferas de látex por calcinação em um forno tubular. A aparência dos filmes foi compacta para o filme de 30% V/V<sub>0</sub> e houve uma rede de poros bem definida observada na caracterização por MEV associada à presença das esferas de látex que se auto-estruturaram pela técnica de Evaporação Controlada de Solvente (ECS). A caracterização da superfície por MEV mostrou que esferas de látex depositam em substratos vítreos e formaram uma rede de poros que poderia ser aplicada em dispositivos funcionais como: células solares, catalisadores e baterias. Há necessidade de diminuir a concentração da dispersão para formar filmes com monocamadas homogêneas que se tornem transparentes à luz visível.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotecnologia, óxido semiconductor, materiais auto-estruturados

**ABSTRACT:** This article deals with the synthesis and formation of mesoporous titania films by latex beads templating. The infiltration of latex template by titanium precursor solution resulted in compact films that generated an inverted pore network resulting from the latex removal as it was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements. The goal of this work is to analyze the deposition of latex beads on glassy substrates and eventual infiltration by precursor solution of mesoporous titania. The final product was bulky films with porosity in the micrometric scale defined by latex beads. The synthesis of latex beads was carried out in the absence of N<sub>2</sub> and the titania precursor solution was obtained from the ternary system: HCl/P-123/1 Butanol. The characterization of films by SEM was carried out after the removal of latex template by calcination in a tubular oven. The appearance of films was compact for 30% V/V<sub>0</sub> dispersion concentration and there was a well-defined pore network observed in the SEM characterization associated with the presence of latex beads that assembles by Solvent Controlled Evaporation (SCE) technique. SEM characterization showed that latex beads coated on glass substrates and formed a network structure that could be applied to functional devices like solar cells, catalyzers and batteries. It is necessary to decrease the concentration of the dispersion to form films with homogeneous monolayers that become transparent to visible light.

**KEYWORDS:** Nanotechnology, semiconductor oxide, self-structured materials.

## INTRODUÇÃO

Óxidos semicondutores têm sido aplicados em dispositivos funcionais a partir do uso de esferas de látex atuando como molde para a formação de uma rede de poros invertida (CARBAJO et.al., 2003; CHO et al., 2014; LI et al., 2005). Há relatos na literatura da aplicação de esferas de látex principalmente na preparação de óxidos semicondutores macroporosos como: sílica (CHO, 2015; CHO, 2016), titânia (LIU et al., 2016; FENG et al., 2015) e zircônia (CHUL, 2016).

Isto se deve principalmente a sua facilidade em se autoarranjar formando moldes com domínios cristalográficos na escala micrométrica o que resultou na geração de materiais macroporosos com diferentes composições que poderiam ser aplicados na preparação de dispositivos funcionais como: cristais fotônicos (TEXTER, 2003; MÜLLER et al., 2000), baterias (NOWACK et al., 2015; MAO; WANG; DU, 2013) e catalisadores (QUESADA-GONZÁLEZ; MERKOÇI, 2015; SAKAI; NIWA; IKUMA, 2018).

Contudo, as esferas de látex não induzem porosidade na escala mesométrica o que só ocorre com uso de surfactantes como tem sido relatado na preparação de sílica e titânia mesoporosa (TIAN et al., 2008; SILVA et al., 2017). O uso de copolímeros como o P-123 na síntese de titânia mesoporosa resultou num material com estrutura cristalina e mesoporosidade definidas. Há necessidade, porém, de que haja acessibilidade a estes poros no interior da titânia o que só será possível com a presença de macroporos decorrentes da presença de esferas de látex atuando como molde durante a consolidação da estrutura mesoporosa no óxido semicondutor

Para isto, a incorporação de esferas de látex à titânia mesoporosa poderá resultar em uma nova arquitetura de poros cuja principal característica seja não apenas um aumento significativo em sua área superficial mas sim em um efetivo contato de todas as suas moléculas com o meio externo. Este aspecto poderá introduzir uma nova linha de pesquisa em materiais auto-estruturados que resultará na combinação de interações entre partículas tanto na escala mesométrica como micrométrica de modo a gerar um material auto-estruturado em que todas as moléculas participem do processo de transferência de carga.

