



Instituto Federal de Alagoas – IFAL
Campus Maceió
Curso de Licenciatura em Química

ANTONY ERNESTO DOS SANTOS SILVA

**SENSIBILIZAÇÃO DE PÓS DE TiO_2 MODELADOS POR ESFERAS DE LÁTEX
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Maceió/AL

2018

ANTONY ERNESTO DOS SANTOS SILVA

**SENSIBILIZAÇÃO DE PÓS DE TiO_2 MODELADOS POR ESFERAS DE LÁTEX
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – IFAL/Campus Maceió, como requisito parcial para obtenção do título de licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Djalma de Albuquerque Barros Filho

Maceió/AL

2018

Catálogo na fonte:
Nalva Maria Amaral - Bibliotecária.
(Biblioteca Benevides Monte – Campus Maceió – IFAL)

S586s

Silva, Antony Ernesto dos Santos.

Sensibilização de pós de TiO_2 modelados por esferas de látex para aplicação em células solares / Antony Ernesto dos Santos Silva. – Maceió : IFAL, 2018.

79 p. : il.

Orientador: Prof^a Dr. Djalma de Albuquerque Barros Filho.

Trabalho de Conclusão de Curso. (Licenciatura em Química).
IFAL, 2018.

Inclui referências bibliográficas e anexo.

1. Química. 2. óxido de Titânia. 3. Esfera de látex. 4. Modelagem Química. 5. DSSCS. I. Título.

CDD 540

Antony Ernesto dos Santos Silva

SENSIBILIZAÇÃO DE PÓS DE TiO_2 MODELADOS POR ESFERAS DE LÁTEX PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Monografia aprovada como requisito parcial
para obtenção do título de Licenciado em
Química, pelo Curso de Licenciatura em
Química, do Instituto Federal de Alagoas,
Campus Maceió, pela seguinte banca
examinadora:

Aprovada em 15/08/2018.

BANCA EXAMINADORA

Djalma de Albuquerque Barros Filho
Prof. Dr. Djalma de Albuquerque Barros Filho (IFAL/Maceió)
Orientador

Johnnatan Duarte de Freitas
Prof. Dr. Johnnatan Duarte de Freitas (IFAL/Maceió)
Examinador

Alex Emanuel Barros Costa
Prof. Dr. Alex Emanuel Barros Costa (IFAL/Maceió)
Examinador

Antonio Osimar S. Silva
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (UFAL/Maceió)
Examinador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela saúde, força, alegria, paz e sua presença maravilhosa em minha vida. Sem essas bênçãos não saberia viver feliz.

A minha família, em especial minha mãe Rosilene, minha rainha, que esteve comigo em todos os momentos da minha vida, principalmente nos difíceis e aflitos, que, graças ao seu imenso amor e carinho, foram superados. Também ao meu pai Antonio, meu padastro Carlos e minha irmã Rebeca, que me deram todo o apoio necessário. As minhas avós Severina e Leci, por todo amor, carinho e incentivo durante toda vida e período da graduação. A Kaiany, meu amor, pelo seu imenso carinho, amor e atenção. A todos vocês meus sinceros e afetuosos agradecimentos.

Ao meu orientador, professor Djalma, pela amizade e atenção desde o dia em que nos conhecemos para início da iniciação científica. Levarei sua amizade por toda a vida, meu amigo.

Aos professores Jesu e Cleylton, pela amizade, confiança e por abrirem os espaços de suas aulas para que eu pudesse fazer meus estágios do curso.

Aos professores Alan John e Jonas, pela confiança, amizade e oportunidades concedidas.

As minhas amigas de laboratório do IFAL, Jisele e Lauri, pelas medidas de DSC/TGA e absorvância por Espectrofotometria realizadas no IFAL.

Ao professor Osimar, pelas medidas de Raios-X realizadas na UFAL e pela amizade.

Ao professor Cristiano e a Maximilia, pelas medidas de SAXS realizadas na USP.

Ao professor Johnnatan, pelas medidas de MEV realizadas no IFAL, pela amizade e confiança.

Ao professor Phabyanno, pelas medidas de MEV realizadas no IFAL, pela amizade, pela coorientação durante a iniciação científica e pela sua contribuição enquanto coordenador do curso. Aprendi muito com o senhor, professor.

Ao professor Abel, pela sua atenção na resolução de questões da coordenação do curso para que eu pudesse obter meu diploma.

Aos meus amigos de laboratório e da turma, que ganhei durante este período maravilhoso de crescimento e amadurecimento.

A todos os outros que não foram citados, mas que contribuíram de alguma forma, meus sinceros agradecimentos.

“Grandes coisas fez o SENHOR por nós, e, por isso, estamos alegres.”

(Salmos 126 : 3)

“Se há algo bom em nós isto é proveniente da Graça de Deus.”

Paul Washer

“Para se chegar ao topo não precisa ser o melhor, basta ser o mais esforçado.”

Desconhecido

RESUMO

O suprimento mundial de energia é derivado da queima de combustíveis fósseis, em especial do petróleo, produzindo gases de efeito estufa, que causam danos à camada de ozônio, além de alterar a temperatura do planeta e ameaçar a vida em geral. Portanto, é necessário usar fontes de energia naturais e renováveis, como a energia solar, por exemplo. O nordeste brasileiro tem uma das maiores taxas de radiação solar do país, o que torna viável a utilização de energia solar nesta região. Assim, este trabalho tem como objetivo apresentar a formação de células solares sensibilizadas por corante (DSSC), com filmes semicondutores feitos de pós de titânia (TiO_2), modelados por esferas de látex. Esses filmes são sensibilizados por complexos de corante de rutênio, o que torna seu uso relativamente aplicável na absorção de energia solar. Será possível posteriormente converter energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Os pós de TiO_2 utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de dois moldes de esferas de látex: pós sedimentados e filmes por evaporação controlada por solvente (ECS). Os resultados mostram que modelagem de TiO_2 por ambos os moldes não foi eficiente, pois o filme apresentou uma superfície compacta, diminuindo a porosidade do filme de titânia. Isto pode levar a uma não fixação do corante sensibilizador na superfície do filme semicondutor e também à fraca penetração do par redox no mesmo e o resultado final é uma baixa absorção da luz solar pelo filme. Outro fator para diminuir a sensibilização à titânia foi a presença de carbono durante o processo de densificação, uma vez que o carbono não foi completamente removido. O carbono faz uma camada superficial que competiu com o corante sensibilizador durante sua ancoragem no filme semicondutor e aumentou a recombinação do par de elétron-buraco. Conclui-se que a topografia das esferas do látex e a presença de carbono durante a calcinação dos pós de TiO_2 dificultaram a absorção da luz quando sensibilizadas, tornando-se um desafio a sua aplicação nas DSSCs. Uma alternativa para resolver este problema é o uso de pós de TiO_2 quando obtidos através de moldes depositados em lâminas de vidro de microscópio pela técnica ECS, isto garantirá uma eficiente porosidade nos filmes de titânia, pois as esferas de látex nestas condições geram um material auto-estruturado bem definido.

Palavras-chaves: óxido de titânia, esferas de látex, modelagem química, DSSCs.

ABSTRACT

The world's energy supply is derived from the burning of fossil fuels, in particular oil, producing greenhouse gases, which causes damage to the ozone layer, in addition to changing the planet's temperature and to threatening life in general. Therefore it is necessary to use natural, renewable energy sources, such as solar energy for example. Brazilian Northeast has one of the highest rates of solar radiation in the country, which makes it feasible to use solar energy in this region. Thus, this work has the objective of presenting the formation of Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs), with semiconductor films made of titania (TiO_2) powders, templated by latex spheres. These films are sensitized by ruthenium dye complexes, which makes their use relatively applicable in the absorption of solar energy. It will be possible later to convert solar energy into electric energy through the photovoltaic effect. TiO_2 powders used in this work were obtained from two latex bead molds: sedimented powders and solvent controlled evaporation films (ECS). The results show that TiO_2 modeling by both molds was not efficient, because the film presented a compact surface, decreasing the porosity of titania film. This can lead to a non-anchoring of the dye sensitizer on the surface of the semiconductor film and also poor penetration of the redox pair therein and the final result is a low absorption of sun light by the film. Another factor to decrease titania sensitization was the presence of carbon in during densification process, since the carbon was not completely removed. Carbon makes a surface layer that competed with the sensitizing dye during its anchoring in semiconductor film and increased the recombination of electron-hole pair. It is concluded that topography of látex beads and the presence of carbon during calcination of TiO_2 powders made it difficult to absorb light when sensitized, becoming a challenge its application in DSSCs. An alternative to solve this problem is the use of TiO_2 powders when obtained through templates coated on microscope glass slides by ECS technique. This will ensure an efficient porosity of titania films since the latex beads under these conditions generate a well-defined self-structured material.

Keywords: titânia oxide, latex beads, chemical template, DSSCs.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Células Solares.....	11
1.2. Células Solares à Base de Silício	12
1.3. Células Solares de CdTe/CdS	15
1.4. Células Solares Sensibilizadas com Corantes (DSSCs).....	16
1.5. Célula Solar à Base de Nanopartículas de TiO₂ Sensibilizadas com Corantes de Complexos de Rutênio	18
1.5.1. Esferas Monodispersas de Látex	22
1.5.2. Moldes de Esferas de Látex.....	26
1.5.3. Modelagem de TiO₂ por Esferas de Látex	28
2. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	31
2.1. Síntese das Esferas de Látex.....	31
2.1.1. Formação de Filme Auto-estruturado de Esferas de Látex	33
2.2. Síntese da Titânia Mesoporosa.....	34
2.2.1. Formação de Filmes Compósitos de Titânia/látex por Evaporação Controlada de Solvente (ECS)	35
2.3. Utilização de Pós de Esferas de Látex na Formação de Compósitos Titânia/látex	37
2.4. Obtenção dos Pós de Titânia	38
2.5. Preparação das DSSCs	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
3.1. Filme e Auto-estruturado e Pós de Esferas de Látex	41
3.2. Filmes e Pós Compósitos de Titânia/látex	44
3.3. Pós de Titânia e Sua Aplicação em DSSCs.....	48
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	53
REFERÊNCIAS	55
ANEXO I: Artigo publicado na Materials Research	61
ANEXO II: Artigo publicado no Applied Surface Science.....	69

1. INTRODUÇÃO

As fontes de energias renováveis no mundo equivalem a 12,7%. Isto porque a maior quantidade de energia produzida é derivada de combustíveis fósseis, em particular o petróleo. Em função disso, o uso de energias renováveis é uma alternativa para a não deterioração do meio ambiente e, conseqüentemente, da vida, evitando assim uma possível crise ambiental no futuro (BERMANN, 2008).

As fontes de energia renovável têm entre suas vantagens não apresentarem restrições de tempo para a sua utilização. São fontes limpas de energia, conhecidas como energias verdes, por não poluírem a atmosfera com gases de efeito estufa (PACHECO, 2006). Segundo Pacheco (2006), as energias renováveis podem ser classificadas em: hídrica, geotérmica, eólica, biomassa e solar.

De acordo com dados do Balanço Energético Nacional (citado por BERMANN, 2008), cerca de 45,8% da Matriz Energética do Brasil é renovável, frente aos 12,7% que corresponde à oferta energética mundial, onde 75% da energia elétrica do país são de fontes hidrelétricas, o que provoca grandes impactos ambientais, como alagamentos em áreas próximas às hidrelétricas e, por consequência, a perda da biodiversidade local. Isto também dá origem a problemas de cunho social, uma vez que, por consequência das construções de empreendimentos hidrelétricos, as famílias residentes próximo a estes locais tenham que se deslocar para outros lugares sem ao menos serem indenizadas. De acordo com Bermann (2008), cerca de 250 mil famílias, ou quase 1 milhão de pessoas, já foram expulsas de suas terras, sendo que menos de 10% deste total receberam algum tipo de indenização.

A Energia Solar, como o próprio nome já diz, é a energia que deriva do sol. Ela pode ser utilizada para a produção de eletricidade, havendo a possibilidade de reduzir em 70% o consumo de energia convencional em residências (PACHECO, 2006). Uma das vantagens da energia solar é que ela pode ser convertida diretamente em energia elétrica através dos efeitos sobre determinados materiais, dentre os quais se destacam o termoelétrico e o fotovoltaico. O Programa de Universalização desenvolvido pelo Ministério de Minas e Energia (MME) e pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) viabiliza o crescimento de painéis fotovoltaicos e traz entusiasmo às empresas que investem em energia solar. Mas alguns pontos negativos são considerados, como, por exemplo, o fato de este tipo de energia representar uma pequena participação na matriz energética (estima-se 10 MW) e alto custo de instalação (US\$ 8 mil por KW). No Brasil, a produção anual de energia de um sistema fotovoltaico de pequeno porte fica entre 800 e 1.800 kWh/kWp. Nosso país possui um ótimo

índice de radiação solar, principalmente na região Nordeste, especificamente no semiárido, onde, estão os melhores índices, com valores típicos de 1.752 a 2.190 kWh/m² por ano de radiação incidente. Isto coloca o Nordeste em posição de destaque em relação às demais regiões do mundo com maior potencial de energia solar. Essas especificidades, como clima quente e alto índice de insolação ao longo do ano, compõem um quadro altamente favorável ao aproveitamento, em larga escala, da energia solar (PACHECO, 2006).

Neste trabalho, pretende-se modificar a topografia e a morfologia dos filmes de TiO₂ pela técnica de modelagem química utilizando esferas de látex e analisar a sua possível aplicação no dispositivo fotovoltaico em células solares sensibilizadas por corantes. Trata-se de um processo de desenvolvimento simples e infra-estrutura barata. Será observada a alteração no espectro de absorção dos filmes de TiO₂ a ser determinado por absorção ótica. A ênfase maior será dada para mudanças na faixa do visível correspondente a um intervalo de 400 a 750 nm. Apresentaremos também as técnicas de formação, preparação, e a caracterização de alguns constituintes do dispositivo fotovoltaico desenvolvido neste trabalho.

1.1. Células Solares

De acordo com Machado e Miranda (2015) as células solares são constituídas de vários materiais e são separadas em células de 1^a, 2^a e 3^a geração. A diferença entre elas está no percentual de eficiência, sendo as células de silício mono ou policristalino consideradas de 1^a geração por terem eficiência em torno de 15%. Já as células de 2^a geração são as de filmes finos como as de silício amorfo, que possui eficiência de 7%, e, em uma escala menor de fabricação, as de disseleneto de cobre e índio (CuInSe₂) e de telureto de cádmio (CdTe), por exemplo, que possui eficiência em torno de 11%. As células de 3^a geração, por sua vez, são as que estão em fases de pesquisa. São as células orgânicas, as células solares baseadas em pontos quânticos e as células solares sensibilizadas por corantes. Neste trabalho iremos focar nossa discussão em torno de algumas células existentes no mercado, que são as de silício mono e policristalino, as de telureto e sulfeto de cádmio (CdTe/CdS) e nas células sensibilizadas por corantes, sendo a última o objetivo deste trabalho.

1.2. Células Solares à Base de Silício

A produção de células solares à base de silício (células de 1ª geração) é atraente para fazer a conversão de energia solar em elétrica, pois o silício puro é um semicondutor intrínseco, logo ele possui um *gap* de energia, que é separação entre a Faixa de Valência (FV), totalmente preenchida, e a Faixa de Condução (FC), totalmente vazia (MACHADO e MIRANDA, 2015). As principais células à base de silício são as de silício monocristalino e silício policristalino (Figura 1).

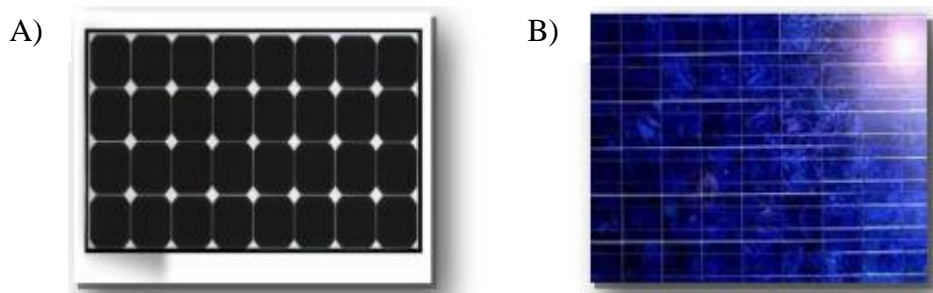


Figura 1. Módulos de silício: A) monocristalino; B) policristalino (GARRIDO, 2010).

As células de silício monocristalino, são as células que apresentam maior eficiência de conversão fotovoltaica (12 a 15%) sendo possível encontrar células deste material disponíveis no mercado com eficiência de 22,7% (MACHADO e MIRANDA, 2015). Segundo Falcão (2005), as células de silício monocristalino, são caras por possuir um alto custo de fabricação, em função de que o monocristal é crescido a partir do silício fundido de alta pureza em reatores sob a atmosfera controlada e com velocidade de crescimento deste cristal muito lenta. Tal procedimento é conhecido como método de Czochralski (Figura 2). Neste método, durante o crescimento, o cristal recebe pequenas quantidades de boro formando um semicondutor dopado, que é puxado por uma haste levando a formação de um lingote de silício monocristalino do tipo p (receptor de elétrons), onde a FV não é totalmente preenchida. O lingote formado é cortado em finas fatias e levado para o forno de difusão, onde recebe, a altas temperaturas, a dopagem com fósforo (tipo n) que neste caso é um doador de elétrons que vai para a FC, formando assim uma junção do tipo p-n (MACHADO e MIRANDA, 2015).

Já as células de silício policristalino, não passam pelo método de Czochralski. Nesse caso, o silício líquido de alta pureza do tipo p é resfriado, formando vários cristais. Em seguida, passa pelo mesmo processo de dopagem com o fósforo, gerando uma junção p-n

como o silício monocristalino. Conforme afirma Falcão (2005), as células de silício policristalino são menos eficientes, mas também são mais baratas, uma vez que a perfeição cristalina é menor que no caso do silício monocristalino e seu processamento é mais simples.

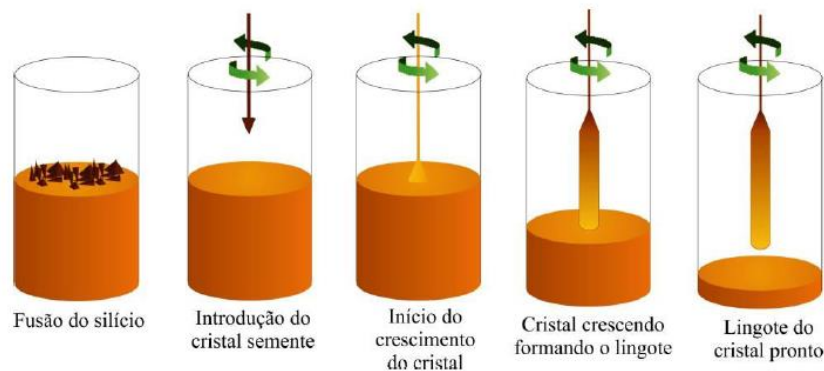


Figura 2. Método de Czochralski (MACHADO e MIRANDA, 2015).

As células mais comumente utilizadas são as de silício policristalino devido ao seu processo de fabricação ser mais simples, o que as torna mais viáveis economicamente. Estas células são também consideradas células de 1ª geração com alta eficiência (11 a 14%) o que supera o uso das células de 2ª geração devido à sua baixa eficiência e por serem em grande parte compostas por materiais raros ou tóxicos. Pesquisas estão sendo feitas por Falcão (2005) para tentar reverter o baixo rendimento das células de 2ª geração.

O funcionamento eficaz da célula de silício policristalino se dá porque o silício possui quatro elétrons de valência que se ligam aos seus átomos vizinhos, formando a rede cristalina. Quando o silício é dopado com o boro gera a vacância de um elétron na rede cristalina, já que o boro tem três elétrons de valência. Essa falta de elétrons gera o que chamamos de buracos, que podem ser completados por elétrons vizinhos fazendo com que o buraco se desloque. Sendo assim, o boro é um receptor de elétrons e um dopante do tipo p. Ao fazer a dopagem com o fósforo, ao contrário do boro, haverá um elétron sobrando nas ligações, já que o fósforo tem cinco elétrons de valência. Essa “sobra” faz com que esses elétrons estejam fracamente ligados ao seu átomo de origem, permitindo que eles passem para a banda de condução facilmente. Dessa forma, o fósforo é um doador de elétrons ou um dopante do tipo n. Quando se forma a junção p-n no material, surge um campo elétrico permanente na região da junção. Esse campo elétrico se forma devido ao fluxo de elétrons livres no lado n (carregado negativamente) para o lado p (carregado positivamente) tornando agora o lado n carregado

positivamente e o lado p carregado negativamente. Ao ser exposto à luz, alguns elétrons do material da célula ficam mais energéticos devido à absorção de fótons. Com essa energia extra, os elétrons são acelerados, gerando uma corrente através da junção. Esse fluxo de corrente dá origem à diferença de potencial entre as duas faces da junção p-n (Figura 3). Tal processo é

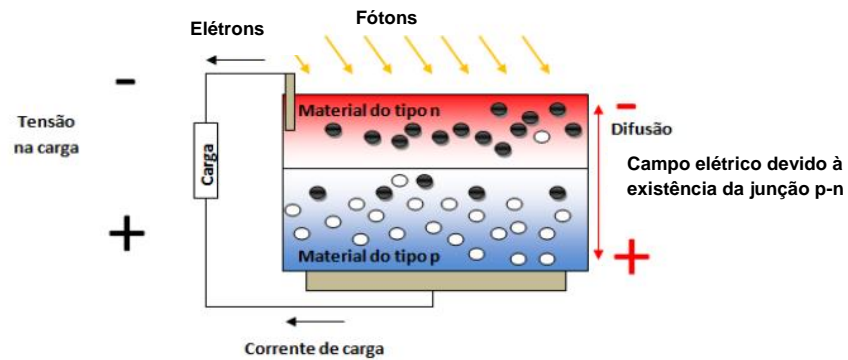


Figura 3. Funcionamento de uma célula com junção p-n (Adaptada de GARRIDO, 2010).

conhecido como efeito fotovoltaico. Para coletar a eletricidade gerada utilizam-se filamentos condutores conectados em cada lado das células, que fecham o circuito, tornando a eletricidade gerada aproveitável (MACHADO e MIRANDA, 2015).