Este artigo discute portanto uma abordagem diferenciada em relação aquela já existente na literatura na qual a formação de arranjos auto-estruturados ocorre por

deposição química a vapor ou eletroquímica (NORRIS; VLASOV, 2001). A modelagem por esferas de látex por evaporação controlada de solvente sobressai neste aspecto por se tratar de uma técnica rápida e economicamente viável já que necessita de uma infraestrutura disponível em laboratórios de química geral. Assim sendo, os objetivos deste trabalho foram alcançados ao se gerar arranjos auto-estruturados de esferas de látex sintetizadas na ausência de  $N_2$  por uma técnica simples disponível para institutos de pesquisa com menores recursos financeiros para síntese de materiais aplicados à nanotecnologia.

## REFERENCIAL TEORICO

Há relatos na literatura referentes à aplicação de partículas coloidais na geração de materiais auto-estruturados (LIN et al., 2009; KHITROV et al., 2001; BERGAMASCO et al., 2019), mas há outros aspectos a serem analisados como homogeneidade de tamanho e forma além de etapas na preparação que inviabilizam a produção de óxidos macroporosos em escala industrial. Assim sendo, a geração de óxidos macroporosos a partir das técnicas descritas por Holland et al. (1998, 1999) continuam a ser aplicadas até os dias atuais com algumas variações como descritos na geração de nanofios de látex (SILVA et al, 2017). As esferas de látex podem ser auto-arranjadas por uma técnica simples denominada Evaporação Controlada de Solvente (ECS) (CREPALDI et al., 2003; GU; SCHÜTH, 2014) que permite obter filmes auto-arranjados através da atuação de forças capilares em partículas coloidais quando a espessura do menisco é da mesma ordem do diâmetro das partículas coloidais. A infiltração da solução precursora de titânia realiza-se por meio de procedimentos descritos na literatura em que é possível obter titânia mesoporosa com a fase cristalina anatase definida o que é importante para que os processos de transferência de carga para o substrato sejam efetivos no filme semicondutor (CHOI, et al., 2004).

## PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

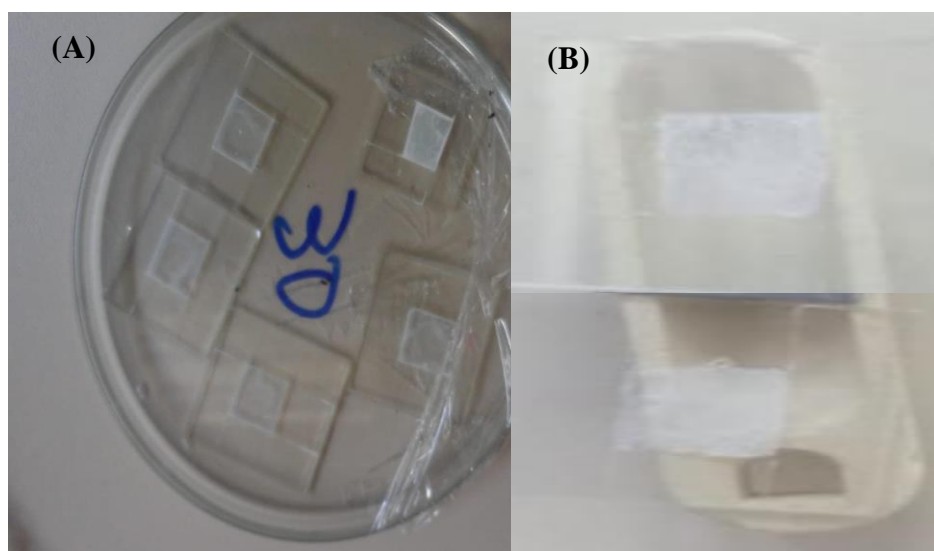
As esferas de látex foram sintetizadas a partir da polimerização de estireno na presença do persulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) como iniciador. A síntese realizou no Instituto Federal de Alagoas – Campus Maceió no Laboratório de Química Geral do Grupo de Química. Este procedimento encontra-se descrito na literatura em que se utiliza um volume de 75 mL para uma massa de  $K_2SO_4$  equivalente a 0,9659g (SILVA et al., 2017). Nesta síntese foi utilizado um recipiente cilíndrico correspondente a um frasco de vidro comercial com tampa de “teflon” rosqueada. O volume total dos reagentes após a adição de água destilada era de 1L. A temperatura da dispersão foi mantida em torno de 70 °C com o uso de aquecedor magnético. A rotação também era mantida através de um agitador mecânico com valor constante equivalente a 600 RPM. Partículas coloidais com dimensões superiores a 250 nm se formam tornando opaca a dispersão. Este fenômeno ocorre durante a síntese que se finaliza após 4 horas de agitação e temperatura constantes. A dispersão é resfriada a temperatura ambiente e filtrada para evitar a formação de aglomerados. O líquido é mantido resfriado em temperatura no intervalo de 15 a 20 °C.

A dispersão original foi diluída numa concentração de 30% V/V<sub>o</sub> e espalhada em 5 lâminas de vidro comerciais com uma área delimitada de 1 cm<sup>2</sup> através de fitas adesivas. Espalhou-se em cada lâmina o volume correspondente a 30 mL da dispersão. Os filmes foram levados a estufa a 50 °C para que se efetuasse o seu ordenamento. Utilizou-se para isto de uma placa de Petri coberta com outra placa para controlar a evaporação do solvente. Um total de cinco amostras foi utilizado nesta pesquisa: uma não foi infiltrada, duas foram infiltradas, mas sem tratamento térmico; duas foram infiltradas com tratamento térmico. A solução de titânia mesoporosa foi sintetizada de acordo com os procedimentos relatados na literatura e quatro moldes de esferas de látex receberam 30 mL de solução precursora de titânia através de uma micropipeta (CHOI et al., 2004). Destas quatro amostras duas foram selecionadas para que se realizasse o tratamento térmico em um forno tubular. O tratamento térmico consistia em uma rampa de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup> até atingir um patamar de 600°C mantido por uma hora. O resfriamento realizou-se a temperatura ambiente e os filmes eram opacos com granulações decorrentes da formação de titânia porosa. A caracterização por MEV foi realizada no equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU. Três lâminas

com filme foram levadas a uma evaporadora de ouro para aumentar a condução da amostra ao feixe de elétrons. Estas amostras correspondiam ao molde sem titânia, molde com titânia e titânia sem molde após tratamento térmico. A deposição de ouro durou 10 minutos, onde se formou uma camada condutora homogênea. A amostra foi posteriormente levada à câmara de vácuo sendo submetido à varredura do feixe de elétrons para caracterização de sua superfície visando a análise da sua morfologia e topografia de superfície.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A mostra os filmes de titânia mesoporosa obtidos durante esta etapa do trabalho experimental sem tratamento térmico para a dispersão de 30%V/V<sub>o</sub>. Há quatro moldes após a infiltração da solução precursora de titânia mesoporosa que se apresentam transparentes. Não há escorrimento pelas fitas adesivas assegurando que a evaporação ocorreu em uma área restrita. A Figura 1B ilustra o filme de titânia após o tratamento térmico que apresenta uma superfície granulada e opaca a ser caracterizada por MEV.



**Figura 1.** Etapas da preparação de filmes de titânia em substratos placas de vidro: (A) – moldes de esferas de látex; (B) – filmes de titânia meso-macroporosa após remoção do molde de esferas de látex.