1.3. Células Solares de CdTe/CdS

As células solares de telureto e sulfeto de cádmio (CdTe/CdS), consideradas células de 2ª geração, têm o seu funcionamento semelhante às células de silício, já que se baseiam também no efeito fotovoltaico e dispõem de uma junção p-n dos seus respectivos materiais constituintes. Onde para estabelecer o campo elétrico na zona do contato, estas células utilizam o filme fino de CdS como semiconductor tipo n, e o filme fino de CdTe como semiconductor tipo p (MORALES, 2011). Percebemos assim, que estas células se baseiam na heterojunção de filmes finos inorgânicos.

A fabricação da célula solar CdTe/CdS consiste na deposição sequencial sobre vidro de: Óxido condutor transparente (contato frontal), camada de sulfeto de cádmio (CdS), camada de telureto de cádmio (CdTe) e contato metálico traseiro (Figura 4). Utilizando óxido de estanho dopado com Flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) como eletrodo frontal e prata como eletrodo traseiro, por exemplo. Desta forma, a estrutura final da célula solar de CdTe/CdS será: Vidro/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ /CdS/CdTe/Ag (MORALES, 2011).

Estas células foram criadas na tentativa de se diminuir os custos das células de primeira geração, já que elas têm a capacidade de absorver uma porção maior do espectro solar em função de suas junções múltiplas que são feitas com o intuito de aumentar a eficiência da célula (FONSECA, 2016). Essa classe de células solares apresentou menor custo que suas sucessoras, porém não atingiram eficiência de conversão satisfatória que possa torná-las competitivas com as células de silício (FONSECA, 2016).

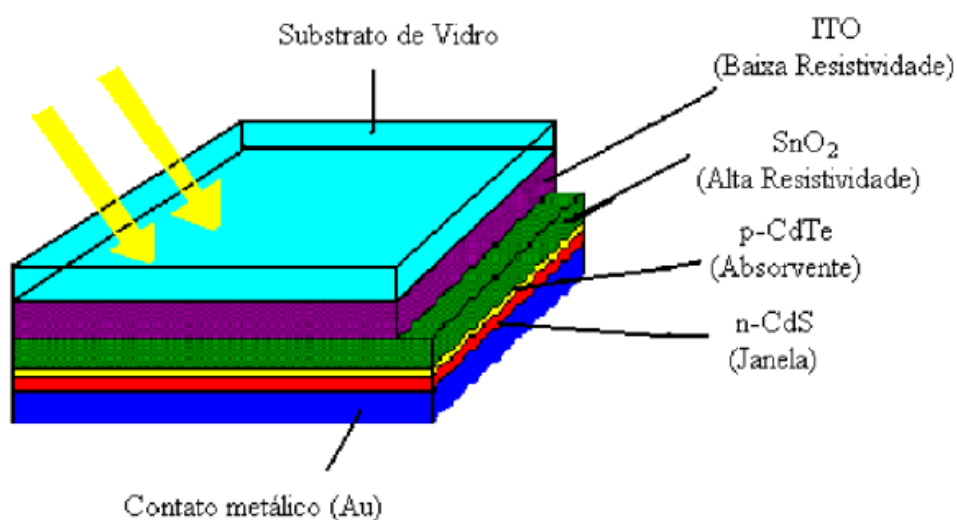


Figura 4. Constituintes de uma célula solar de CdTe/CdS (FONSECA, 2016).

1.4. Células Solares Sensibilizadas com Corantes

As células de 3ª geração, como mencionado antes, são as células que estão em fase de pesquisas. São elas: as células orgânicas, as células baseadas em pontos quânticos e as células sensibilizadas por corantes, ou como são conhecidas em inglês, Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) (Figura 5). Também são chamadas de célula solar fotoquímica devido ao seu funcionamento se basear no efeito fotovoltaico.

No que diz respeito às DSSCs, elas se baseiam na utilização de um corante capaz de transferir elétrons no estado excitado para um óxido semiconductor, iniciando o processo que leva à geração de corrente. O trabalho pioneiro sobre as DSSCs foi o de O'Regan e Grätzel (1991), onde eles conseguiram injetar elétrons do corante de rutênio na FC de filmes de dióxido de titânia nanocristalina, em que há regeneração do filme por redução do par redox I_2/I^- . A boa combinação entre o orbital molecular ocupado mais elevado (HOMO) do corante de rutênio e o nível de Fermi do filme de titânia tornou possível o desenvolvimento deste sistema de conversão de energia. Os autores relatam o desenvolvimento desse tipo de dispositivo e afirmam ter alcançado uma eficiência de 7,9%. Desde então, as DSSCs vêm atraindo a atenção de pesquisadores e indústrias em todo mundo na tentativa de alcançar uma célula solar de baixo custo, fabricação relativamente simples e alta eficiência (MACHADO e MIRANDA, 2015).

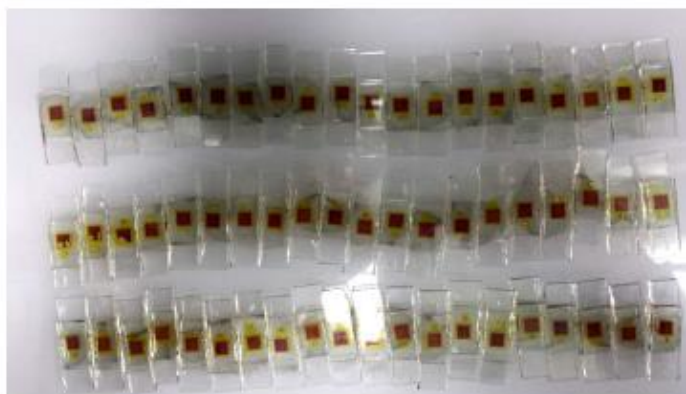


Figura 5. Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSC) (GUIMARÃES, 2016).

Segundo Agnaldo et al. (2006), o funcionamento de uma DSSC começa quando um fóton atinge o corante, como mostra a Figura 6A, este passa do estado fundamental para o excitado e transfere um elétron para o semiconductor (1), que por sua vez transfere esse elétron para o óxido condutor transparente (TCO) gerando a corrente (2), já que o TCO está

conectado ao contra-eletrodo. Para fechar o circuito, o contra-eletrodo transfere um elétron para o eletrólito (3). Através de uma reação redox (4), o eletrólito transfere o elétron novamente para o corante (5), regenerando-o e mantendo a estabilidade da célula, cuja estrutura final é mostrada na Figura 6B.

Complexos de rutênio estão entre os corantes mais utilizados, sendo que a maior parte das pesquisas em DSSCs está focada em encontrar o corante que resultará em maior eficiência da célula. Muitos pesquisadores alcançaram eficiências significativas em seus dispositivos. Ito et al. (2010) e Lin et al. (2010) conseguiram desenvolver um dispositivo cuja eficiência foi de 9%. Desta forma, uma DSSC tem um custo mais baixo de produção e eficiência quase que dentro do intervalo de uma célula de silício policristalino, ou seja, de 1ª geração.

Alguns fatores, como a escolha do semicondutor e a morfologia do seu respectivo filme, o tipo de corante utilizado para sensibilização e o tipo de eletrólito, podem aumentar a eficiência de uma DSSC tendo ela os mesmos custos de produção de uma DSSC convencional. Trabalhos como o de Agnaldo et al. (2006), que utiliza um corante orgânico, mostra a eficiência destas células em 11%.

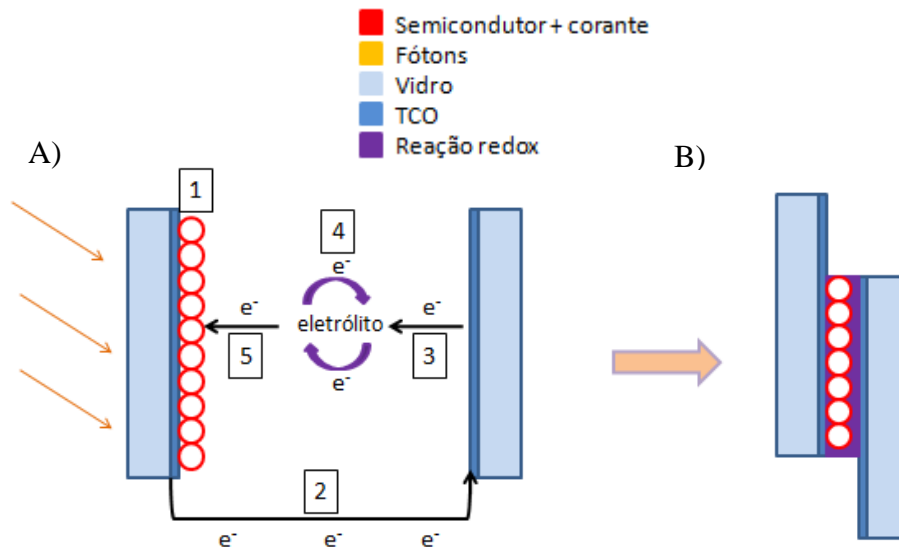


Figura 6. DSSC: (A) funcionamento; (B) estrutura final (adaptado de OBOTOWO, OBOT e EKPE, 2016).

1.5. Célula Solar à Base de Nanopartículas de TiO₂ Sensibilizadas com Corantes de Complexos de Rutênio

O dióxido de Titânio (TiO₂) é um óxido semicondutor cuja dopagem em geral é do tipo n com excesso de íons Ti⁺⁴. Trata-se de um material quimicamente inerte, biocompatível e que pode ser produzido em larga escala (COSTA et al., 2006). Possui duas estruturas cristalinas principais (rutilo e anatase) (Figura 7) correspondente a cadeias de TiO₆ formando um octaedro onde o íon Ti⁺⁴ está cercado por 6 íons O⁻².

A estrutura anatase caracteriza-se por uma maior distância entre os átomos de titânio (Ti-Ti) e um número de coordenação maior do que a rutilo. Isto altera a estrutura eletrônica e densidade de massa e, conseqüentemente, as propriedades fotoeletroquímicas e catalíticas do TiO₂ (BRANDÃO, 2008).

A FC do TiO₂ é constituída pelos orbitais 3d do átomo de Titânio (e_g e t_{2g}). A FV, por sua vez, corresponde aos orbitais 2p do átomo de oxigênio (Figura 8) (PERSSON, 2015). A transição ligante-metal (O^{II} → Ti^{IV}) é indireta com uma energia da *bandgap* (E_g) em torno de 3 eV (elétron-Volts). Por se tratar de um semicondutor com larga E_g, filmes de TiO₂ são utilizados principalmente em fotocatalises, como fotocatalise heterogênea para tratamento de efluentes (OLIVEIRA, 2008) e fotocatalisadores (NUNES, 2011), por exemplo.

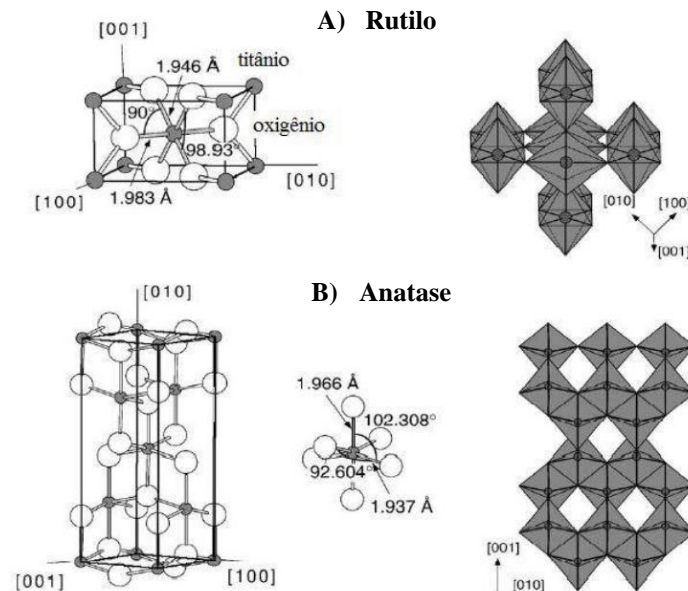


Figura 7. Principais estruturas cristalinas do TiO₂: Rutilo (A) e Anatase (B) (BRANDÃO, 2008).

Nos últimos anos, O'Regan e Grätzel (1991) introduziram uma nova concepção na fabricação de células fotovoltaicas eletroquímicas baseadas na sensibilização de uma membrana de filmes semicondutores nanocristalinos. A célula no trabalho citado contém um filme opticamente transparente com espessura de 10 μm formado por partículas de TiO_2 nanométricas e recoberto por uma monocamada de sensibilizador, o complexo polipiridinico de rutênio. O esquema do princípio de funcionamento da célula fotovoltaica de TiO_2 é mostrado na Figura 9, onde o sensibilizador (corante) está ligado ao TiO_2 , covalentemente formando uma monocamada. Há absorção da radiação incidente pelo sensibilizador e sua excitação ao estado (corante*) (1). Ao retornar ao estado fundamental, o sensibilizador injeta elétrons diretamente na FC do TiO_2 (2). Os elétrons então atravessam a membrana e são dirigidos pelo coletor de cargas ao circuito externo onde o trabalho é efetuado (3). Em seguida, os elétrons retornam à célula através do contra-eletrodo. Entre o contra-eletrodo e a membrana de TiO_2 localiza-se o eletrólito contendo o par redox (I_2/I^-) que permite o transporte de carga elétrica entre os dois eletrodos (4). Os elétrons reduzem o I_2 a I^- que se difunde do contra-eletrodo até a membrana do TiO_2 que contém o sensibilizador. O sensibilizador adsorvido na superfície do filme se reduz retirando elétrons do I^- que se oxida formando I_2 (5). Desta forma, o ciclo de conversão de luz solar em eletricidade é fechado, continuando o funcionamento da célula.

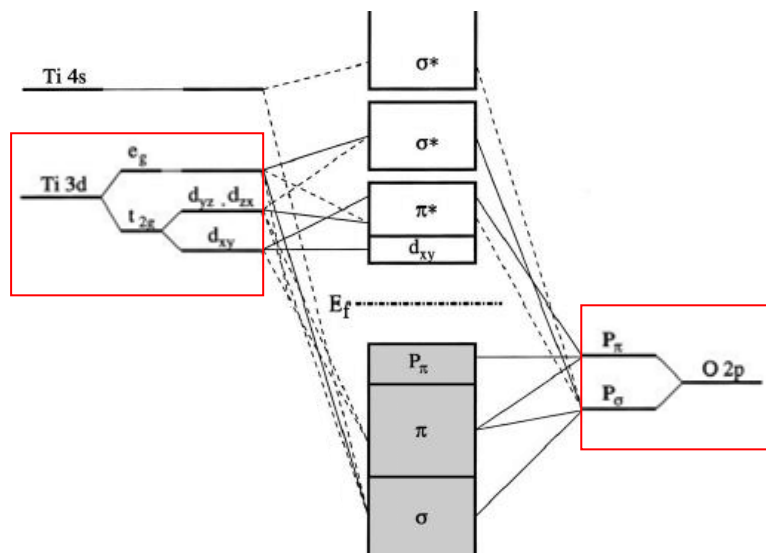


Figura 8. Orbitais 2p do Oxigênio e 3d de Titânio do TiO_2 (adaptado de PERSSON, 2015).

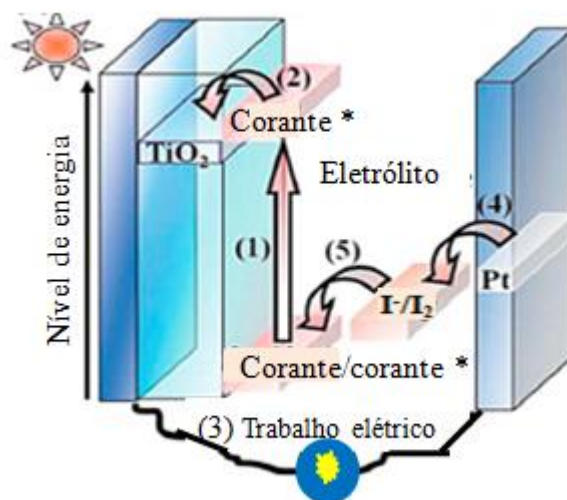


Figura 9. Funcionamento de uma DSSC de TiO_2 (adaptado de OBOTOWO, OBOT e EKPE, 2016).

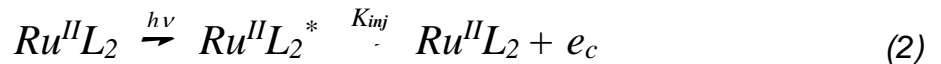
Em presença de luz solar cada molécula do sensibilizador participa numa taxa de 20 ciclos. s^{-1} no processo de geração de fotocorrente, ou seja, o equivalente a uma máquina trabalhando a 1200 RPM (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991). A energia em função do comprimento de onda é calculada tendo como base a Equação (1) (LEE, 1999). Através desta equação é possível calcular a energia dos fótons absorvidos pelo sensibilizador.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, ν é a frequência de onda e λ o comprimento de onda.

Alguns aspectos positivos deste dispositivo fotovoltaico devem ser citados. As células solares convencionais a base de silício apresentavam o inconveniente de que a absorção e transporte de carga ocorrem próximo à junção p-n, sendo possível a recombinação de carga dos elétrons, deixando a célula em uma situação de instabilidade momentânea. No dispositivo proposto por O'Regan e Grätzel (1991), estas duas funções ocorrem separadamente. A absorção é realizada pelo sensibilizador enquanto as cargas são transportadas pelo filme semicondutor de TiO_2 . Outra vantagem desta abordagem reside no fato de que a maior parte da fotocorrente é transportada por elétrons injetados na FC do TiO_2 . Estes são portadores majoritários o que torna a corrente total menos sujeita aos defeitos da rede cristalina. O papel do TiO_2 é, portanto, duplo. Ele serve de suporte para as moléculas do sensibilizador e permite o transporte dos elétrons através da sua faixa de condução.

O sensibilizador tem um papel importante no processo de transferência eletrônica além da geração dos elétrons por fotoexcitação. Os seus grupos funcionais (carboxilatos ou quelatos), além de se ligarem covalentemente ao TiO₂, aumentam o acoplamento eletrônico com a FC do semicondutor através dos orbitais π^* dos ligantes e dificultam a transição eletrônica $Ti^{+3} \rightarrow Ru(III)$. O'Regan e Grätzel (1991) utilizam como sensibilizador o complexo de rutênio RuL₂ (L = 2,2 - bipyridil - 4,4'- ácido dicarboxílico) cujo espectro de absorção situa-se na região do visível. A reação de emissão de fotoelétrons pelo RuL₂ pode ser escrita conforme Equação (2):



onde K_{inj} é taxa de injeção de fotoelétrons; Ru^{II}L₂ (reagente) é sensibilizador no estado fundamental; Ru^{II}L₂* é o sensibilizador no estado excitado; Ru^{III}L₂ (produto) é o sensibilizador após sofrer oxidação; e_c é o elétron na FC do TiO₂; $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

O processo de transferência de elétrons para a FC do TiO₂ passa por outras etapas. Trata-se inicialmente de uma transferência de carga metal-ligante (MLCT): Ru(II) → L (BARROS FILHO et al., 1997). No entanto, ocorre uma retrotransferência devido à recombinação do elétron com o sensibilizador oxidado, podendo afetar o desempenho da célula.

Entretanto, a injeção de carga elétrica é favorecida pelo acoplamento eletrônico com a FC do semicondutor através dos orbitais π^* do ligante. O mesmo não ocorre com a reação de recombinação que envolve um orbital d cujo acoplamento eletrônico com a FC do TiO₂ é pequeno.

Devido a todos os aspectos anteriormente citados, estes dispositivos fotovoltaicos apresentam uma alta absorção do fluxo de energia solar incidente e, também, uma alta eficiência na conversão dos fótons incidentes em corrente elétrica. A conversão de luz solar em energia elétrica é em torno de 7,9% em luz simulada (AM1.5) e de 12 a 15% em luz difusa. A densidade de corrente é grande ($> 12 \text{ mA.cm}^{-2}$) e o sistema apresenta uma estabilidade excepcional (mudança $< 10 \%$ durante 2 meses com uma carga de 62.000 C.cm^{-2} passando pelo sistema) (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991).

As nanopartículas de TiO₂, utilizadas nas células sensibilizadas por corantes de complexos de rutênio, podem ser modeladas por esferas de látex, onde esta modelagem torna os efeitos do tamanho quântico das paredes de titânia favoráveis para o processo de injeção de

carga do sensibilizador, quando a estrutura do TiO_2 é mesoporosa ordenada (poros entre 2 e 50 nm) (BARROS FILHO, 2007), já que os canais mesoporosos da titânia são abertos pela remoção das esferas de látex, criando uma interação entre a superfície e o interior do filme. Sendo assim, iniciaremos uma abordagem sobre as esferas de látex, no que diz respeito a sua síntese e ordenamento, suas propriedades e seu uso como molde para a geração de dispositivos funcionais.