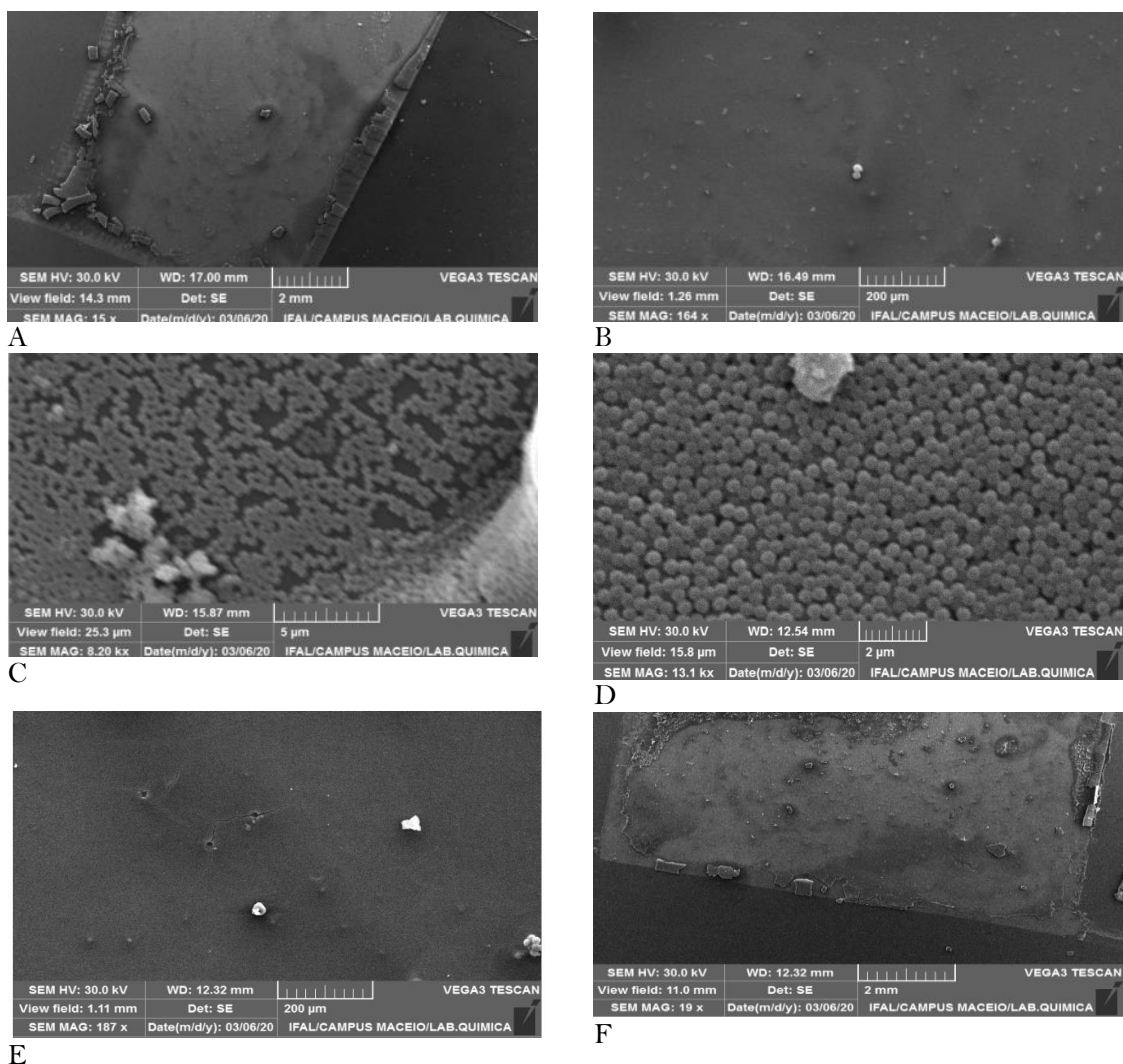
A cobertura dos substratos de vidros pelos moldes de esferas de látex utilizados para a geração de titânia mesoporosa pode ser analisada na microfotografia da Figura 2.

Nota-se que há um recobrimento efetivo de todo o substrato pela dispersão de 30 % V/V<sub>0</sub> (Figura 2A). Desta forma, espera-se que haja poros ao longo de todo o substrato desde que o volume de titânia seja adequado para a infiltração. A topografia da superfície é homogênea, mas há uma rugosidade decorrente da presença das esferas de látex (Figura 2B). Estima-se que o molde tenha cerca de umas cinco camadas de esferas de látex a partir do perfil na extremidade inferior direita da Figura 2C. O diâmetro das esferas de látex é estimado em 500 nm como pode ser visto nas partículas distribuídas ao longo do substrato. Portanto, esta técnica possibilita gerar camadas de esferas de látex com espessuras de 2,5 μm que podem ser alteradas seja pelo volume da dispersão ou área delimitada no substrato de acordo com as prioridades da pesquisa a ser realizada.

A topografia do nanocompósito látex-titânia também é ilustrada na Figura 2. Assim como ocorreu com o molde, o nanocompósito preenche homoganeamente o substrato (Figura 2D). A topografia também é lisa e rugosa como se previa já que a infiltração pela ação da gravidade foi lenta e efeitos de hidrólise da solução precursora de titânia não interferiram no preenchimento do molde durante o procedimento experimental (Figura 2E). No entanto, o volume de 30 μL de solução precursora de titânia não foi adequado para preencher o molde como mostra a Figura 2F. Portanto, espera-se que após a remoção do molde o substrato não esteja completamente preenchido pela titânia mesoporosa.

A Figura 3 confirma esta hipótese quando se analisa a topografia da titânia mesoporosa após a remoção do molde. Nota-se que o substrato não se apresenta mais homoganeamente recoberto pelo molde (Figura 3A). Há regiões vazias em que a solução precursora de titânia não penetrou e outras estão preenchidas com rachaduras decorrentes da remoção do molde. A Figura 3B mostra que nestas regiões a topografia é homogênea e rugosa como se espera para uma infiltração efetiva do molde de esferas de látex. Esta rugosidade deve-se aos poros decorrentes da remoção das esferas de látex como pode ser observado na Figura 3C e coerente com resultados descritos na literatura (BARROS FILHO et al., 2005; BARROS FILHO et al., 2012; LANATA et al., 2001; HOLLAND et al., 1998; HOLLAND et al., 1999) em que se observa a presença de uma estrutura de rede de poros. No entanto, a concentração da dispersão de esferas de látex 30% V/V<sub>0</sub> foi maior do que a relatada na literatura. Isto fez com que a estrutura de poros não fosse contínua já que grande parte das esferas de látex não foi infiltrada efetivamente pela solução de titânia meso-macroporosa. Assim sendo, há geração de

filmes porosos de titânia como se pretendia neste artigo, porém, há necessidade de ajustar o volume de solução precursora de titânia para um recobrimento homogêneo do substrato. Caso o volume de dispersão seja reduzido, será possível recobrir o filme com uma monocamada de modo que seja gerado um filme transparente que poderá ser aplicado em células solares e janelas electrocrômicas.

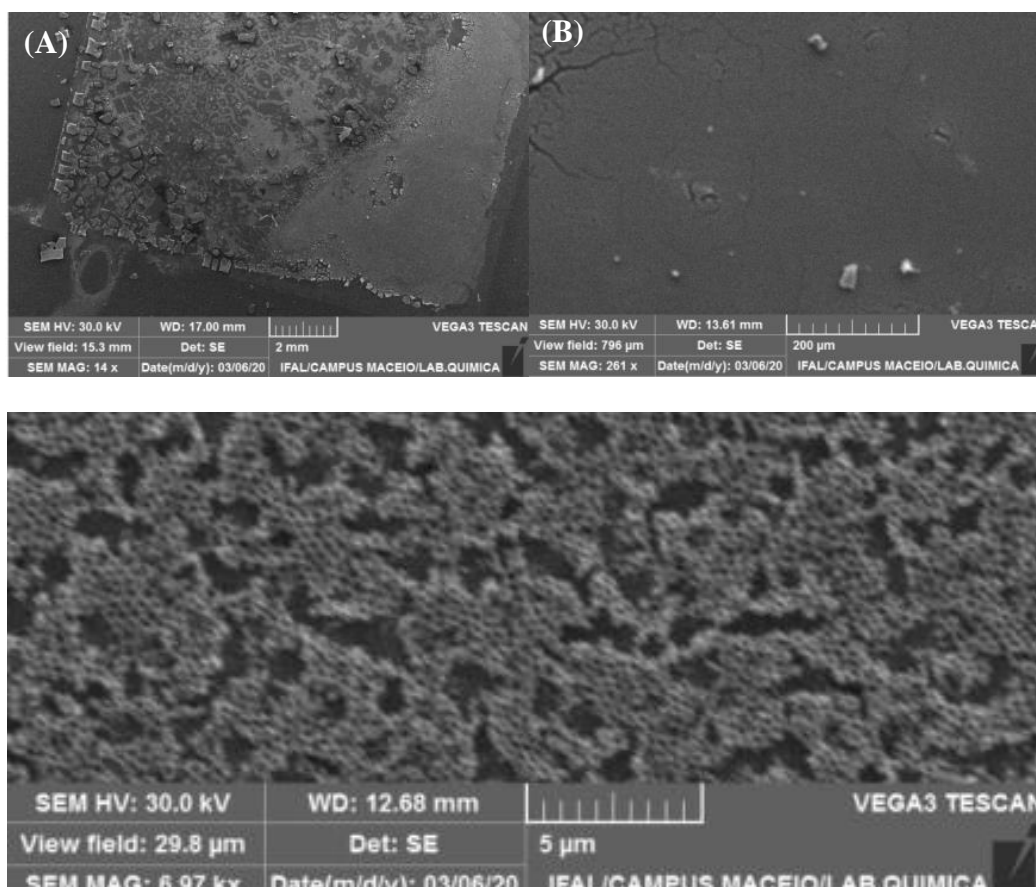


**Figura 2.** Molde e Nanocomposito titânia-látex de esferas de látex depositado em substrato vítreo em diferentes magnificações: (A) – 15X - Molde; (B) – 164X - Molde ; (C) – 8.200X - Molde ; (D) – 19X - Nanocomposito; (E) – 187X - Nanocomposito; (F) – 13.100X – Nanocomposito.