1.5.1. Esferas Monodispersas de Látex

Os sistemas coloidais são sistemas nos quais os constituintes de uma mistura apresentam pelo menos uma de suas dimensões no intervalo de 1 a 1000 nm (SCHIAVETTO et al., 2009). A preparação de sistemas coloidais monodispersos tem sido o maior objetivo da ciência de colóides desde o início do século passado. Desde então, muitos avanços culminaram no desenvolvimento de métodos bastante simples e eficientes capazes de produzir amostras de partículas coloidais monodispersas em quantidades significativamente altas, pois quando são utilizadas na forma de suspensões líquidas estáveis, estas partículas coloidais vêm encontrando importantes aplicações na liberação de drogas, biodiagnósticos e em síntese combinatória (XIA et al., 2000). Atualmente, uma grande variedade de colóides podem ser sintetizados na forma de sistemas monodispersos com diferentes distribuições de tamanho, forma e cargas superficiais. Na literatura podemos encontrar sistemas coloidais formados por esferas monodispersas de sílica e látex (BERTHOLDO, 2005).

Stöber, Fink e Bohn (1968) apresentaram um procedimento extremamente útil para a preparação de partículas coloidais monodispersas de sílica, com base no diagrama de LaMer (1948). Neste trabalho, eles hidrolisaram uma solução etanólica de tetraetilortosilicato (TEOS) em pH básico e obtiveram esferas uniformes de sílica amorfa cujos diâmetros variavam de 50 nm até 2 μm . Tal variação era alcançada quando mudava-se a concentração dos reagentes. Posteriormente, esta metodologia foi adaptada por muitos outros pesquisadores e apresenta-se como a mais simples e eficaz rota para a síntese de esferas monodispersas de sílica (MATIJEVIC, 1994).

Já as esferas monodispersas de látex (Figura 10), podem ser sintetizadas através de uma reação de polimerização em emulsão, onde os principais componentes para este processo são o monômero, um meio de dispersão (usualmente a água), um agente emulsificante (surfactante) e um iniciador solúvel no solvente, na presença de gás nitrogênio (N_2) (BERTHOLDO, 2005).

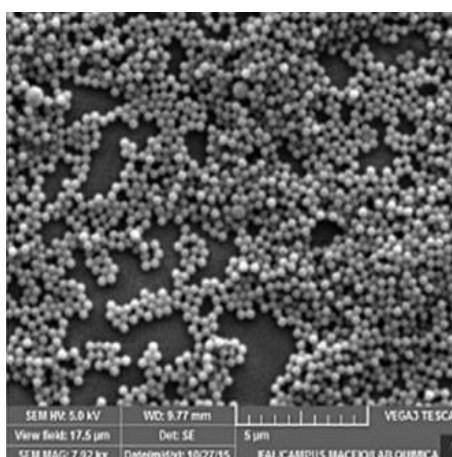


Figura 10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de esferas de látex (adaptado de SANTOS SILVA et al., 2017).

De acordo com Xia et al. (2000), a formação destas partículas, que também são partículas poliméricas, tem início com a decomposição do iniciador solúvel em água, onde uma grande quantidade de radicais livres primários é gerada. Esses radicais polimerizam uma pequena quantidade do monômero que se encontra dissolvido na fase aquosa, resultando na formação de núcleos oligoméricos, que se apresentam na forma de minúsculas partículas. Subsequentemente, estes núcleos “entram” nas micelas e eventualmente crescem em partículas maiores até que todo o monômero dissolvido em cada micela seja completamente consumido. Ao mesmo tempo, o monômero encapsulado em gotas da emulsão atua como um reservatório, fornecendo uma reserva de unidades para que haja a repetição do ciclo de crescimento das cadeias poliméricas, através de um processo de difusão. O crescimento dos polímeros de látex termina no ponto em que todos os monômeros tenham sido consumidos.

Para uma partícula de látex que tem um tamanho de 100 nm, existem aproximadamente 1000 cadeias macromoleculares emaranhadas como espirais formando a esfera. Cada cadeia começa e termina com um grupo funcional formado pela decomposição do radical que foi o iniciador da reação. Nos casos em que o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) é utilizado como iniciador da reação, a superfície do polímero de látex preparado apresenta um grupo sulfato carregado negativamente como grupo terminal da cadeia polimérica (Figura 11) (XIA et al., 2000).

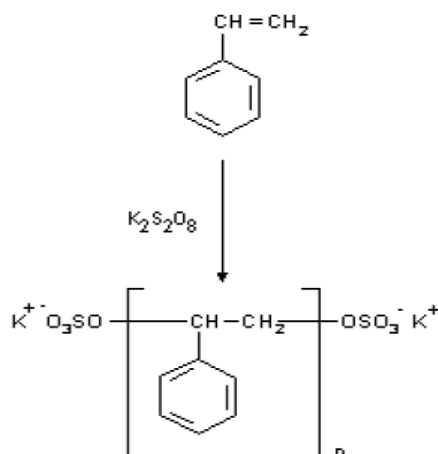


Figura 11. Reação de polimerização por emulsão de esferas de látex, com o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador da reação e estireno como monômero (adaptado de XIA et al., 2000).

Há na literatura trabalhos onde a preparação de esferas de látex ocorre através de uma simples reação de polimerização tendo o estireno (C_8H_8) como monômero, em uma emulsão aquosa, sem a utilização do agente emulsificante (BARROS FILHO et al., 2005). Neste trabalho, Barros Filho et al. (2005) conseguiram sintetizar partículas monodispersas de látex com configuração esférica utilizando uma infraestrutura barata, na presença de N_2 (Figura 12). Trata-se de um processo utilizado inicialmente por Holland et al. (1999), onde o mesmo tem sido chamado de polimerização de emulsão livre de surfactante e pode ser aplicado na preparação de esferas de látex, ou de poliestireno, cujos diâmetros podem ser controlados em uma escala submicrométrica, sendo possível variar o tamanho das partículas realizando alterações nos parâmetros que controlam a síntese, como, por exemplo, modificando a velocidade de agitação mecânica (SCHIAVETTO et al., 2009).

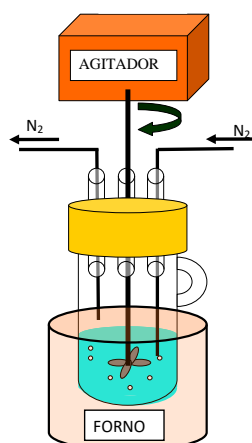


Figura 12. Sistema da síntese de esferas monodispersas de látex (adaptado de BARROS FILHO et al., 2005).

Santos Silva et al. (2017) sintetizaram esferas monodispersas de látex, com configuração cilíndrica, na ausência de N_2 , tendo como base o trabalho e o sistema de síntese de Barros Filho et al. (2005), onde foi variado os parâmetros da síntese, a saber: concentração do iniciador, volume de estireno, rotação e temperatura do sistema. Observou-se, neste trabalho, que as partículas tinham uma grande afinidade em juntar-se devido às suas forças capilares e eletrostáticas, formando assim uma configuração cilíndrica. Como as partículas se encontravam em uma escala nanométrica de tamanho (10^{-9} metros), receberam o nome de nanofios de látex (Figura 13), despertando o interesse para a aplicação destes como moldes para geração de dispositivos funcionais.

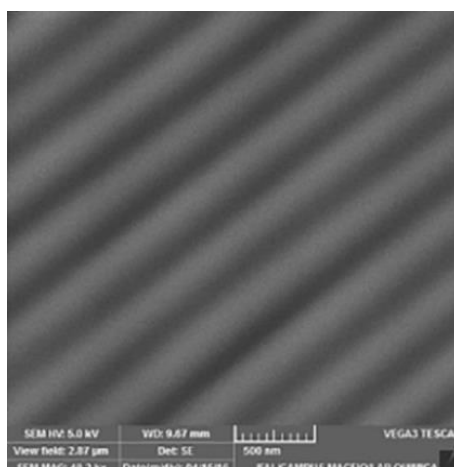


Figura 13. MEV dos nanofios de látex (adaptado de SANTOS SILVA et al., 2017).

1.5.2. Moldes de Esferas de Látex

As partículas esféricas de polímeros têm sido aplicadas na nanotecnologia devido a sua fácil obtenção e formação de arranjos auto-estruturados bem definidos. Existem relatos na literatura do uso de partículas poliméricas para a fabricação de cristais fotônicos (DING et al.; 2016) e biosensores (UZUN e TURNER, 2016). Estas partículas possuem a capacidade em formar um arranjo auto-estruturado bem definido (Figura 14) com empacotamento cúbico de face centrada (CFC), por exemplo (SCHIAVETTO et al., 2009; BERTHOLDO, 2005).

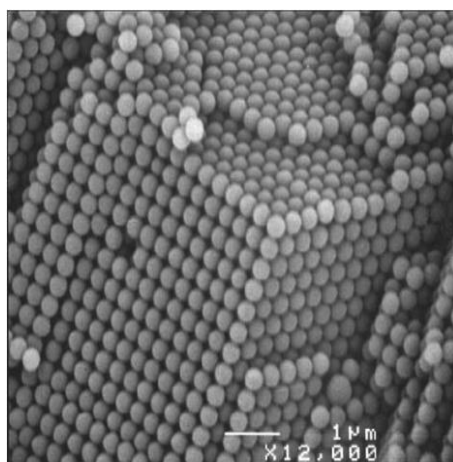


Figura 14. MEV de um cristal coloidal tridimensional (IMHOF, 2007).

A preparação de cristais coloidais, resultando em moldes com esferas altamente ordenadas, pode ser realizada através de vários métodos, como, por exemplo, pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB) (LENZMANN et al., 1994), por sedimentação natural (ou gravitacional) (GOLDENBERG et al., 2002), por centrifugação (HOLLAND et al., 1999), entre outros. Contudo, uma maior facilidade de manipulação e caracterização destas estruturas é conseguida quando elas encontram-se suportadas em substratos na forma de filmes. Para tanto, algumas técnicas tem sido utilizadas, como por exemplo, spin coating (NG et al., 2002), dip-coating (GU, FUJISHIMA e SATO, 2002) e Evaporação Controlada de Solvente (ECS) (TESSIER et al. 2001).

A ECS é uma técnica que pode ser aplicada para a formação de materiais auto-arranjados de esferas de látex. Nesta técnica, o ordenamento das esferas de látex começa quando o menisco do solvente se torna igual ao diâmetro das mesmas, onde as forças capilares atrativas (devido ao menisco formado ao redor das partículas) e o transporte conectivo de esferas para uma determinada região do filme formam uma estrutura altamente ordenada. O controle na taxa de evaporação do solvente permite a preparação dos arranjos que

podem ser constituídos por uma ou várias camadas de esferas altamente ordenadas (SCHIAVETTO et al., 2009). Segundo Tessier et al. (2001), há dois métodos para formar filmes de esferas de látex: deposição direcional e radial (Figura 15). No primeiro método (Figura 15A), os filmes são produzidos utilizando um determinado volume (30 μ L, por exemplo) da dispersão de esferas de látex inserida entre duas lâminas de vidro que formam um ângulo a partir do deslocamento induzido por um motor elétrico. Como o deslizamento do topo é proporcionado por um motor elétrico, o menisco move-se longitudinalmente na lâmina inferior e deposita um fino filme de esferas de látex. Após esta etapa o filme é seco em condições ambientes durante um tempo pré-estimado. No segundo método (Figura 15B), o volume pré-estimado da dispersão de esferas de látex ficou limitada a um recipiente com geometria definida para a deposição radial dos filmes. Há a formação de um menisco côncavo através da atuação de forças capilares acentuadas pela evaporação do solvente. A formação do arranjo auto-estruturado de esferas de látex inicia-se no centro da câmara com a geração de multicamadas destas esferas. Assim sendo, o crescimento do arranjo auto-estruturado de esferas de látex é radial podendo ser finalizado num período inferior a 24 horas. Os arranjos auto-estruturados de esferas de látex formados por ECS resultam em filmes suportados em substratos vítreos e metálicos (SANTOS SILVA et al., 2017). Estes arranjos podem ser aplicados como moldes para a formação de poros em materiais cerâmicos com aplicação em fotocatalise (OLIVEIRA, 2008), eletrodos quimicamente modificados (PEREIRA, SANTOS e KUBOTA, 2002), implantes ósseos (WEBLER et al., 2017) e DSSCs (ITO et al., 2007).

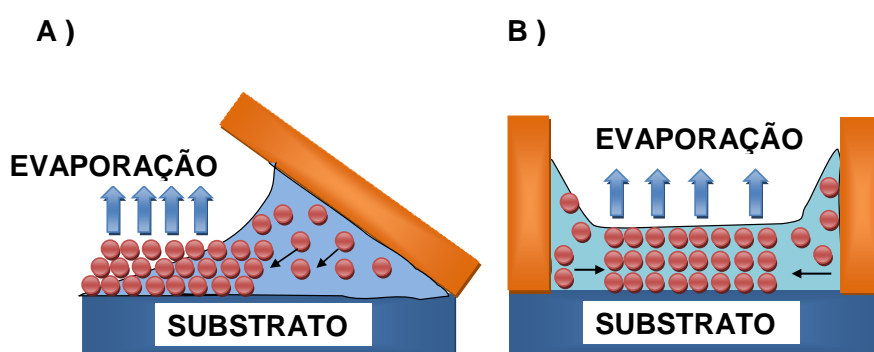


Figura 15. Formação de arranjos auto-estruturados de esferas de látex por: (A) deposição direcional; (B) deposição radial (adaptado de TESSIER et al. 2001).

As esferas de látex podem sofrer um processo de sedimentação, depois de um determinado tempo (> 1 ano), dentro do próprio recipiente onde estão armazenadas, resultando em monólitos rígidos que ao retirar o sobrenadante, ou seja, o solvente, podem ter

aplicabilidade também como moldes para geração de dispositivos funcionais. É importante salientar que neste trabalho mostraremos alguns resultados da aplicação destes monólitos de esferas de látex na geração de poros em TiO_2 para a aplicação em DSSCs.

1.5.3. Modelagem de TiO_2 por Esferas de Látex

Como mencionado anteriormente, os arranjos auto-estruturados de esferas de látex podem ser aplicados para geração de poros em materiais cerâmicos. Isto é possível graças aos espaços vazios (interstícios) existentes entre as esferas do auto-arranjo. Diante disto, é possível a incorporação da solução mesoporosa de TiO_2 sintetizada pelo método sol-gel, onde o precursor inorgânico é o isopropóxido de titânio (ESFANDABADI, POURMAHDIAN e KHOSHKHOO, 2014). Há assim a formação de um compósito, formado pela fase orgânica (esferas de látex) e inorgânica (isopropóxido de titânio), e subsequente remoção da fase orgânica por meio de tratamento térmico ($>400\text{ }^\circ\text{C}$) (WEBLER et al., 2017). A estrutura inorgânica restante da remoção é uma réplica inversa do molde original (Figura 16). Desta forma, obtém-se um material poroso com uma área superficial de dimensões similares ao molde de esferas de látex. Esta técnica é conhecida como modelagem química (WIJNHOVEN e VOS, 1998).

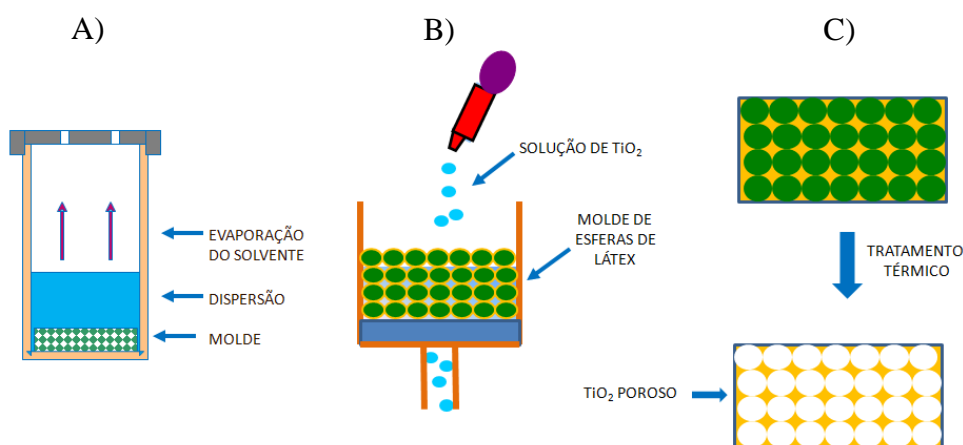


Figura 16. Formação de poros em TiO_2 pela técnica de modelagem química: A) formação do molde esferas de látex; B) infiltração da solução de TiO_2 no molde; C) remoção do molde por tratamento térmico (adaptado de BARROS FILHO et al., 2012).

Na técnica citada, a área superficial desempenha um papel importante já que possibilita maior interação da titânia com o meio externo. Uma das formas de aumentar a área superficial da titânia consiste em utilizar surfactantes para definir uma topografia de paredes e canais

(Figura 17) como tem sido relatado por Choi et al. (2006). Neste trabalho foi possível produzir filmes mesoporosos ($2 < \phi < 50$ nm) de titânia com estrutura hexagonal tridimensional através de um sistema ternário HCl/P-123/1-Butanol. Os filmes têm estabilidade térmica até 600 °C o que é adequado para a definição da fase anatase da titânia.

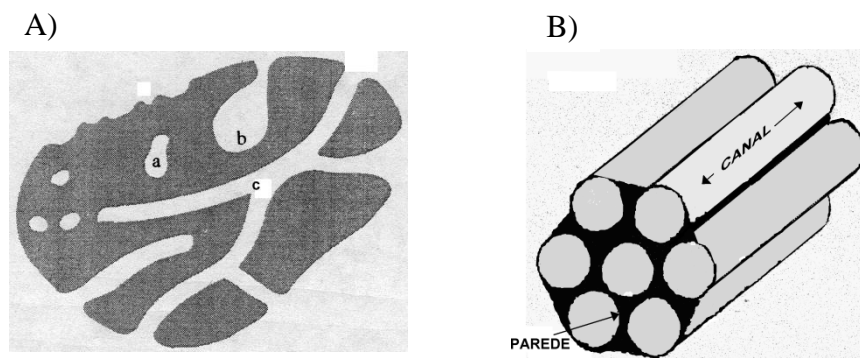


Figura 17. Poros em um material mesoporoso: A) classificação de acordo com a sua conectividade: a – fechado, b – aberto, c – canais; B) material mesoporoso ordenado (Yang et al., 1999).

Porém, a penetração de moléculas em filmes mesoporosos pode ser ampliada caso haja macroporos ($\phi < 50$ nm) no seu interior. Segundo Barros Filho et al. (2012), pode ser utilizado um molde de esferas de látex para tal. Trata-se de uma técnica de dupla modelagem em que o molde de esferas de látex é infiltrado pela solução precursora de titânia mesoporosa, como mencionado anteriormente (Figura 18). Vale salientar que a porosidade do material final (TiO_2) depende do arranjo auto-estruturado do molde de esferas de látex e dos espaços vazios existentes entre estas partículas.

Após tratamento térmico, obtém-se uma rede de macroporos embebido por mesoporos de titânia o que permitirá o crescimento celular ou incorporação de materiais no interior do filme de titânia. Diante disto, é possível a incorporação de fotossensibilizadores, como o complexo polipiridínico de rutênio, nos canais dos filmes mesoporosos de TiO_2 , quando estes filmes são aplicados em DSSCs, fazendo com que seja possível a geração de energia elétrica através do efeito fotovoltaico, como explicado anteriormente neste trabalho.

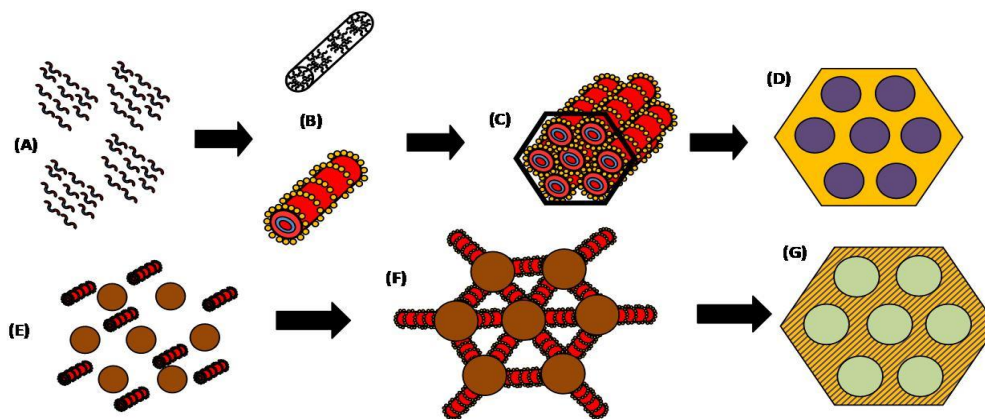


Figura 18. Dupla modelagem da titânia, onde (A) copolímero tribloco P-123 em solução ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) nas cores vermelhas (■ = EO) e azul (■ = PO); (B) micelização do copolímero e incorporação de íons Ti^{2+} (■); (C) formação da estrutura liotrópica; (D) geração de material mesoporoso após remoção do copolímero; (E) arranjo de esfera de látex envolvido pelo copolímero P-123; (F) alinhamento das micelas ao longo do arranjo auto-estruturado de esferas de látex; (G) remoção das esferas de látex e do copolímero. Mesoporos da titânia (●); esferas de látex (●); macroporos da titânia (●) (adaptado de BARROS FILHO et al., 2012).

2. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este trabalho tem uma abordagem quantitativa, pois caminha pelo uso da quantificação, tanto na coleta quanto no tratamento das informações, utilizando-se de técnicas estatísticas, objetivando resultados que evitem possíveis distorções de análise e interpretação, possibilitando uma maior margem de segurança (DIEHL, 2004 citado por DALFOVO, LANA e SILVEIRA, 2008); tendo como base o método dedutivo, uma vez que “...parte do geral e, a seguir, desce para o particular” (GERHARDT e SILVEIRA, 2009, p.25); e de natureza aplicada já que “objetiva gerar conhecimentos para aplicação prática, dirigidos à solução de problemas específicos...” (GERHARDT e SILVEIRA, 2009, p.35).

Dito isto, este tópico foi dividido de forma a abranger a síntese das esferas de látex, bem como algumas adaptações feitas durante este procedimento, mencionados na seção 2.1. Na seção 2.2 comenta-se a respeito da geração de materiais auto-estruturados pelas esferas de látex através da técnica de ECS e suas possíveis aplicações na formação de filmes mesoporosos de titânia, tendo como base o estudo da formação de filmes compósitos de titânia/látex. A seção 2.3, por sua vez, abordará a formação de materiais compósitos de titânia/látex utilizando pós de esferas de látex que sedimentaram. Para a obtenção dos pós de titânia, que serão aplicados nas DSSCs, é necessário que haja o tratamento térmico dos materiais compósitos. A obtenção dos pós de titânia será tratada na seção 2.4, onde serão apresentadas duas formas de utilização dos moldes de esferas de látex (filmes e pós). Já na seção 2.5 será abordada a preparação das DSSCs utilizadas neste trabalho.

2.1. Síntese das Esferas de Látex

A síntese de esferas de látex foi realizada de acordo com os procedimentos descritos por Holland et al. (1999). No entanto, algumas modificações foram introduzidas referentes à geometria do recipiente e as condições da síntese. A Figura 19A mostra o recipiente utilizado na síntese das esferas de látex. Trata-se de um frasco de vidro comercial de baixo custo (< R\$10,00) e uma tampa de material plástico resistente com três entradas para termômetro, condensador e retirada ou entrada de líquidos. Há também mais uma entrada central para a haste do agitador e duas válvulas para entrada e saída de gases. Este frasco foi colocado sobre um agitador e aquecedor magnético GEHAKA (Modelo AA-2050) e fixado pela haste do agitador mecânico digital AM-20 como ilustra a Figura 19B.

Utilizaram-se os seguintes reagentes para a síntese das esferas de látex: a) monômero estireno; b) persulfato de potássio – Sigma Aldrich; c) água ultrapura. A dispersão final foi

obtida com variação dos seus parâmetros, a saber: temperatura, rotação da dispersão, concentração do iniciador (g/100 mL de água) e volume de estireno. Na Tabela 1 estão os parâmetros que foram utilizados para a formação das esferas de látex. É importante salientar que os parâmetros utilizados foram os mesmos utilizados por Santos Silva et al. (2017) para a obtenção de látex com uma configuração cilíndrica, a fim de tentar reproduzir a mesma topografia relatada pelo autor com o objetivo de utilizá-la como molde em titânia semicondutora.

Tabela 1. Parâmetros da síntese de esferas de látex.

Temperatura (°C)	Agitação (RPM)	Concentração do iniciador (g/100 mL)	Volume do estireno (mL)
80	600	0,9655	75

A síntese iniciava-se com a introdução de 900 mL de água Mili-Q no recipiente cuja temperatura era fixada através de um termopar interligado ao aquecedor e agitador magnético. Uma vez atingida a temperatura desejada, inseria-se o volume de estireno com água em agitação constante. A síntese realizava-se na ausência de N₂, embora o recipiente permanecesse isolado do ambiente pela tampa de material plástico resistente. Observou-se que a dispersão assumia uma coloração branca o que é característico da dispersão da luz pelas partículas coloidais e indicava a formação de uma larga cadeia polimérica do estireno como mencionado anteriormente. Durante 1 hora foi introduzida uma solução aquosa de persulfato de potássio. O término da síntese ocorria após quatro horas do seu início. A dispersão permanecia em repouso e resfriando a temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, a dispersão foi filtrada em papel de filtro para evitar a formação de aglomerados e armazenada na geladeira (> 6 meses).

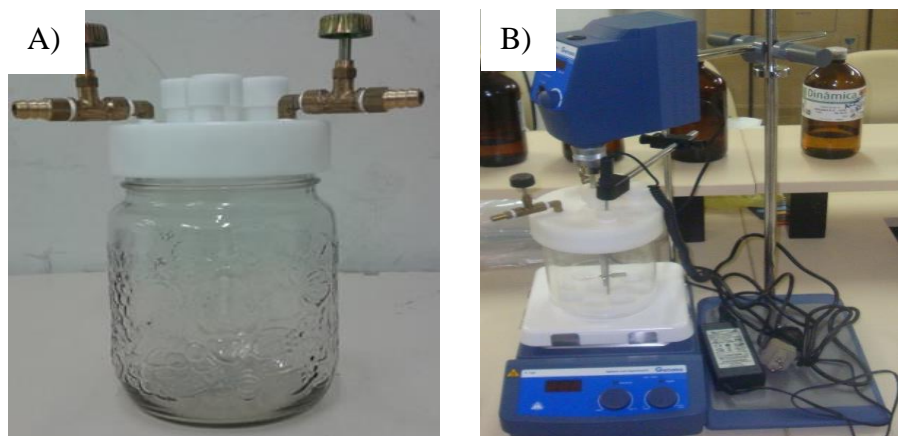


Figura 19. Aparato necessário para a síntese das esferas de látex: A) recipiente cilíndrico; B) agitador mecânico e magnético.

2.1.1. Formação de Filme Auto-estruturado de Esferas de Látex

Verificou-se a formação de esferas de látex por caracterização de MEV através da formação do filme por ECS. Para tanto, uma alíquota da dispersão de esferas de látex foi diluída em água numa concentração de 10% V/V₀. O filme foi produzido utilizando como substrato a lamínula de microscópio comercial. Este substrato foi recoberto por fita adesiva transparente de forma a definir uma área central de aproximadamente 1 cm². Garantia-se assim que a evaporação da dispersão ocorreria numa área pré-determinada sem escorrer nas extremidades. Adicionaram-se algumas gotas da dispersão (aproximadamente 30 µL) com uma micropipeta e espalhou-se o líquido de modo que ele recobrisse toda a área pré-determinada. Este procedimento foi realizado numa chapa aquecedora com dois pares de placas de Petri. Uma das placas continha água e estava em contato na lateral com o termopar servindo como referência para temperatura do aquecedor. O outro par de placas de Petri era utilizado como recipiente para a geração de filmes por ECS. Havia a evaporação do solvente e formação de um filme transparente após um período de 1 hora, a 50 °C, obtidos por deposição radial. A caracterização por MEV foi realizada no microscópio eletrônico da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU. A amostra foi quebrada em um pedaço de área menor do que 50 mm² que posteriormente foi levada a uma evaporadora de ouro. A deposição de ouro durou aproximadamente 10 minutos e formou-se uma camada condutora homogênea. O filme foi levado à câmara de vácuo sendo submetido à varredura do feixe de elétrons para caracterização de sua superfície em termos de morfologia e topografia de superfície.

2.2. Síntese da Titânia Mesoporosa

Os filmes mesoporosos foram obtidos a partir de procedimentos descritos por Choi et al. (2006). Nesta rota há um sistema ternário HCl:P-123:1-Butanol onde P-123 é o copolímero tribloco (HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H) que atua como surfactante. O precursor inorgânico para esta solução é o Ti(EtO)₄ que corresponde ao etóxido de titânio (IV), adicionado ao sistema ternário. A razão molar dos reagentes foi estabelecida como 1 Ti(EtO)₄: 2 HCl: 0,013 P-123: 9 1-Butanol.

O procedimento feito para a obtenção da solução da titânia mesoporosa está descrito na Figura 20. A síntese foi iniciada pesando-se 8,68g de ácido clorídrico - Merck (37%) que corresponde a 7,23 mL de HCl num béquer de 50 mL. Em seguida, adicionou-se 10,4g de Ti(EtO)₄ da Merck que é mantido sob agitação num béquer de 250 mL através de uma barra magnética impulsionada por um agitador/aquecedor magnético. Posteriormente, o HCl foi lentamente adicionado no béquer com Ti(EtO)₄ de modo a evitar a sua hidrólise por exposição à atmosfera ambiente. Depois disto, retirou-se, por meio de uma seringa de 100 mL, um volume de 30 mL de 1-Butanol anidro da Sigma-Aldrich que foi colocado num béquer de 50 mL. Em seguida, com a balança zerada, o P-123 foi adicionado lentamente ao 1-Butanol de forma a totalizar uma massa de 4g que é dissolvida por agitação mecânica. Por fim, o béquer

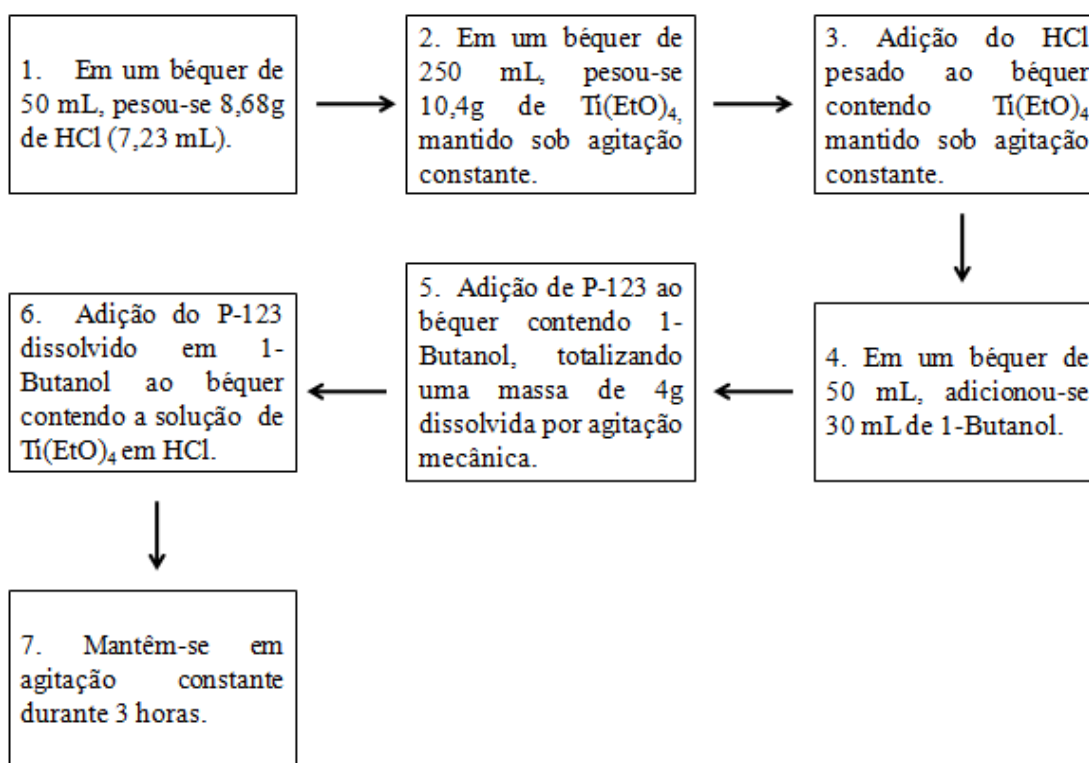


Figura 20. Fluxograma do procedimento de obtenção da solução de titânia mesoporosa.

com P-123 dissolvido em 1-Butanol é adicionado à solução de $Ti(EtO)_4$ em HCl e mantida sob agitação por 3 horas. Assim, foi sintetizada a solução mesoporosa de titânia que se apresenta viscosa e transparente sendo armazenada em um recipiente fechado. A solução não apresentou variações significativas na sua aparência durante o período de 2 semanas.

2.2.1. Formação de Filmes Compósitos de Titânia/látex por Evaporação Controlada de Solvente (ECS)

Foi feito um estudo a respeito do recobrimento das esferas de látex pela solução de titânia mesoporosa, a fim de verificar a proporção correta em que a solução de titânia recobria de forma eficiente as esferas de látex. Tal estudo foi importante, pois através do mesmo puderam-se formar filmes compósitos que nos mostraria a eficiência da modelagem da titânia pelas esferas de látex.

Para tanto, a solução de titânia foi dispersa nas esferas de látex em meio aquoso. Utilizou-se um volume constante de 1 mL da solução de titânia em todas as dispersões e variou-se o volume (mL) de esferas de látex nas seguintes razões: 1, 5, 10, 20, 25, sendo látex na concentração de 100%. Assim sendo, foram preparados 5 tipos de filmes compósitos rotulados respectivamente como: Ti1/La1, Ti1/La5, Ti1/La10, Ti1/La20, Ti1/La25. Para cada filme preparou-se 4 amostras na placa de Petri (F1, F2, F3 e F4).

As massas das soluções adicionadas nos substratos de vidro foram medidas anteriormente à evaporação controlada de solvente como mostra a Tabela 2. Anotaram-se também as temperaturas iniciais (T_i) e finais (T_f) da chapa aquecedora utilizando uma placa de petri com água como referência para temperatura. O aquecimento era encerrado quando não se observava mais a fase líquida na superfície do filme. A duração do processo de evaporação foi fixado em 1 hora a 50 °C.

Tabela 2. Parâmetros referentes à preparação dos filmes compósitos.

FILME	MASSA F1(g)	MASSA F2 (g)	MASSA F3(g)	MASSA F4 (g)	V_{Ti} (mL)	V_{La} (mL)	T_i (°C)	T_f (°C)
01	0,0438	0,0655	0,0486	0,0630	1	1	56	51
02	0,0770	0,0445	0,0676	0,0306	1	5	49	49
03	0,0641	0,0851	0,0763	0,0941	1	10	49	49
04	0,0656	0,1186	0,0942	0,0465	1	20	49	50
05	0,0654	0,0559	0,0628	0,1049	1	25	50	49

Além dos filmes compósitos mencionados a cima, foi feito outro filme compósito de titânia/látex utilizando como substrato a própria placa de petri, onde se adicionou à placa de petri aproximadamente 1 mL da dispersão original de esferas de látex, deixando o sistema secar à temperatura ambiente durante 48 horas. Posteriormente, adicionou-se à mesma placa de petri, o volume igual da solução de titânia mesoporosa, onde se esperou secar o sistema à temperatura ambiente durante 48 horas. Formou-se assim, um filme compósito de titânia/látex com maior massa, utilizando-se a técnica de ECS. Apenas o pó de TiO_2 obtido a partir deste filme compósito foi utilizado para a medida de absorvância, para comparar com os resultados dos pós de TiO_2 obtidos utilizando como moldes os pós sedimentados de esferas de látex.

2.3. Utilização de Pós de Esferas de Látex na Formação de Compósitos Titânia/látex

As esferas de látex, após um período de tempo armazenadas (> 1 ano), sofrem o fenômeno de sedimentação, já que as partículas sofrem efeito da ação da gravidade na dispersão formando monólitos secos.

Os monólitos foram secos e pesados de forma a serem infiltrados pela solução de titânia mesoporosa. Dividiu-se o pó em 8 partes iguais e utilizou-se 20 mL de solução de titânia mesoporosa obtendo-se 4 amostras para cada síntese, utilizando-se destas 4 amostras apenas uma, sendo estes pós rotulados como D, E, I e K, letras referentes às sínteses de esferas de látex que se sedimentaram. Os parâmetros da formação destas amostras, que correspondem às sínteses de esferas de látex que se sedimentaram, estão na Tabela 3. Os pós ficaram em repouso após a infiltração por mais de 24 horas.

Tabela 3. Parâmetros referentes à formação das sínteses de esferas de látex que se sedimentaram.

Amostra	Temperatura (°C)	Agitação (RPM)	Concentração do iniciador (g/100 mL)	Volume do estireno (mL)
D	70	300	1,6	100
E	80	600	1,0	75
K	70	900	1.6	50
I	90	300	1.6	50

Os pós compósitos de titânia/látex foram caracterizados por difração de raios-X, onde se utilizou um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, fazendo-se o uso de uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 40 kV (kilo-Volts) e corrente de 30 mA (mili-Ampere), com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 3-40 graus com velocidade de goniômetro de 2°.min⁻¹ com um passo de 0,02 graus.

2.4. Obtenção dos Pós de Titânia

Para a obtenção dos pós de titânia foi necessário que os compósitos, tanto os filmes como os materiais de titânia/látex, fossem tratados termicamente para que houvesse a remoção dos moldes de esferas de látex, restando assim na titânia, uma topografia inversa a configuração do molde utilizado e a consolidação da sua estrutura cristalina. O tratamento térmico ocorreu num forno tubular da EDG equipamentos (Forno Túnel EDG / Série FT – HI) com rampa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e patamar de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantido por 1 hora. Os pós resultantes do tratamento térmico foram aplicados na formação das DSSCs onde foi possível verificar as suas respectivas eficiências frente à radiação eletromagnética.

Os pós de TiO_2 , obtidos utilizando os pós sedimentados de esferas de látex como moldes, foram caracterizados pelas seguintes técnicas de caracterização: Análise Calorimétrica Diferencial (DSC-TGA), Espalhamento de Raios-X de Baixo Ângulo (SAXS) e absorbância por Espectrofotometria. Além das técnicas citadas, foi possível medir a voltagem em circuito aberto dos dispositivos preparados utilizando estes pós. O pó de TiO_2 , obtido pelo filme compósito de titânia/látex, na placa de petri sem lamínula, sendo o látex da dispersão original, ou seja, sem diluição, foi apenas caracterizado por absorbância por Espectrofotometria.

A caracterização por DSC/TGA das amostras foi realizada no equipamento da Shimadzu, modelo TGA-51, serial número: C301049, onde se utilizou uma taxa de aquecimento crescente de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As medidas de SAXS foram feitas no equipamento NANOSTARTM - Bruker, que conta com uma fonte microfoco GENIX3D, sistema de colimação, fluxo de $\sim 1 \times 10^8$ ph/s, baixo espalhamento parasita, câmara a vácuo e detector a gás bidimensional VANTEC2000TM – Bruker, com distância de 67 cm da amostra. Os dados de espalhamento são coletados no detetor 2D e após uma integração azimutal tem-se a intensidade de espalhamento em função do módulo do vetor transferência de momento do espaço recíproco, q , que é definido como $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação incidente. O intervalo de medida compreendeu $0,012 < q < 0,35\text{ \AA}^{-1}$. As amostras na forma de pós foram acondicionadas entre duas folhas de mica que por sua vez são fixas em um porta amostra. As imagens de SAXS de cada amostra foram coletadas em um tempo total de detecção de 15 minutos. Após a integração da imagem 2D o perfil de SAXS 1D para as amostras foi submetido a subtração do espalhamento parasita. Todo o processo de tratamento dos dados foi feito usando o pacote SUPERSAXS (Oliveira & Pedersen; dados não publicados segundo FERNANDES, 2013).

As medidas de absorvância por Espectrofotometria foram realizadas no equipamento UV-VIS SPECTROPHOTOMETER, da Shimadzu, modelo UV-2600, serial número: A116649, onde se utilizou uma prensa-suporte para os pós, com lâminas de Quartzo, formando uma espécie de pastilha, utilizando assim, para fazer a absorção dos pós, a reflectância difusa pelo método de Kubelka-Munk (citado por SILVA, 2004). A varredura foi feita de forma a se obter resultados no intervalo do espectro visível para os comprimentos de ondas.

As medidas de voltagem do dispositivo foi medida utilizando um multímetro digital da marca ICEL, modelo MD-6115.

2.5. Preparação das DSSCs

As DSSCs foram preparadas utilizando filmes com os pós de titânia obtidos no tratamento térmico. Para tanto, os pós foram sensibilizados com o complexo polipiridínico de rutênio cis-diisotiocianato-bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) ruthenium (II) bis (tetrabutylammonio) cujo CAS (número com um registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service) é 207347-46-4 e a fórmula molecular é $C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$. Trata-se do Ruthenizer 535-bisTBA denominado N719 como mostra a Figura 21. O complexo de rutênio foi dissolvido em metanol numa concentração de $0,0014 \text{ mol.L}^{-1}$ (NAZEERUDDIN et al., 1993). O dispositivo foi preparado a partir do pó de titânia disperso em uma placa con-

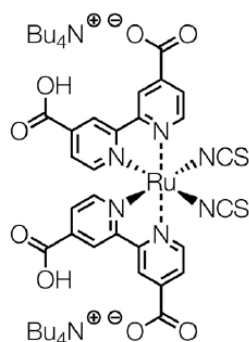


Figura 21. Fórmula estrutural do complexo de rutênio N719.

duzida de ITO (Óxido de índio e Estanho) com 1-Butanol. O pó de titânia foi espalhado numa área de 1 cm^2 limitada por fita adesiva transparente. O pó foi aquecido na estufa durante 1 hora a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, onde foi possível formar um filme com os pós de titânia. Após isto, a solução de complexo de rutênio foi gotejada ao longo do filme e seca ao ambiente durante 30 minutos. Preparou-se o contra-eletródo constituído de uma placa de ITO na qual foi depositada grafite por meio de compressão mecânica.