## CONCLUSÃO

O objetivo da pesquisa deste trabalho foi alcançado com a produção de filmes de titânia porosa. Os resultados aqui apresentados mostram que a técnica ECS para geração

de filmes de titânia porosa é adequada. Há necessidade de ajustar o volume de dispersão e solução precursora de titânia para que o recobrimento seja homogêneo e a infiltração efetiva. A principal contribuição desta pesquisa consiste em direcionar a geração de filmes transparentes por meio da diminuição do volume da dispersão de 30%. Isto faria com que houvesse uma redução das monocamadas das esferas de látex com formação de filmes transparentes. O volume da solução precursora de titânia, por sua vez, teria que ser ajustado para que não excedesse o volume de poros disponíveis do molde e com isto disponibilizasse uma rede de poros ao longo de todo o substrato para reações químicas com o filme de titânia. Isto seria objetivo de pesquisas futuras para que o protocolo experimental deste trabalho contribuísse para fabricação de filmes transparentes e compactos a serem aplicados em janelas eletrocromáticas e células solares.



**Figura 3.** Titânia com rede de poros auto-arranjada depositada em substrato vítreo com diferentes magnificações: (A) - 14X; (B) - 261X; (C) - 6.970X.



## AGRADECIMENTOS

As microfotografias utilizadas neste artigo foram obtidas no Laboratório de Microscopia do IFAL – Campus Maceió. Os autores agradecem ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) através de bolsas de Iniciação Científica oriundas do Edital nº 10 PRPPI/IFAL, de 21 de maio de 2019. Houve também auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através de projeto auxílio (Processo 487978/2013-7).

## REFERÊNCIAS

1. BARROS FILHO, D. A. et al. Effects of self-assembly process of latex spheres on the final topology of macroporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 291, n. 2, p. 448-464, 2005. ISSN 0021-9797. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705005308>.
2. BARROS FILHO, D. et al. Morphology and topography analysis of mesoporous titania templated by micrometric latex sphere arrays. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, p. 84 – 95, 2012. ISSN 1387-1811. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111005828>.
3. BERGAMASCO, R. et al. Modificação self-assembly de membrana de poliamida pela deposição de nanopartículas de dióxido titânio para aplicações no tratamento de água. *Revista Ambiente & Água*, Taubaté, v. 14, n. 3, p. 1 – 13, Maio 2019. ISSN 1980-993X. Disponível em: <<http://www.ambi-agua.net/seer/index.php/ambi-agua/article/view/2114>>. Acesso em: 22 de Novembro de 2020.
4. CARBAJO, M. C. et al. Micro/nano-structural properties of imprinted macroporous titania and zirconia. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 2311 – 2316, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B304062C>.
5. CHO, Y. et al. Spherical meso-macroporous silica particles by emulsion-assisted dual templating. *Materials Express*, v. 4, n. 2, p. 91 – 104, 2014. ISSN 2158-5849. Disponível em: <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/me/2014/00000004/00000002/art00001>.
6. CHO, Y. Synthesis of Latex Particles with Surface Functional Groups and Their

- Applications for the Fabrication of Porous Materials. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 36, n. 9, p. 1237 – 1246, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.966310>.
7. CHO, Y. Fabrication of Hollow or Macroporous Silica Particles by Spray Drying of Colloidal Dispersion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 37, n. 1, p. 23 – 33, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1022655>.
8. CHOI, S. Y. et al. Thermally Stable Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Nanocrystalline Anatase, Meso-nc-TiO<sub>2</sub>: Bulk and Crack-Free Thin Film Morphologies. *Advanced Functional Materials*, v. 14, n. 4, p. 335 – 344, 2004. Disponível em: <https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.200305039>.
9. CHUL, C. M. Three Dimensionally Ordered Microstructure of Polycrystalline Zirconia Ceramics with Micro-Porosity. *J. Korean Ceram. Soc.*, v. 53, n. 1, p. 50 – 55, 2016. Disponível em: <http://www.jkcs.or.kr/journal/view.php?number=8>
10. CREPALDI, E. L. et al. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 32, p. 9770 – 9786, 2003. PMID: 12904043. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja030070g>.
11. FENG, Z. et al. Hollow mesoporous titania microspheres: New technology and enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, v. 357, p. 759 – 765, 2015. ISSN 0169-4332. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215022023>.
12. GU, D.; SCHÜTH, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 43, p. 313 – 344, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60155B>.
13. HOLLAND, B. T.; BLANFORD, C. F.; STEIN, A. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 281, n. 5376, p.