O par redox I_2/I^- foi preparado utilizando duas soluções de LiI e I_2 em acetonitrila nas concentrações de $0,3027 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,00005 \text{ mol.L}^{-1}$ (NAZEERUDDIN et al., 1993).

O contra-eletródo e o eletródo foram pressionados por um clipe de folha enquanto se inseria algumas gotas do eletrólito de forma que o mesmo penetrasse no dispositivo. Observou-se que funcionamento do dispositivo era proveniente da luz solar, já que quando se utilizava um aparato, entre a luz solar e o filme, a fotocorrente diminuía.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Filme Auto-estruturado e Pós de Esferas de Látex

Na Figura 22 podemos observar a dispersão final de esferas de látex utilizada para a geração do filme auto-estruturado, onde se verifica que a aparência geral é opaca típica de dispersões coloidais com partículas na escala nanométrica ($\phi < 1000$ nm).



Figura 22. Dispersão final de esferas de látex.

O filme de esferas de látex foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) como mostra a Figura 23. É possível perceber que as esferas de látex formam uma estrutura compacta sem definição espacial, apenas observando-se que há uma sobreposição entre elas formando um aglomerado destas partículas. Este comportamento se dá devido à concentração da dispersão utilizada (10%) e da ausência de gás N_2 , já que ambos potencializam as forças capilares existentes entre estas partículas fazendo com que, durante a evaporação do solvente, elas se juntem de forma mais rápida, sem ordenamento, resultando em um filme compacto. Vale salientar que se a dispersão fosse mais concentrada, na ausência de N_2 , estas partículas sofreriam um processo conhecido como coalescência (junção de duas ou mais partículas, resultando em uma maior), resultando assim em um filme mais compacto onde não seria possível observar as esferas de látex, mas vários aglomerados no decorrer do filme.

Tal resultado foi importante já que foi possível verificar não só a formação de esferas de látex, mas também a sua topografia e o seu comportamento na formação do filme, podendo-se afirmar assim que não se obteve um material auto estruturado bem definido já que foram formados aglomerados. É possível perceber também que os interstícios entre as esferas não é observado, o que torna dificultosa a penetração da solução de titânia mesoporosa, quando este material auto-estruturado é utilizado como molde na formação de pós de TiO_2 .

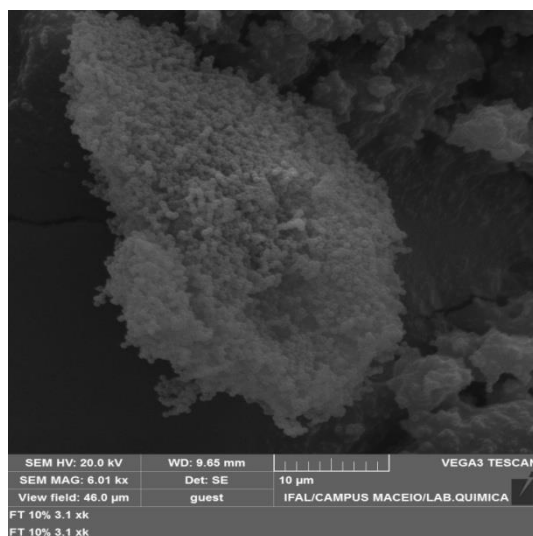


Figura 23. MEV do filme produzido de esferas de látex.

É possível observar na Figura 24 que ao sedimentarem-se as esferas de látex formam monólitos compactos que podem ser macerados em forma de pó.

Observamos os resultados de MEV para os pós obtidos a partir das sínteses D, E, I (Figura 25). Nota-se que a estrutura para todos os pós é compacta. Os pós D e E apresentam granulações que se assemelham à topografia de esferas esperada para este tipo de nanopartículas (Figuras 25A e 25B). Contudo, não se visualiza para a síntese D uma porosidade (interstícios entre as esferas) tão bem definida como à observada para a síntese E o que permitiria maior penetração da solução precursora de titânia. A síntese I, por sua vez, não apresenta porosidade na mesma magnificação que os demais pós, o que certamente resultará em uma baixa eficiência para a sensibilização por complexo de rutênio para os pós de TiO_2 obtidos quando utilizados os materiais desta síntese como moldes, como pode ser observado na Figura 25C.

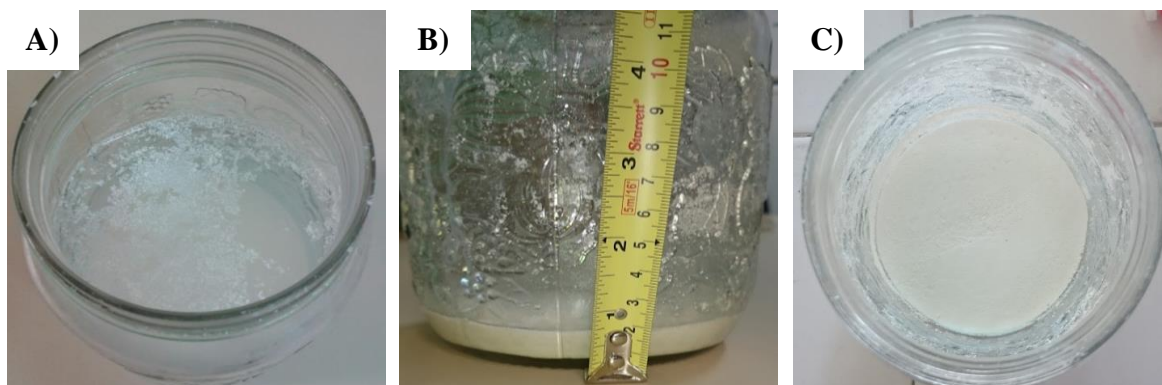


Figura 24. Sedimentação da dispersão de esferas de látex: (A) separação de fases; (B) vista superior; (C) monólito seco.

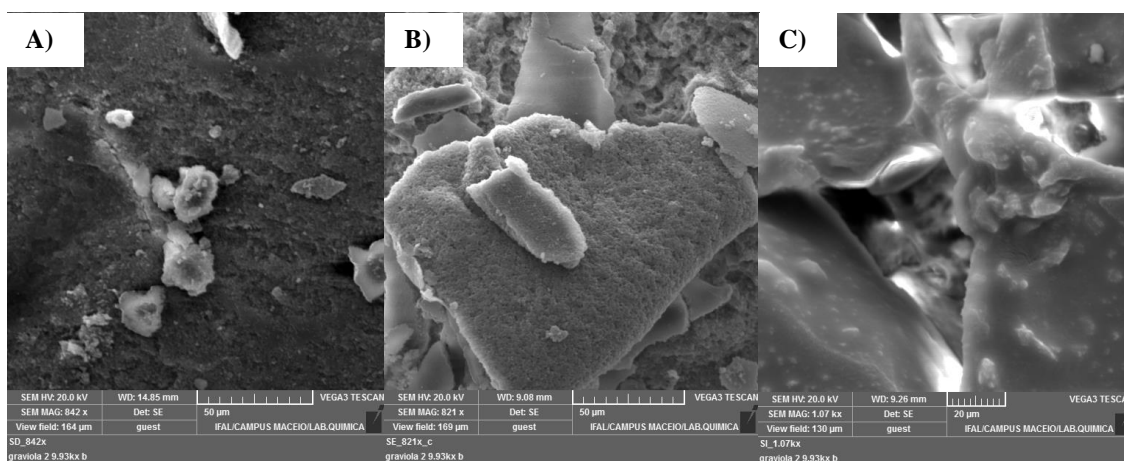


Figura 25. MEV dos moldes de esferas de látex que se sedimentaram, obtidos em formas de pós: (A) síntese D; (B) síntese E; (C) síntese I

3.2. Filmes e Pós Compósitos de Titânia/látex

Observam-se na Figura 26 os filmes compósitos feitos por ECS. Percebe-se que o filme se apresenta em sua coloração transparente quando titânia e látex estão em volumes iguais de 1 mL (Figura 26A). Já para um aumento de 5 vezes no volume de látex observa-se que a coloração do filme se apresenta de forma mais opaca (Figura 26B). Uma opacidade mais acentuada é observada com o aumento do volume de látex em 25 vezes (Figura 26C). Ou seja, a opacidade do filme compósito de titânia/látex é diretamente proporcional ao volume de esferas de látex.

As imagens de MEV (Figura 27) mostram que os filmes de iguais volumes de titânia com esferas de látex (Ti1/La1) não têm forte aderência à superfície do substrato de vidro. Nota-se na Figura 27A que um pequeno risco expõe completamente o substrato. O filme apresenta-se fragmentado em toda a sua extensão com o surgimento de pequenos blocos como ilustra a Figura 27B. Não se observa a presença de esferas de látex no filme o que mostra um recobrimento efetivo das esferas de látex pela titânia mesoporosa nesta concentração. A formação de pequenos blocos deve-se à contração da titânia mesoporosa quando submetida a uma atmosfera sem controle da umidade.

A Figura 28A mostra que o aumento de 10 vezes na concentração de esferas de látex em relação ao filme modifica a topografia da superfície do mesmo. Há rugosidade ao longo do filme, porém não se observa um ordenamento espacial definido das esferas de látex (Figura 28B). Um aumento de 20 vezes na concentração de esferas de látex resulta em uma superfície totalmente rugosa com a presença de grânulos característicos de agregados de esferas de látex (Figura 28C). Nota-se também que a superfície da titânia mesoporosa apresenta-se menos compacta, o que se deve a efeitos de hidrólise do filme associada a sua maior exposição à umidade atmosférica durante a formação do filme (Figura 28D). Há comportamento semelhante para filmes com uma concentração 25 vezes maior de esferas de látex (Figura 28E), no entanto, o recobrimento não é efetivo em todo o filme como se pode observar no agregado da Figura 28F. As dimensões das esferas não podem ser bem definidas o que leva a uma estimativa de diâmetro em 500 nm.

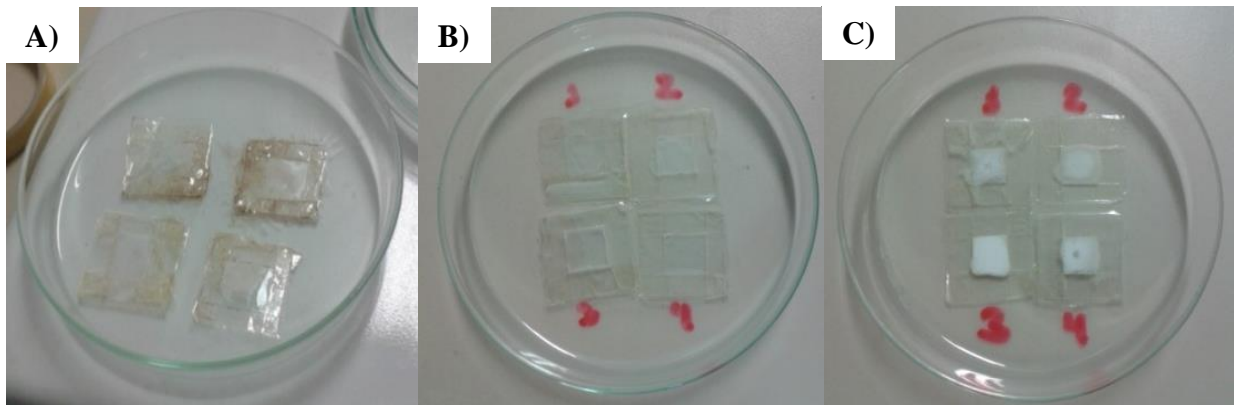


Figura 26. Aspectos dos filmes após a evaporação do solvente a 50 °C: A) Ti1/La1; B) Ti1/La5; C) Ti1/La25.

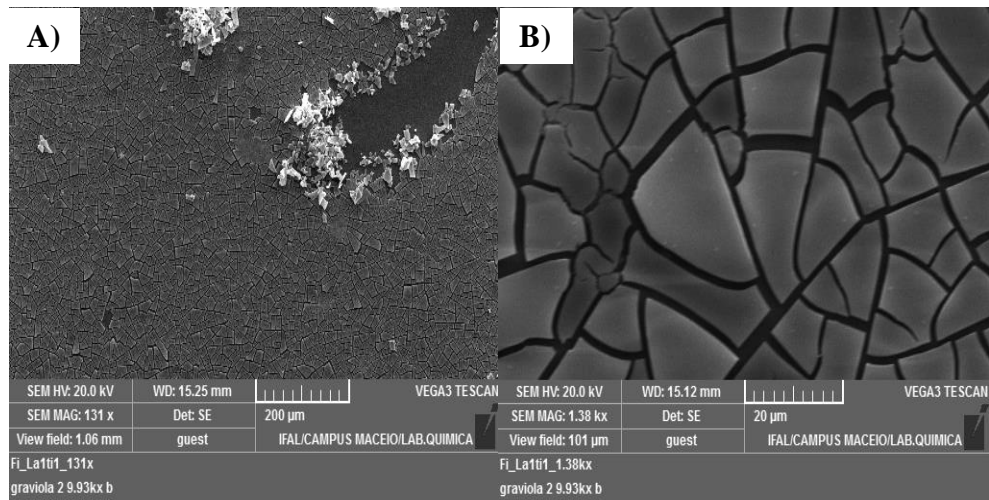


Figura 27. Microfotografia do filme Ti1/La1: A) visão geral; B) detalhe da superfície.

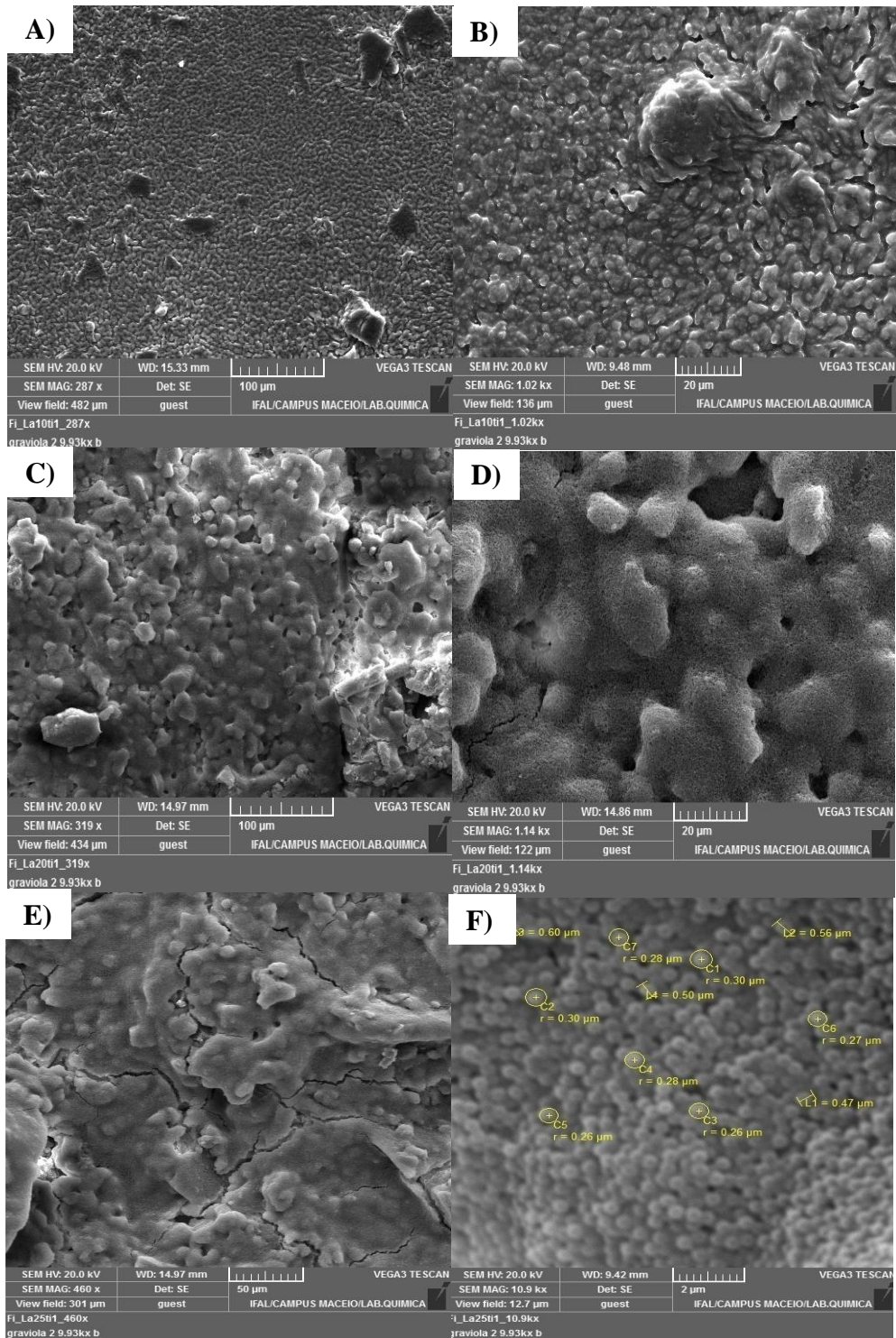


Figura 28. Microfotografias dos filmes compósitos com variação da concentração de esferas de látex: A) visão geral (Ti1/La10); B) detalhe da superfície (Ti1/La10); C) visão geral (Ti1/La20); D) detalhe da superfície (Ti1/La20); E) visão geral (Ti1/La25); F) detalhe da superfície com especificação do diâmetro das esferas de látex(Ti1/La25).

Os resultados de raios-X dos pós compósitos de titânia/látex (Figura 29) mostram que há acentuada presença de carbono amorfo no compósito titânia/látex antes do tratamento térmico a 600 °C. Há o pico característico do carbono amorfo em $2\theta = 20^\circ$ conforme descrito na literatura para nanopartículas de ouro depositadas em carbono Vulcan (YAN et al., 2013).

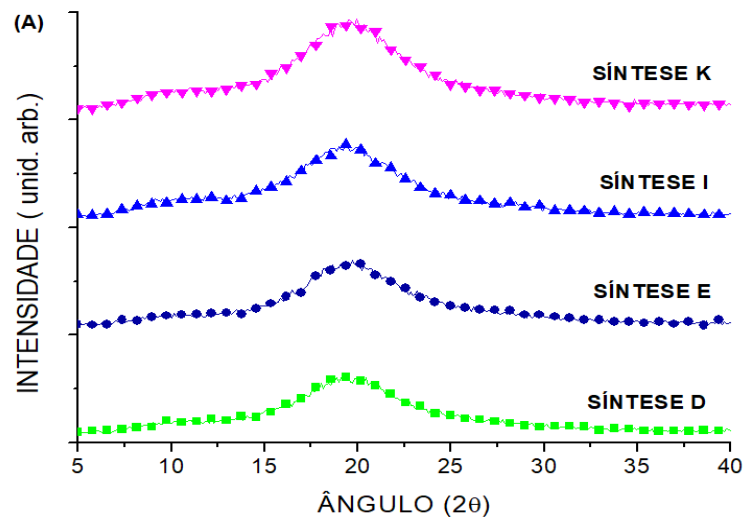


Figura 29. Difratogramas de raios-X (DRX) obtidos a partir de diferentes rotas de síntese do nanocomposito latex-titânia.

3.3. Pós de Titânia e Sua Aplicação em DSSCs

Na Figura 30 estão as soluções utilizadas para a formação e funcionamento das DSSCs. Percebe-se a coloração amarelo escuro para a solução de Iodeto de Lítio, amarelo claro para a solução de Iodo e vinho para a solução de complexo de rutênio.



Figura 30. Soluções utilizadas para a formação e funcionamento das DSSCs.

É possível observar as medidas de DSC/TGA na Figura 31 para os diferentes pós de titânia obtidos a partir de diferentes rotas de síntese de esferas de látex. Nota-se que o pó E retém água em sua estrutura o que corresponde a uma perda de massa de 20% para temperaturas próximas a 100 °C, já que o mesmo foi lavado com água para possível retirada de carbono. Os comportamentos do pó D e E após 100 °C são muito semelhantes e mostra uma queda acentuada para temperaturas acima de 400 °C. Tal resultado pode ser associado à presença de carbono na composição do pó mesmo após o tratamento térmico a 600 °C. Os pós I e K não apresentam queda acentuada em sua massa para tratamentos em temperaturas superiores a 400 °C o que denota que se trata de um material de composição química definida, no caso o dióxido de titânio, que se mantém na fase sólida durante toda a medida de calorimetria.

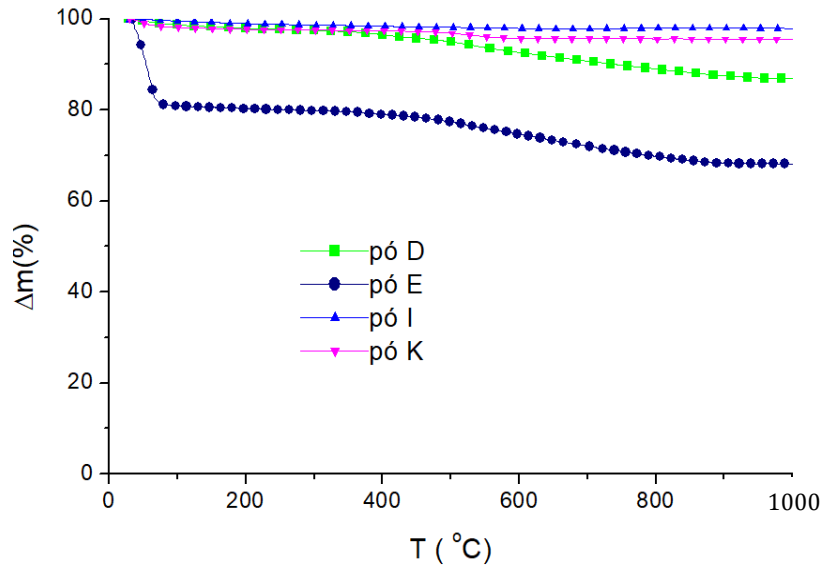


Figura 31. Medida de DSC/TGA para os pós de titânia obtidos a partir de diferentes rotas de síntese de esferas de látex. Δm = perda percentual de massa; T = temperatura de varredura.