- 538 – 540, 1998. ISSN 0036-8075. Disponível em:  
<https://science.sciencemag.org/content/281/5376/538>.
14. HOLLAND, B. T. et al. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 3, p. 795 – 805, 1999. Disponível em:<https://doi.org/10.1021/cm980666g>.
15. KHITROV, G. Mesoscopic Hollow Titania Spheres Functionalized on Inner Surface with Silver Nanocrystals. *MRS Bulletin*, v. 26, p. 358 – 359, 05 2011
16. LANATA, M. et al. Titania inverse opals for infrared optical applications. *Optical Materials*, v. 17, n. 1, p. 11 – 14, 2001. ISSN 0925-3467. *Optoelectronics I: Materials and Technologies for Optoelectronic Devices*. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346701000131>.
17. LI, H. et al. Ordered macroporous titania photonic balls by micrometer-scale spherical assembly templating. *J. Mater. Chem., The Royal Society of Chemistry*, v. 15, p. 2551 – 2556, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B502976G>.
18. LIN, C.; HUANG, M. H. Formation of Hollow Gallium Nitride Spheres via Silica Sphere Templates. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 3, p. 925 – 929, 2009. Disponível em:<https://doi.org/10.1021/jp8092429>.
19. LIU, Y. et al. Ordered Macro/Mesoporous TiO<sub>2</sub> Hollow Microspheres with Highly Crystalline Thin Shells for High-Efficiency Photoconversion. *Small*, v. 12, n. 7, p. 860 – 867, 2016. Disponível em:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201503420>.
20. MAO, X.; WANG, W.; DU, T. E. Dry-reagent nucleic acid biosensor based on blue dye doped latex beads and lateral flow strip. *Talanta*, v. 114, p. 248 – 253, 2013. ISSN 0039-9140. Disponível em:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013003597>.
21. MÜLLER, M. et al. Dye-Containing Polymer Beads as Photonic Crystals. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 8, p. 2508 – 2512, 2000. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1021/cm000192x>.

22. NORRIS, D.; VLASOV, Y. Chemical Approaches to Three-Dimensional Semiconductor Photonic Crystals. *Advanced Materials*, v. 13, p. 371 – 376, 03 2001.
23. NOWACK, L. V. et al. Design and Fabrication of Microspheres with Hierarchical Internal Structure for Tuning Battery Performance. *Advanced Science*, v. 2, n. 6, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/advs.201500078>.
24. QUESADA-GONZÁLEZ, D.; MERKOÇI, A. Nanoparticle-based lateral flow biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 73, p. 47 – 63, 2015. ISSN 0956-5663. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566315301482>.
25. SAKAI, M.; NIWA, K.; IKUMA, Y. Mesoporous Silica Formed with Short Hydrophobic Triblock Copolymers. *Advanced Porous Materials*, v. 6, p. 61 – 64, 06 2018.
26. SILVA, A. E. dos S. et al. Analysis of Styrene Polymerization Without Surfactant and N<sub>2</sub> Gas in Cylindrical Flask. *Materials Research*, scielo, v. 20, p. 800 – 807, 00 2017. ISSN 1516-1439. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392017000800800&nrm=iso..](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000800800&nrm=iso..)
27. TEXTER, J. Polymer colloids in photonic materials. *Comptes Rendus Chimie*, v. 6, n. 1, p. 1425 – 1433, 2003. ISSN 1631-0748. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074803001966>.
28. TIAN, C. et al. Surfactant/co-polymer template hydrothermal synthesis of thermally stable, mesoporous TiO<sub>2</sub> from TiOSO<sub>4</sub>. *Materials Letters*, v. 62, n. 1, p. 77 – 80, 2008. ISSN 0167-577X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X07004570>.