Já na Figura 32 observamos o perfil de SAXS para os pós de titânia tratados termicamente e obtidos a partir de diferentes rotas de síntese química. Percebe-se que o pó E apresenta uma larga faixa de espalhamento entre $0,01 < q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ o que mostra a presença de nanopartículas de titânia no material. O pó K também apresenta comportamento semelhante, porém, observam-se duas regiões distintas de espalhamento, com um pico relativamente longo,

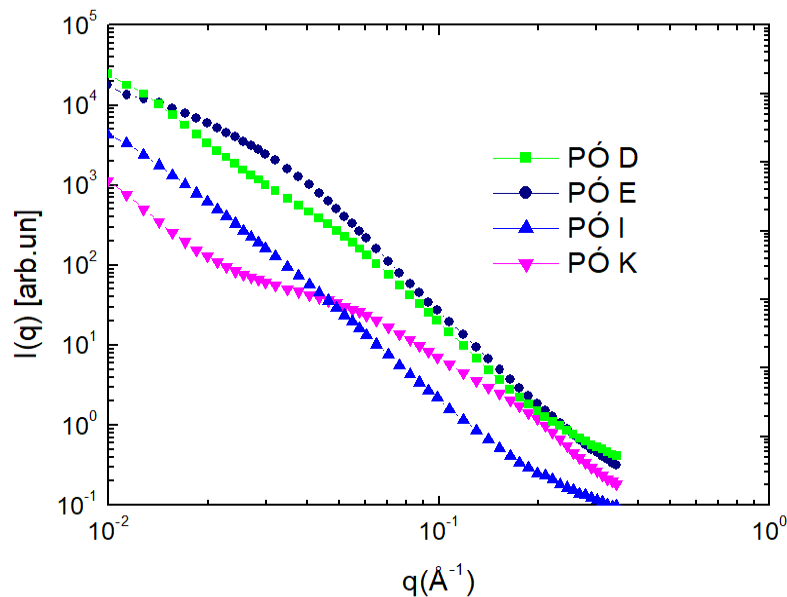


Figura 32. Perfil de SAXS para os pós de titânia obtidos a partir de diferentes rotas de síntese de esferas de látex. I = intensidade; q = vetor de espalhamento.

mostrando que há a presença de aglomerados micrométricos no material. Já os pós D e I, por sua vez, comportam-se de forma similar sem nenhuma região de espalhamento mais acentuada o que, também, é característico de um material com aglomerados micrométricos. Desta forma, pode-se perceber que há a ausência de porosidade definida para todos os pós de TiO₂, uma vez que através dos espalhamentos se nota a presença de aglomerados micrométricos.

A Figura 33 mostra o comportamento do espectro de absorção para pós de titânia obtidos a partir de diferentes sínteses químicas. É possível observar o *band-gap* do TiO₂ próximo a um comprimento de onda de 400 nm. Nota-se também que o pós I e K apresentam uma pequena absorção na faixa do visível, semelhantemente à absorção do pó E não sensibilizado. Observamos, com a Figura 34, um pico máximo de absorção em torno de 500 nm para o pó I (Figura 34A) e 475 nm para o pó K (Figura 34B). Tal fato pode ser associado ao molde de esferas de látex para estas sínteses químicas que se apresentam compactos de forma que a solução precursora de titânia não possa penetrar em seu interior, formando um material de titânia com uma topografia sem uma porosidade ordenada. Com relação ao pó D, a presença de impurezas no seu interior não permite uma visualização definida da sensibilização do filme semiconductor pelo complexo de rutênio. Entretanto, nota-se que há o deslocamento da faixa de energias proibidas (*band-gap*) e um aumento da absorbância para a região do visível para este pó, não sendo possível afirmar o pico máximo de absorção do mesmo, já que não se observa picos, mas uma faixa contínua de absorção que decresce no decorrer da varredura.

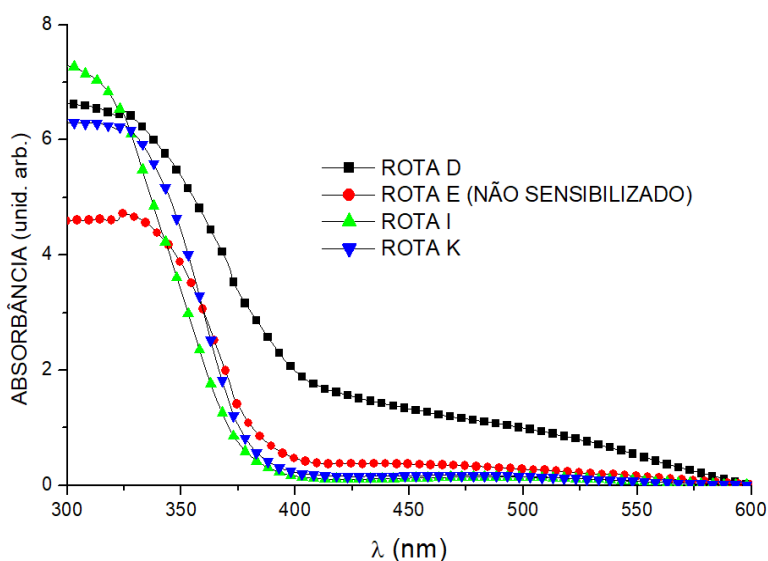


Figura 33. Absorbância dos pós de titânia obtidos a partir de diferentes rotas de síntese de esferas de látex.

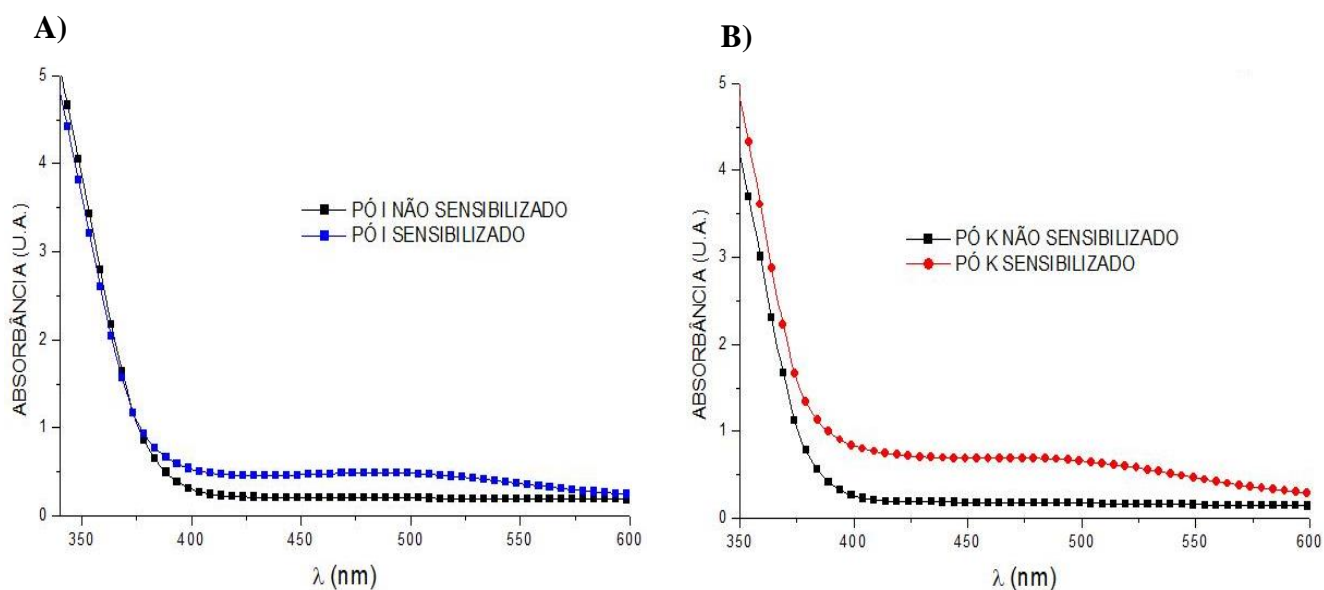


Figura 34. Absorbância dos pós de titânia obtidos a partir de diferentes rotas de síntese de esferas de látex: A) a partir da rota I (pó I), B) a partir da rota K (pó K).

A Figura 35 mostra as medidas de voltagem em circuito aberto para os pós de titânia após sensibilização pelo complexo de rutênio N719. Nota-se que os pós D e K apresentam os menores valores de voltagem equivalentes a 20,9 mV (milivolts) e 34,3 mV respectivamente (Figura 35A e 35D). O pó E atingiu o maior valor nas condições experimentais atingindo um valor de 189 mV (Figura 35B). A incidência de luz solar no pó I, por sua vez, resultou em uma voltagem de circuito aberto (Figura 35C) intermediária, comparado aos outros pós, em torno de 46,3 mV.

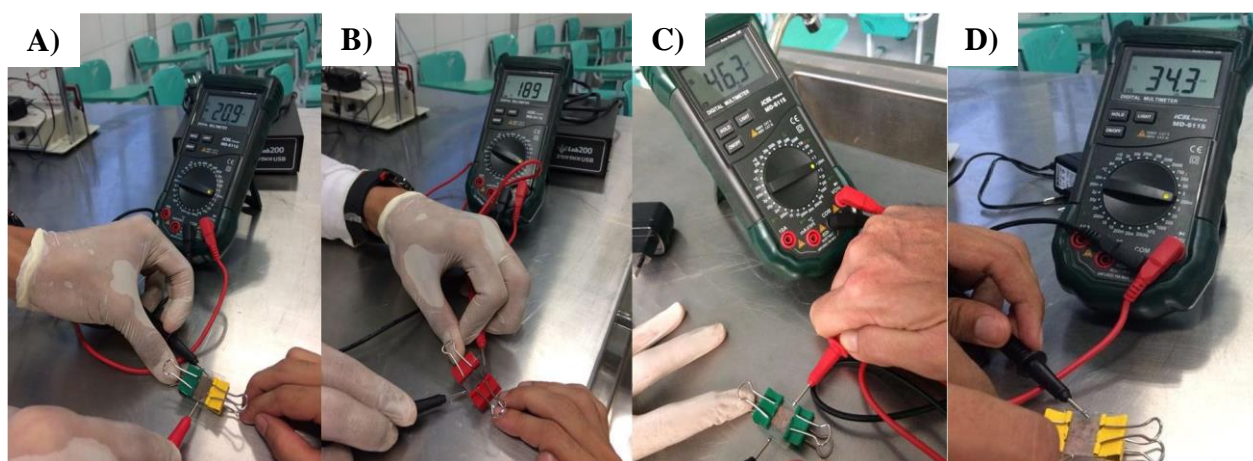


Figura 35. Sensibilização de pós de titânia pelo complexo N719, obtidos a partir de diferentes rotas químicas, e suas respectivas voltagens de circuito aberto determinadas por irradiação solar: A) pó D; B) pó E; C) pó I; D) pó K.

Como mencionado anteriormente, o pó de TiO_2 , obtido pela evaporação do solvente na placa de petri, sendo o látex da dispersão original, ou seja, sem diluição, apenas foi caracterizado por absorvância por Espectrofotometria. Na Figura 36 é possível perceber o comportamento do espectro de absorção para o pó de TiO_2 citado. Nota-se que o comportamento do espectro de absorção do mesmo é semelhante aos dos pós de TiO_2 obtidos a partir dos materiais compósitos titânia/látex, utilizando os pós de esferas de látex que sedimentaram, já que houve pouca absorção, podendo-se afirmar que este pó de TiO_2 possui o mesmo comportamento dos pós de TiO_2 mencionados anteriormente neste trabalho. Podemos também notar nesta Figura que há um pico máximo de absorção deste pó em torno de 525 nm, sendo a absorção decrescente na medida em que o comprimento de onda vai aumentando, mostrando assim, que houve o ancoramento do sensibilizador na superfície do filme semicondutor, sem alterações significativas na energia do *gap* quando comparada com a titânia não sensibilizada.

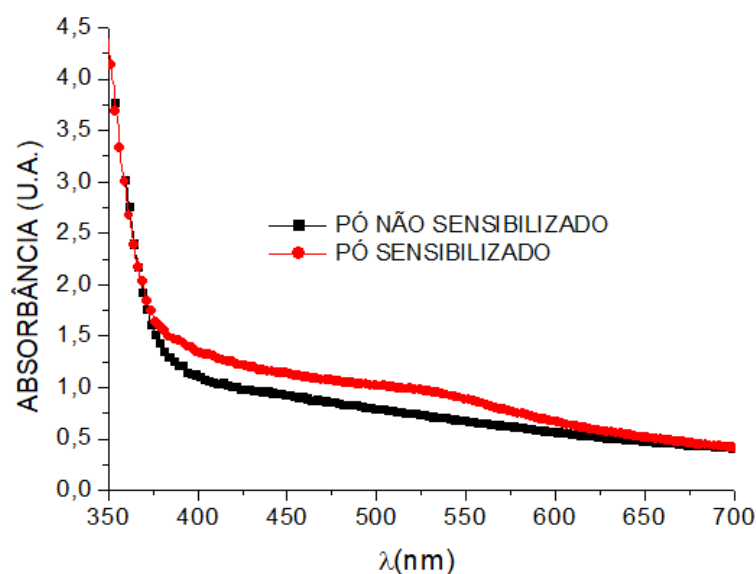


Figura 36. Absorvância dos pós de TiO_2 obtidos a partir dos filmes compósitos de titânia/látex.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos mostram que é possível produzir pós de titânia mesoporosa a partir de blocos compactos decorrentes da coalescência de partículas esféricas de látex. O pó de TiO_2 obtido a partir da síntese E apresentou comportamento semelhante à observada em esferas de látex, quando há a formação de um material auto estruturado mais definido, o que justificaria o maior valor de potencial de circuito aberto observado durante a incidência de luz solar. As demais sínteses devido a uma porosidade reduzida impossibilitam tanto a fixação do complexo de rutênio como a penetração do par redox no seu interior o que faria com que estas apresentassem uma menor sensibilização dos pós de titânia e, conseqüentemente, menores voltagens de circuito aberto.

Além da topografia da superfície, outro parâmetro a influenciar o comportamento fotoeletroquímico dos pós consiste na eliminação de carbono durante o tratamento térmico já que a fase orgânica é predominante no compósito. Isto se evidencia para os pós D e E na medida de calorimetria diferencial onde se observa uma perda de massa para temperaturas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Tal aspecto não ocorre para os pós I e K que apresentam comportamento ótico semelhante à titânia anatase sem nenhuma contribuição de carbono. O carbono em princípio deslocou o espectro da região visível para os pós D e E, mas deve competir com o complexo de rutênio tanto em nível de ancoragem quanto de recombinação do par elétron-buraco fazendo com que haja uma diminuição efetiva da voltagem de circuito aberto na titânia caracterizada neste trabalho. Todos estes efeitos poderão ser reduzidos caso haja um novo tratamento térmico nos pós de modo a eliminar o carbono residual nos pós de titânia.

Os pós de TiO_2 obtidos, utilizando os dois tipos de moldes de esferas de látex (pós e filmes), apresentaram comportamentos semelhantes.

Enfim, pode-se afirmar que é possível obter titânia a partir de moldes compactos de esferas de látex, contudo a sua baixa porosidade e contaminação por resíduos orgânicos durante a densificação constituem um desafio para a sua posterior aplicação em dispositivos fotovoltaicos e, conseqüentemente, em DSSCs.

Pretende-se agora, obter titânia utilizando a técnica de ECS, tendo os compósitos formados por filmes suportados em substratos de lamínulas com área definida. Desta forma, pode-se criar uma porosidade definida para titânia, onde, através da mesma, haverá melhor fixação do corante de rutênio em sua superfície e conseqüentemente uma penetração eficaz do mesmo na titânia. Isso aumentará a absorção de luz dos pós de titânia tornando-os viáveis para a aplicação em DSSCs. Outra perspectiva deste trabalho, é que as esferas de látex podem

formar nanofios. Tais estruturas podem ser aplicadas como moldes na perspectiva de geração de uma porosidade com configuração cilíndrica na titânia. Tal topografia, para titânia é inovadora, podendo ser explorada sua aplicação em várias áreas da ciência, como na geração de biosensores, sensores, biomateriais, fotocatalise e células solares.

REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. S. et al. Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por Corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, 2006.

BARROS FILHO, D. A. et al. Uniaxial stress relaxation measurement in fluoroindate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 213-214, n.213&214, p. 336-340, 1997.

BARROS FILHO, D. A. et al. Effects of self-assembly process of latex spheres on the final topology of macroporous silica. **Colloid Interface Sci.** 291(2), 448. 2005.

BARROS FILHO, D. A.; Role of a pore network for band energy configuration in mesostructured materials. **J. Appl. Phys**, 101, 034309, 2007.

BARROS FILHO, D. A. 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.

BERTHOLDO, R. **Preparação e caracterização de cristais fotônicos 3D baseados em sistemas coloidais de látex e sílica**. 2005. 128 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2005.

BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Cienc. Cult. [online]**, v. 60, n. 3, pp. 20-29, 2008.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, 2008.

CHOI, S. Y. et al. 3D Hexagonal (R-3m) Mesostructured Nanocrystalline Titania Thin Films: Synthesis and Characterization. **Advanced Functional Materials**, 16(13), 1731-1738, 2006.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v.52, p.255-259, 2006.

DALFOVO, M. S.; LANA, R. A.; SILVEIRA, A. Métodos quantitativos e qualitativos: um resgate teórico. **Revista Interdisciplinar Científica Aplicada**, Blumenau, v.2, n.4, p.01- 13, Sem II, 2008.

DING, C. et al. Facile fabrication of centimeter-scale stripes with inverse-opal photonic crystals structure and analysis of formation mechanism. **RSC Advances**, v.6, n.60, p.54976-54983, 2016.

ESFANDABADI, S. M.; POURMAHDIAN, S.; KHOSHKHOO, M. S. Hollow spherical micro/meso-porous silica structure by nanospherical sacrificial polystyrene templates. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 5, p. 401-411, 2014.

FALCÃO, V. D. **Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

FERNANDES, C. A. H. **Estudos estruturais com fosfolipases A₂ isoladas de venenos de serpentes dos gêneros Bothrops e Crotalus**. 2013. 211 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho - Instituto de Biociências de Botucatu. São Paulo, 2013.

FONSECA, A. F. V. **Nanofios de ZnO contendo íons Eu³⁺ para aplicação em células solares**. 2016. 25 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei, 2016.

GARRIDO, E. L. **Concepção e certificação de nova geração de candeeiros de iluminação pública**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores Major de Energia) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 2010.

GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. **Métodos de Pesquisa**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2009. 120 p.

GOLDENBERG, L. M. et al. Diffraction properties of ordered arrays of large latex particles. **Mat. Sci. Eng. C.** 22(2), 233, 2002.

GU, Z.Z; FUJISHIMA, A.; SATO, O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. **Chem. Mater.** 14(2), 760, 2002.

GUIMARÃES, R. R. **Influência das Interfaces TiO₂/Corante, TiO₂/Eletrólito e Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das Celulas de Gratzel.** 2016. 213 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

HOLLAND, B. T. et al. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. **Chem. Mater.** 11(3), 795, 1999.

ITO, S. et al. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 15, 603, 2007.

IMHOF, A. Three-Dimensional Photonic Crystals Made from Colloids. **Research Gate**, 423-454. 10.1007/0-306-48108-1_18, 2007.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** Editora Blucher. 5^a ed. São Paulo, 1999.

LENZMANN, F. et al. Thin-film micropatterning using polymer microspheres. **Chem. Mater.** 6(2), 156, 1994.

LIN, C. J. et al. Transparent electrodes of ordered open-ended TiO₂-nanotube arrays for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, 20, 1073, 2010.

MACHADO, C. T.; MIRANDA F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química.** Vol.7. n° 1. p.126-143, 2015.

MATIJEVIC, E. Uniform inorganic colloid dispersions - achievements and challenges. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 8-16, 1994.

MORALES, M. O. **Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho – Faculdade de Engenharia. São Paulo, 2011.

NAZEERUDDIN, M. K. et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of American Chemical Society**, v.115,p.6382-6390, 1993.

NG, V. et al. Nanostructure array fabrication with temperature-controlled self-assembly techniques. **Nanotechnology**, 13(5), 554, 2002.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2011.

OBOTOWO, I. N.; OBOT, I. B.; EKPE, U. J. Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. **Journal of Molecular Structure**. Editora Elsevier, Vol. 1122, p.80-8, 2016.

OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocátalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2008.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature (London)**, 353, 737, 1991.

PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. **Conjuntura e Planejamento**, n.149, p.4-11. Salvador: SEI, 2006.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L.T. Tendências em Modificações em Eletrodos Ampereométricos para Aplicações Eletroanalíticas. **Química Nova**, v.25, n°6, p.1012-1021, 2002.

PERSSON, H. **Photocatalytic oxidation for VOC abatement**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – KTH Instituto Real de Tecnologia. Suécia, 2015.

SANTOS SILVA, A. E. et al. Analysis of Styrene Polymerization Without Surfactant and N₂ Gas in Cylindrical Flask. **Materials Research**, v.20, p. 800-807. São Carlos, 2017.

SCHIAVETTO, G. et al. Síntese e caracterização de esferas monodispersas de látex e sua utilização no preparo de filmes de cristais coloidais tridimensionais. *Eclética Química*, v.34, n°4, 2009.

SILVA, G. B. **Colorimetria – Propagação de Erros e Cálculo da Incerteza da Medição nos Resultados Espectrofotométricos**. 2004. 93 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Rio de Janeiro, 2004.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

TESSIER, P. M. et al., Structured Metallic Films for Optical and Spectroscopic Applications via Colloidal Crystal Templating. **Adv. Mater.**,13(6): p. 396-400, 2001.

UZUN, L.; TURNER, A. P. F. Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential. **Biosens. Bioelectron.**, v.76, p.131-144, 2016.

WEBLER, G. D. et al. Use of micrometric latex beads to improve the porosity of hydroxyapatite obtained by chemical coprecipitation method. **Applied Surface Science**, v.436, p.141-151, 2017.

WIJNHOVEN, J. E.; VOS, W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. **Science**, 281(5378), 802-804, 1998.

XIA, Y. et al. Monodispersed Colloidal Spheres: old materials with new applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 10, p. 693-713, 2000.

YAN, S. et al. Synthesis of Au/C catalyst with high electrooxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 159–164, 2013.

YANG, P. et al. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem. Mater.*, 11, 2813-2826. 1999.

ZAISER, E. M.; LAMER, V. K. The kinetics of the formation and growth of monodispersed sulfur hydrosols. **Journal of Colloid Science**, v. 3, n. 6, p. 571-598, 1948.



Analysis of Styrene Polymerization Without Surfactant and N₂ Gas in Cylindrical Flask

Antony Ernesto dos Santos Silva^a, Wagner Cirilo Rodrigues^b, Walker de Lima Cordeiro^c,
Phabyanno Rodrigues Lima^{a,c}, Jonas dos Santos Sousa^a, Alan John Duarte de Freitas^a,
Johnnatan Duarte de Freitas^a, Djalma de Albuquerque Barros Filho^{a*}

^aInstituto Federal de Alagoas- IFAL, Rua Mizaél Domingues, 75, Centro, Zip-Code: 57020-600, Maceió, AL, Brazil

^bInstituto Federal de Alagoas - IFAL, Rua da Matança, 176, Poeira, Zip-Code: 57160-000, Marechal Deodoro, AL, Brazil

^cUniversidade Federal de Alagoas - UFAL, Instituto de Química e Biotecnologia, 57072-970, Maceió, AL, Brazil

Received: December 12, 2016; Revised: December 09, 2017; Accepted: December 11, 2017

The conditions of chemical synthesis can be crucial for polymerization of styrene in such a way that it can be produced latex beads at nanometric range ($\phi < 400\text{nm}$). In this work, it will be analyzed how the absence of N₂ and surfactant will result in colloidal particles with high affinity to agglomerate forming two kinds of nanostructured assemblies: colloidal crystals and nanowires. Four syntheses were realized and four parameters were changed: temperature, impeller speed, and initiator and styrene concentrations. The dispersion was filtered and coated on glass slides by evaporation induced self-assembly (EISA) process. Morphology and topography were observed at Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM) respectively. They show how the synthesis conditions play a vital role on the formation of self assembly nanostructures that can be applied as templates for sensors and biomaterials devices.

Keywords: polymerization, nanowires, colloidal particles, surface characterization.

1. Introduction

Nanoscience has opened new routes for nanoparticle synthesis that became possible the preparation of different metallic and nonmetallic materials. These new materials are essentially constituted by colloidal particles with modifications in their surface. Such particles can be functionalized with functional groups such as carboxylates, ammonia or oligo ethylene glycol¹. Nanoparticles suffer induced changes in their surfaces generating different morphologies and topographies from self-assembly monolayers (SAM) to bulk materials.

Two morphologies have been particularly reported in the literature: nanowires and monodisperse spheres. Nanowire has different technological applications ranging from microelectronics to biomaterials²⁻⁸. However, self assembly of nanowires involves more far-reaching interactions than those observed in spherical particles. In general, it is observed the need to charge electrically or magnetically the surface of nanowire in such a way that there will be the alignment of this structure when subjected to the application of an electromagnetic field. The behavior of self assembly quantum wires can be very difficult to describe. The reason is that several effects are involved in their formation and arrangement. Therefore, quantum size effects, high surface area and low influence of gravity must not be ignored.

Vapor-liquid-solid process is one of the most common methods for nanowire synthesis⁹. Such method has been used for the growth of silicon nanowires wherein the presence of nano droplets of Fe-Si in a silicon vapor saturated environment leads to nanowire growth. This structure shows a vertical growth orientation perpendicular to the plane [111] of silicon crystal lattice. The orientation of the nanowires will depend on two different factors: nano drop size and energetic interactions of the surface. Polymers can also be generated in the form of nanowires by electrospinning. The technique is based on the application of an electric field in a polymer solution inside a metallic capillary^{10,11}. This process allows obtaining polymeric wires in monolayers or multilayers with different compositions and thicknesses. Carbon nanowires morphology has been originally described in nanoscience since the original work of Iijima that obtained carbon nanotubes from graphite sheets¹²⁻¹⁴. Several other processes have been reported in the literature to produce carbon nanotubes such as high electrical energy application and chemical vapor deposition (CVD)^{15,16}. Carbon nanotubes have electrical and mechanical properties that differ from those found in graphite such as electrical conductivity, thermal and mechanical resistance.

Silica and latex have been widely reported in the literature as templates for porous materials. Synthesis of spherical particles with well defined size has also been the object of research, due to its application in the field of

*e-mail: djaleno@gmail.com

photonic crystals, sensors and solar cells¹⁷⁻²⁰. Beads can be synthesized in different sizes at nanometric scale and support high temperature and pressure conditions making them ideal for preparation of semiconductor materials. Silica beads were originally obtained by Stöber method based on the hydrolysis and condensation of the tetraethylorthosilicate in the presence of ethanol and ammonia²¹. This synthesis route occurs via LaMer method in which nucleation happens rapidly in a single mode^{22,23}. These nuclei induce the aggregation of smaller particles that retain the spherical shape. Silica spheres are extensively applied in the chemical template of functional devices involving tri-dimensional photonic crystals²⁴⁻²⁶, solar cells²⁷ and sensors^{28,29}.

Spherical polymeric particles have been applied in nanotechnology because of their easy preparation and formation of self-structured arrangements with good definition at micrometric scale. There are reports in the literature of the use of polymer particles for the manufacture of photonic crystals³⁰, drug delivery systems³¹ and solar cells³² based on their ability to form self structured arrangements in the size scale required for that application. Polystyrene has been one of the most widely used polymers in the preparation of these nanomaterials since the original work of Holland et al.^{33,34}. In these reports, it has been defined the first route to prepare porous oxides of Si, Ti, Zr, Al, W, Fe, Sb, and a mixture of Zr/Y in a single step reaction with polystyrene beads. Conventional self assembly techniques such as centrifugation, sedimentation and EISA have been used to analyze how latex beads can form templates. This technique has been successfully applied for porous silica and synthesis conditions (temperature, concentration of the reactants and impeller rotation) have been directly related to the morphology and topography after analysis by MEV characterization techniques³⁵.

In this work, it is discussed the formation of spherical latex particles in aqueous medium without the presence of surfactant and oxygen inside a cylindrical vessel. Four syntheses were performed and four parameters were varied: temperature, rotation and concentration of the reactants (monomer and initiator). Self-assembly was performed by EISA technique and particles morphology was determined by SEM. It is observed that there is a strong tendency of agglomeration of these particles particularly when coated on metallic substrates. The same technique was used in glass substrates and it was observed by AFM technique the formation of aligned wires in a preferential orientation due to the action of capillary forces. Self-assembly of latex beads in nanowires is associated to the action of capillary forces defining a crystallographic orientation. Other trend is that the charge surface induces coalescence process forming a continuous and well defined cylindrical configuration present at latex beads prepared in this work. Therefore, these results show that latex beads can be synthesized without N₂ gas and they can be coated on substrate resulting in nanowires which

can be applied as templates for manufacture of photonic crystals and biosensors.

2. Method and Procedure

2.1 Synthesis of latex beads

Synthesis of polystyrene beads was carried out according to the procedures described by Holland et al.³⁴. However, some modifications have been made regarding the geometry of the vessel and the conditions of the synthesis. Figure 1A shows the container used in the synthesis of latex beads. This is a low-cost commercial glass jar and a polyacetate cover with three inputs for thermometer, condenser and liquid inlet or outlet from the vessel. There is also one central input for the agitator rod and two lateral valves for gas inlet or outlet. This flask was placed on a magnetic stirrer and heater (GEHAKA, Model AA-2050) and mechanically fixed by the stem of the digital mechanical stirrer (GEHAKA, Model AM-20).

The reagents used for the synthesis of the latex beads were only styrene monomer and potassium persulfate from Sigma Aldrich. Each synthesis was performed with variations in four parameters: temperature, impeller speed and concentration of the initiator or monomer as shown in Table 1. Four syntheses were carried out and labeled with Roman numeral. Temperature of dispersion was varied in the range from 60 to 90 °C and it is directly related to polymerization rate of styrene monomer. Only two values have been used to change the rotation impeller of the dispersion. They are 300

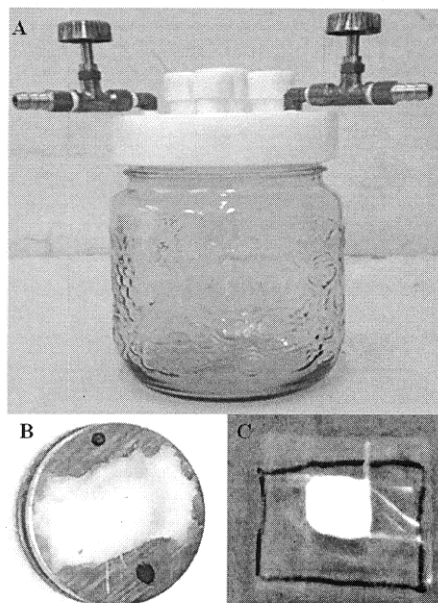


Figure 1. Synthesis of latex beads: (A) - cylindric flask; (B) - film coated at metallic substrate; (C) - film coated at glass substrate.

Table 1. Parameters for synthesis of latex beads.

SYNTHESIS	TEMPERATURE(°C)	ROTATION(RPM)	INICIATOR CONCENTRATION(g/L)	STYRENE VOLUME (mL)	YIELD (%)
I	85	600	0.9653	75	12
II	80	600	0.9634	75	97
III	68	300	0.3329	50	16
IV	70	300	1.6019	100	62

and 600 RPM in order to see how the increase of impeller speed can modify the synthesis yield. The synthesis yield was calculated considering the density of styrene as 0.9016 g/mL³⁶. It has been determined after the dry of a fixed volume of dispersion and weighing the mass of latex beads labeled as *m*. It has been considered the expected mass of latex beads to be obtained in total volume of dispersion labeled as M_T . The ratio m by M_T corresponds to synthesis yield. Other parameters are responsible for the formation of latex beads as initiator concentration that induces the polymerization process and styrene volume that must be adjusted to increase latex beads concentration in the dispersion. Synthesis I had the lower yield while synthesis II had the higher yield. The yield range was from 10 to 90% showing that it is possible to adjust it only by the control of temperature and initiator concentration. Synthesis was initiated by introducing 900 mL of Milli-Q water into the vessel. Temperature of the dispersion was fixed through a thermocouple interconnected to the digital heater. Once the desired temperature was reached, styrene was added with water in constant agitation. Synthesis was performed without the injection of N_2 , although the vessel remained isolated from the environment by the polyacetate cover. It was observed that the dispersion assumed a white coloration which is characteristic of the dispersion of light by the colloidal particles and indicated the formation of a polymeric chain. Potassium persulfate solution was slowly introduced for 1 hour whose concentration was specific to each synthesis. The end of the synthesis occurred after four hours from the beginning. The dispersion was allowed to stand and cooled to room temperature for 24 hours. After this period, the dispersion was filtered on standard filter paper to prevent the formation of agglomerates and stored in the refrigerator.

2.2. Films generation

Some drops of the dispersion at Petri plate were dried at room environment and a white powder was formed. This material was characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermogravimetric Analysis (dTGA). The equipment was from Shimadzu, model TGA-51H (MACRO TG). Similar procedure was performed in order to determine the yield of the polymerization calculating the ratio of mass for the powder compared to the original mass of styrene.

Latex beads were characterized by MEV through the formation of films by EISA process. The dispersion was diluted in water at a concentration of 10% V/V₀. Two types of films were produced according to the type of substrate (metal or glass). The first type of substrate was metallic corresponding to the sample holder of the scanning electron microscope. Some drops of the dispersion was spread on the metallic substrate and dried at room environment. The films have been labeled as SHI, SHIII and SHIV. Figure 1B shows the appearance of the film at metallic substrate. It is dense, opaque and mechanically unstable. The second substrate is an optical microscope blade. This second substrate was coated with durex to define a central area of approximately 1 cm². It is thus ensured that the evaporation of the dispersion would occur in a predetermined area without draining at the borders. A few drops of the dispersion were added with a plastic pipette; the liquid was spread and allowed to dry during 30 minutes. This procedure was performed on a heating plate with two pairs of Petri dishes. One of the plate contained water and thermocouple serving as reference for heater temperature. Other pair of Petri dish was used as a vessel for the generation of films by EISA process. There was evaporation of the solvent at 50° C and formation of a clear film after 30 minutes. The appearance of the films coated on glass substrate is shown at Figure 1C. They are also dense, opaque and mechanically unstable. It was observed for some films the appearance of colored reflections of red or green tones according to the incidence of light. The films have been labeled as GSI, GSII GSIII and GSIV.

2.3. Surface Characterization

Scanning electron micrographs were obtained with a Shimadzu VEGA3 chamber type LM with a conventional tungsten heated cathode intended for high vacuum operations with secondary electron detectors (SE) and backscattered electron detectors (BSE) apparatus, after gold metallization (Quorum Technologies LTD, Ashford, model Q15OR). The sample was broken into a piece of area smaller than 50mm² which was subsequently taken to gold evaporator. The deposition of gold lasted for approximately 10 min and a homogeneous conductive layer was formed. The film was taken to a vacuum chamber and subjected to electron beam scanning to characterize its surface in terms of morphology and topography surface. Only films from synthesis II have

been characterized by AFM before SEM measurement. AFM measurements have been realized at the bare substrate and at latex bead film. AFM equipment was from Shimadzu, Model SPM-9700. After AFM measurement, latex beads film has been analyzed by SEM in order to assure that same topography profile was obtained in different surface characterization techniques.

3. Result and Discussion

Figure 2 shows thermal behavior of latex beads obtained by TGA technique. It can be seen that latex beads have only one region of mass loss from 200°C to 500°C. This loss is associated to thermal decomposition of polystyrene by combustion generating water and CO₂. Mass loss is around 93.53% after 500°C and there is no change for higher temperatures. DrTGA shows that mass loss rate becomes significant at 340°C reaching the maximum at 425°C. These temperatures are far away from those used to form the film by EISA technique. Therefore, it will be expected that film topography will not be changed directly by temperature.

Figure 3 shows how the coating of latex beads can be very different depending on the conditions of deposition. It can be seen that it is possible to obtain a dense film if deposition happens without any restriction of the spreading of latex beads (Figure 3A). It is not expected dense film for metallic substrate. The formation of dense films can be associated to high surface potential over latex beads synthesized at more high temperature and impeller speed. These factors can avoid the formation of polymeric chain necessary to grow latex beads. The initiator concentration tends to increase in polymeric particles and small particles are generated along the dispersion. These particles have a strong surface potential and it is expected that coalescence processes are more effective to form dense films. It can be seen that the behavior is completely different if there is restriction during EISA process (Figure 3B). There is the formation of nanowires not well defined but showing that they are separated forming a cylindrical topography along the

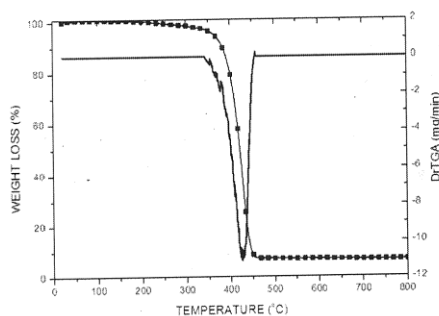


Figure 2. Thermogravimetric analysis TGA and drTGA for latex beads.

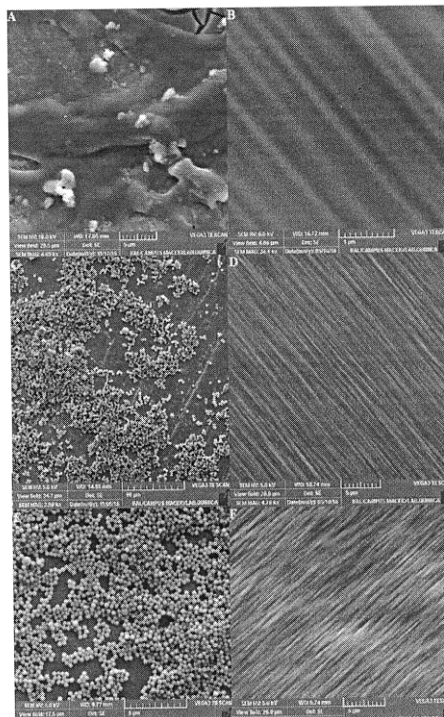


Figure 3. SEM microphotographies of latex beads films: (A) - SHI; (B) - GSI; (C) - SHIII; (D) - GSIII; (E) - SHIV; (F) - GSIV.

substrate. It can be seen at Figure 3C that isolated particles can be spread on the substrate and it can be inferred that their diameter is close to 400 nm. In this case, the formation of nanowire is not complete and it can be observed at Figure 3D little needles along the substrate. This film corresponds to Synthesis III whose yield was low (~16%). The increase of synthesis yield did not change the particle morphology as it can be seen at Figure 3E. The same nanowire topography is observed when the particles were coated by EISA process at glass substrate (Figure 3F). These results show that these particles tend to aggregate covering the substrate forming a typical cylindrical architecture whose definition will depend essentially on their mutual interaction. The main objective to obtain latex beads films on different substrates is that the behavior is completely different from that usually expected for commercial latex beads. It can be seen that latex beads tend to form isolated centers over metallic substrate but there is a clear tendency to form clusters. The metallic substrate should present a more effective spreading of latex beads along the surface because contact angle is smaller than glass substrate. Latex beads should be distinguished in glass substrate but the deposition conditions are different in two features: restricted area for latex beads spreading and

temperature control. It can be seen that latex beads has a preferential alignment due to action of capillary forces but there is also a strong electrostatic interaction among the particles. This leads to coalescence processes and the final result is the generation of nanowires.

The highest yield happens for Synthesis II (~97%) and films morphology determined by SEM characterization is shown at Figure 4. It is observed that the film covers completely the substrate and some regions shows some stripes which resemble wires with a preferential alignment (Figure 4A). There are also cracks due to low adherence of latex beads along the substrate. Figure 4B shows that nanowires extend over a large area (0.25mm^2) forming well defined crystallographic domains over the substrate. Nanowires have preferential alignment as it can be seen at Figure 4C due to action of capillary forces. There is some discordance along the surface but it has not been observed for this film any change in the preferential direction of nanowires growth. This result shows that nanowires not only grow horizontally along the substrate but also their alignment is homogeneous over whole surface. Figure 4D shows how the films morphology is well defined. Nanowires have a typical cylindrical morphology with diameter estimated at 400 nm and with pore spacing close to 100 nm.

AFM characterization of latex beads film is shown at Figure 5. It can be seen that bare substrate does not show any regular surface pattern (Figure 5A) and it can be considered a flat surface with small variation below 100nm. There are some isolated cracks along the surface but the surface is plane with some little grains whose size can be considered lower than 30 nm for area scan of $4.0\ \mu\text{m}^2$ displayed at Figure 5B. Surface topography for latex beads film is

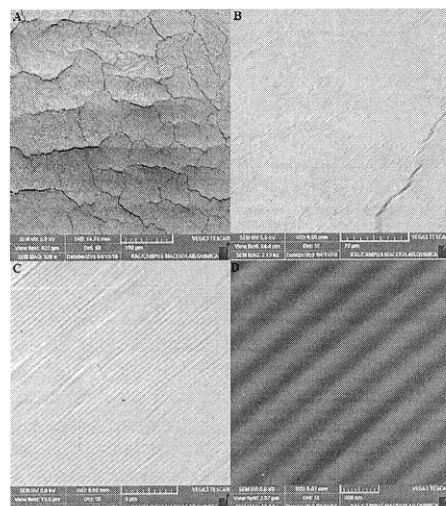


Figure 4. SEM microphotographies of latex beads film GSII at different magnifications: (A) - 325x; (B) - 2150x; (C) - 7110x; (D) - 48200x.

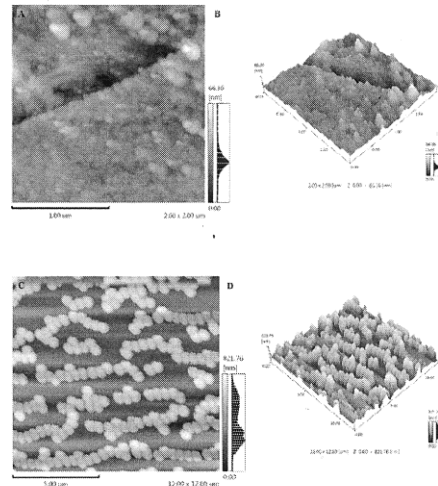


Figure 5. AFM characterization of latex beads films: (A) - bare substrate (surface profile); (B) - bare substrate (3-dimension profile); (C) - GSII (surface profile); (D) - GSII (3-dimension profile)

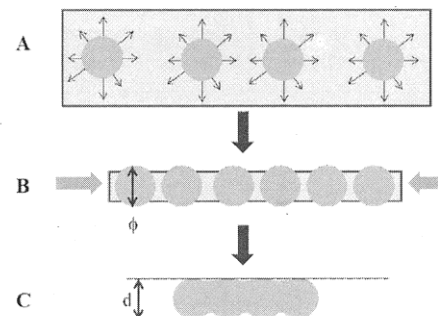


Figure 6. Scheme for the formation of nanowires of latex films by EISA process: (A) - intermolecular forces in the dispersion; (B) - action of capillary force during EISA process; (C) - consolidation of nanowires by coalescence process. ϕ = particle diameter; d = nanowires diameter.

shown at Figure 5C where it can be seen a regular pattern of fringes along whole substrate. There is agglomeration of particles between the fringes and the spherical shape is lost. However, it can be seen that these particles tend to follow the same alignment of the fringes forming ribbons above the film surface. Figure 5D shows 3-dimension profile of latex bead film for $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ area. It can be seen that fringes have size around 400nm very close to latex beads diameter.

The experimental results show that there is the polymerization of styrene due to presence of initiator. Beads are produced as it can be seen at Figures 3C and 3E, however they have a strong tendency to combine associated to their surface charge. Table I shows that this trend happens during the synthesis. Synthesis I and II has similar conditions and a decrease of $5\ ^\circ\text{C}$ at temperature result in a strong increase of

synthesis yield (~97%). Similar behavior can be observed for synthesis III and IV, however mass of reagents is responsible for the increase of yield from 16% to 62%. Barros et al.³⁵ report for latex beads synthesized at spherical flask that rotation can induce two kinds of latex beads with different sizes and how this morphology can change the topography of macroporous silica. It is expected for this new synthesis route that small variation of synthesis parameters can result in fast polymerization of styrene due to absence of N₂ gas and surfactant in the dispersion during the synthesis. Anionic and cationic surfactants are directly responsible for the stability and growth of latex beads. Gu et al. reported that micron-size polymeric particles can be obtained by the control of aggregation and dispersion stability of polymeric particles by addition of cationic (CTAB - cetyltrimethylammonium bromide) and anionic (SDS - sodium dodecyl sulfate)^{37,38} surfactants. This is a single stage polymerization technique at which the negative charge of the potassium persulfate initiator is neutralized by cationic surfactant stopping the aggregation process. After reaching a certain size value, anionic surfactant is added in such a way that microsized particle can be achieved. N₂ gas is commonly used to remove oxygen of water in such way that there is not an increase of negative charge over the polymeric particle which could lead to aggregation process during the synthesis and consequently non-homogenous particle size distribution will result after the end of polymerization process. The main effect of the absence of N₂ and surfactant during synthesis process consists on the increase of latex beads surface charge. This trend leads to particle coalescence which can be preferentially directed during EISA process. It can be seen that two factors act during film generation: capillary force and electrostatic interaction. Thus nanowires arrangement happens specifically for latex beads generated without surfactant and N₂. The main effect of the absence of N₂ and surfactant during synthesis process consists on the increase of latex beads surface charge. This trend leads to particle coalescence which can be preferentially directed during EISA process. It can be seen that two factors act during film generation: capillary force and electrostatic interaction. Thus nanowires arrangement happens specifically for latex beads generated without surfactant and N₂.

Figure 6 shows how the formation of nanowires happens during EISA process. It can be seen that the particles are stable at dispersion and they do not join because there are repulsive surface electrostatic interactions acting among them (Figure 6A). This repulsive interaction is associated to SO₄⁻ anions from the initiator present at polystyrene surface. The solvent evaporation during EISA process induces to the approximation of latex beads by the action of capillary forces (Figure 6B). This process is more intense when solvent thickness is the same order of particle diameter (ϕ) and spheres concentration is appropriate to cover completely the substrate. At the end, drop coalescence process happens and spherical surface is lost (Figure 6C) generating cylindrical nanowires with

diameter d defined by the original latex beads synthesized in this new chemical route. This new approach can be extended to control the size of latex beads and consequently the diameter of nanowires. It can be obtained small particles by removal of aliquots during synthesis and subsequent elimination of styrene excess at 70°C by evaporation at open air. This procedure could result in nanometric nanowires for nanofilters or catalyzers. Other procedure consists on the synthesis with original polymeric particles. They will attach oligomers generated during polymerization reaction and will grow into micrometric scale. This procedure is under way in order to create huge hollow oxide microtubes to be applied in solar cells and chemical sensors.

4. Conclusion

The experimental results of this work show that it is possible to produce latex beads at cylindrical flask with a low cost infrastructure and without N₂ gas. Particles size is close to 400nm for all syntheses, but their polymerization process depends mainly on temperature and reagent concentrations. Latex beads have also strong tendency to agglomerate generating dense films or nanowires depending on their concentration along the substrate. These nanowires are formed by the action of capillary forces acting horizontally in a restrict area along the substrate. It is obtained a cylindrical topography whose size scale is determined by the original latex beads synthesized in this work. The experimental results also show that is possible to obtain a cylindrical topography for latex beads independent of the synthesis conditions. However, there is a strong tendency to particles aggregation associated intrinsically to their surface potential. Dense films can be easily formed especially at metallic substrate where the spreading of latex beads is more effective. The main contribution of this work is to show that EISA process can be applied to formation of self assembly films with two forces acting directly for the formation of cylindrical nanowires. Firstly, capillary forces align horizontally latex beads and simultaneously electrostatic interaction leads to coalescence process. This will be possible solely because solvent evaporation rate happens in a controlled way and there is restriction for the spreading of latex beads. It is possible that this new approach can be used at different substrates and at a wide range of size scale for latex beads. This new self-assembly for latex beads can be very interesting for generation of oxides tubes to be applied at bi-dimensional photonic crystals, chemical sensor and biomaterials.

5. Acknowledgements

D. A. Barros Filho acknowledges the financial support of Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - Brasil (Process Number: 487978/2013-7/CNPq).

6. References

1. Wuelfing WP, Gross SM, Miles DT, Murray RW. Nanometer Gold Clusters Protected by Surface-Bound Monolayers of Thiolated Poly(ethylene glycol) Polymer Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(48):12696-12697. DOI: 10.1021/ja983183m
2. Du J, Li X, Li K, Gu X, Qi W, Zhang K. High hydrophilic Si-doped TiO₂ nanowires by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;687:893-897. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.182
3. Feng Q, Liu J, Yang Y, Pan D, Xing Y, Shi X, et al. Catalytic growth and characterization of single crystalline Zn doped p-type β -Ga₂O₃ nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;687:964-968. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.274
4. Hui N, Sun X, Song Z, Niu S, Luo X. Gold nanoparticles and polyethylene glycols functionalized conducting polyaniline nanowires for ultrasensitive and low fouling immunosensing of alpha-fetoprotein. *Biosensors and Bioelectronics*. 2016;86:143-149. DOI: 10.1016/j.bios.2016.06.028
5. Hou NY, Zhu J, Zhang H, Perinpanayagam H. Epoxy resin-based ultrafine dry powder coatings for implants. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133(37):43960. DOI: 10.1002/app.43960
6. Jayaramudu T, Raghavendra GM, Varaprasad K, Reddy GVS, Reddy AB, Sudhakar K, et al. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol) stabilized nano silver particles by a mechanochemical assisted ball mill process. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;133(7):43027. DOI: 10.1002/app.43027
7. Lizundia E, Ruiz-Rubio L, Vilas JL, León LM. Poly(l-lactide)/zno nanocomposites as efficient UV-shielding coatings for packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;133(2):42426. DOI: 10.1002/app.42426
8. Rezaee A, Pourtagi G, Hossini H, Loloï M. Microbial cellulose as a support for photo-catalytic oxidation of toluene using TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133(8):43051. DOI: 10.1002/app.43051
9. Morales AM, Lieber CM. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science*. 1998;279(5348):208-211. DOI: 10.1126/science.279.5348.208
10. Jalili R, Morshed M, Ravandi SAH. Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;101(6):4350-4357. DOI: 10.1002/app.24290
11. Li D, Wang Y, Xia Y. Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Advanced Materials*. 2004;16(4):361-366. DOI: 10.1002/adma.200306226
12. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354(6348):56-58. DOI: 10.1038/354056a0
13. Iijima S. Growth of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: B*. 1993;19(1-2):172-180. DOI: 10.1016/0921-5107(93)90184-0
14. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993;363(6430):603-605. DOI: 10.1038/363603a0
15. Little RB. Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth. *Journal of Cluster Science*. 2003;14(2):135-185. DOI: 10.1023/A:1024841621054
16. Rao CNR, Govindaraj A. Carbon nanotubes from organometallic precursors. *Accounts of Chemical Research*. 2002;35(12):998-1007. DOI: 10.1021/ar0101584
17. Kurdyukov DA, Eurov DA, Stovpiaga EY, Yakovlev SA, Kirilenko DA, Golubev VG. Photonic crystals and glasses from monodisperse spherical mesoporous silica particles filled with nickel. *Physics of the Solid State*. 2014;56(5):1033-1038. DOI: 10.1134/S1063783414050138
18. Trofimova EY, Kurdyukov DA, Yakovlev SA, Kirilenko DA, Kukushkina YA, Nashchekin AV, et al. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: Fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films. *Nanotechnology*. 2013;24(15):155601. DOI: 10.1088/0957-4484/24/15/155601
19. Hashimoto M, Inoue H, Hyodo T, Shimizu Y, Egashira M. Preparation and Gas Sensor Application of Ceramic Particles with Submicron-Size Spherical Macropores. *Sensor Letters*. 2008;6(6):887-890. DOI: 10.1166/sl.2008.524
20. Grandier J, Callahan DM, Munday JN, Atwater HA. Light Absorption Enhancement in Thin-Film Solar Cells Using Whispering Gallery Modes in Dielectric Nanospheres. *Advanced Materials*. 2011;23(10):1272-1276. DOI: 10.1002/adma.201004393
21. Stöber W, Fink A, Bohm E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968;26(1):62-9. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
22. LaMer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*. 1950;72(11):4847-4854. DOI: 10.1021/ja01167a001
23. Matijevic E. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chemistry of Materials*. 1993;5(4):412-426. DOI: 10.1021/cm00028a004
24. Huang WH, Shieh JM, Pan FM, Shen CH, Lien YC, Tsai MA, et al. UV-Visible Light-Trapping Structure of Loosely Packed Submicrometer Silica Sphere for Amorphous Silicon Solar Cells. *IEEE Electron Device Letters*. 2012;33(7):1036-1038. DOI: 10.1109/LED.2012.2196974
25. Chaouachi A, Radhouane C, M'Nif A, Hamzaoui AH. Optical simulation of colloidal photonic crystals with controllable size spheres of silica. *European Physical Journal Applied Physics*. 2014;67(3):30501. DOI: 10.1051/epjap/2014140079
26. Deng TS, Zhang JY, Zhu KT, Zhang QF, Wu JL. Temperature-modified photonic bandgap in colloidal photonic crystals fabricated by vinyl functionalized silica spheres. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;129(1-2):540-546. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.04.064
27. Jiang Q, Gao J, Tao H, Fang G, Wei H, Yi L. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells using silica/gold core-shell spheres modified photoanodes. *Materials Letters*. 2014;134:16-19. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.007

28. Haro-González P, Martínez Maestro L, Trevisani M, Polizzi S, Jaque D, García Sole J, et al. Evaluation of rare earth doped silica sub-micrometric spheres as optically controlled temperature sensors. *Journal of Applied Physics*. 2012;112(5):054702. DOI: 10.1063/1.4751349
29. Li X, He G, Han Y, Xue Q, Wu X, Yang S. Magnetic titania-silica composite-Polypyrrole core-shell spheres and their high sensitivity toward hydrogen peroxide as electro-chemical sensor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;387(1):39-46. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.071
30. Ding C, Hu JC, Yuan W, Du DZ, Yang Y, Chen G, et al. Facile fabrication of centimeter-scale stripes with inverse-opal photonic crystals structure and analysis of formation mechanism. *RSC Advances*. 2016;6(60):54976-54983. DOI: 10.1039/C6RA07314J
31. Liu L, Liu M, Dong Y, Zhou W, Zhang L, Su Y, et al. Preparation, heat-enabled shape variation, and cargo manipulation of polymer-based micromotors. *Journal of Materials Science*. 2016;51(3):1496-1503. DOI: 10.1007/s10853-015-9470-6
32. Yang SC, Yang DJ, Kim J, Hong JM, Kim HG, Kim ID, et al. Hollow TiO₂ Hemispheres Obtained by Colloidal Templating for Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*. 2008;20(5):1059-1064. DOI: 10.1002/adma.200701808
33. Holland BT, Blanford CF, Stein A. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science*. 1998;281(5376):538-540. DOI: 10.1126/science.281.5376.538
34. Holland BT, Blanford CF, Do T, Stein A. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. *Chemistry of Materials*. 1999;11(3):795-805. DOI: 10.1021/cm980666g
35. Barros Filho DA, Hisano C, Bertholdo R, Schiavetto MG, Santilli C, Ribeiro SJL, et al. Effects of self-assembly process of latex spheres on the final topology of microporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;291(2):448-464. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.05.016
36. Haynes WM, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94th ed. Boca Raton: CRC Press; 2013.
37. Gu S, Mogi T, Konno M. Preparation of Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles with Single-Stage Polymerization in Aqueous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998;207(1):113-118. DOI: 10.1006/jcis.1998.5768
38. Gu S, Mogi T, Konno M. Single stage polymerization technique for producing monodisperse micron-size polymer particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999;153(1-3):209-213. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00444-0



Full Length Article

Use of micrometric latex beads to improve the porosity of hydroxyapatite obtained by chemical coprecipitation method

G.D. Webler^a, W.C. Rodrigues^b, A.E.S. Silva^c, A.O.S. Silva^d, E.J.S. Fonseca^e, M.F.S. Degenhardt^f, C.L.P. Oliveira^f, L. Otubo^g, D.A. Barros Filho^{h,*}^a Instituto Federal de Alagoas (IFAL), Campus-Palmeira dos Índios, 57601-220, Brazil^b Instituto Federal de Alagoas (IFAL), Campus-Marechal Deodoro, 57160-000, Brazil^c Instituto Federal de Alagoas (IFAL), Campus-Maceió, 57020-600, Brazil^d Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 57072-900, Brazil^e Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 57072-900, Brazil^f Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Rua do Matão, 1371, CEP 05508-090, São Paulo, Brazil^g Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMM), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, 05508-000, São Paulo, SP, Brazil^h Instituto Federal de Alagoas (IFAL), Campus-Maragogi, 57955-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2017

Received in revised form

11 November 2017

Accepted 26 November 2017

Available online 27 November 2017

Keywords:

Biomaterials

Composite materials

Surface properties

Chemical synthesis

Thermal properties

Latex beads

ABSTRACT

Hydroxyapatite is one of the most important biomaterials whose application mainly extends to implants and drug delivery. This work will discuss the changes in the pore size distribution of hydroxyapatite when there are latex beads present during the synthesis. These changes were monitored using different techniques: small angle X-ray scattering, X-ray diffraction, thermal gravimetric analysis, N₂ adsorption, scanning and transmission electron microscopy. Latex beads and hydroxyapatite form a single nanocomposite with well-distinguished inorganic and organic phases. Latex bead removal in the temperature range of 300–600 °C did not modify the original crystalline structure of hydroxyapatite. However, the latex beads favored an increase in the adsorption capacity of mesopores at temperatures higher than their glassy transition (T_g). The main result of this research work consists on the increase of surface area and pore size distribution obtained after the removal of latex beads template. Latex beads have been used in a different approach changing the porosity of hydroxyapatite scaffolds not only introducing new routes for cell integration but also broadening the pore size distribution which can result in a more high efficiency for drug release in living cells.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] is one of the most important biomaterials because it is the main inorganic component of bones and teeth. Its biocompatibility and osteoconductivity properties has become notably attractive for implant materials and drug delivery systems [1,2]. There are two methods to synthesize hydroxyapatite: solid-state and wet methods. The first method is based on a high sintering temperature, at which the inorganic precursors are mixed to form hydroxyapatite. Different techniques can

be applied to change hydroxyapatite particles properties synthesized by wet chemical method.

An advantage of this method is the production of samples with a homogeneous composition, which can be processed into coatings on usual implant materials such as alumina [3] and titanium [4]. Coprecipitation is based on the combination of an inorganic precursor such as calcium nitrate [Ca(NO₃)₂] and ammonium phosphate monobasic (NH₄H₂PO₄), which acts as a phosphate ion source. These two reagents form an aqueous solution, which is maintained at a basic pH by the addition of ammonium hydroxide (NH₄OH).

The synthesis conditions of wet chemical method can play a vital role to generate hydroxyapatite with different morphologies. Li-yun et al. [5] reports that it is possible to obtain hydroxyapatite particles with the aid of ultrasonic irradiation using Ca(NO₃)₂ and NH₄H₂PO₄ as source material. They observed that spherical nanoparticles could be obtained at high synthetic temperature (353 K), ultrasonic power (300 W) and high Ca/P ratio (2.0–2.5). Other conclusion is that synthetic conditions like [Ca²⁺] concen-

* Corresponding author.

E-mail addresses: geovana.dw@hotmail.com (G.D. Webler),
wagnerciniorodrigues@gmail.com (W.C. Rodrigues), antonyessilva@gmail.com (A.E.S. Silva), osimar@yahoo.com (A.O.S. Silva), eduardo@ifs.ufal.br (E.J.S. Fonseca), mfs@if.usp.br (M.F.S. Degenhardt), crisipo@if.usp.br (C.L.P. Oliveira), lotubo@gmail.com (L. Otubo), djalmeno@gmail.com, djalma.filho@ifal.edu.br (D.A. Barros Filho).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.218>

0169-4332/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved..

tration and synthetic temperature and ultrasonic power change the crystallite size of hydroxyapatite particles. It is also possible to change mechanical properties of hydroxyapatite after wet chemical synthetic procedure. This feature has been highlighted by Wei et al. [6] who produce high-quality crack-free coatings using rounded particles obtained by precipitation of calcium phosphate and subsequent alkali digestion in aqueous ammonia at a pH of 11–12. They applied electrophoretic deposition as a post-synthesis procedure and coated Ti6Al4V substrate with different hydroxyapatite precipitates. It has been concluded that cracking susceptibility is correlated with the particle shape in such a way that round particles due to their equi-axed geometry can generate free crack coatings by electrophoresis technique.

The wet method results in hydroxyapatite samples whose surface morphology has a random distribution of particles with different sizes, which depend on the pH and temperature of the solution. Some attempts have been reported in the literature to change the hydroxyapatite morphology, which is mainly restricted to beads or rods. This goal is possible using surfactants such as cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) [7], sodium dodecyl sulfate (SDS) [8] and triblock copolymer (F-127) [9]. Zhao et al. reported that it is possible to obtain either spherical or rod-like hydroxyapatite particles by changing only the surfactant concentration [10]. In this work, it is also observed that spherical hydroxyapatite has a bimodal distribution of pores centered at 2.5 nm and 3.0 nm.

Nanoparticles have been used as templates for crystallization of hydroxyapatite through the generation of organic/inorganic hybrid materials. This biomimetic approach is based on encapsulation of preformed inorganic materials within a polymeric matrix as it has been highlighted by Ethirajan et al. [11]. The synthetic route is based on the monodispersity and large surface area of poly(styrene-co-acrylic acid) latex particles with diameters below 500 nm. It was used covalently functionalized particles bound to carboxyl groups on their surface to perform crystallization of hydroxyapatite. The functionalization of these particles happened at pH 10 by carboxyl groups resulting on the attachment of Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions and posterior coverage of the polymeric surface. Crystallite size was estimated through (002) reflection in the range from 19 to 22 nm. It has been concluded that the crystallite size was the same on the particle or in the solution. The growth of hydroxyapatite using nanoparticles templates has been attractive in terms of fabrication of scaffolds for osteointegration and bonding between the implant and the bone. This feature is associated mainly to the potential of using the polymeric nanoparticles for drug release and wound healing promotion in an efficient way than usually observed in scaffolds prepared without organic template [12,13].

In recent years, particular attention has been paid to the preparation of Hydroxyapatite bioceramics with porous morphology, which are notably interesting for bone regeneration because they mimic natural bone in terms of chemical composition and microstructure [14–16]. The porosity in a biomaterial implant allows ingrowth and regeneration of natural bone. It is worth mentioning that the increase in surface area, which results from the porosity, also contributes to a delivery agent capacity to adsorb a drug [1]. Several processes are currently used to produce porous ceramics. The simplest technique is based on incorporating the organic phase in the ceramic material composition, in controlled proportions and sizes, which leaves voids with the same size of the organic phase materials after the disposal [17]. Other more elaborate methods, such as aerogel [18], hydrogel [19,20] and bio-organics [21,22], can generate a structure with nanometer-sized pores.

Latex beads can be considered a suitable choice to obtain porous hydroxyapatite because they can be easily removed using chemical etch or heat treatment, where large pores are connected and sur-

rounded by thin walls of an inorganic phase. There are few reports about the application of porous hydroxyapatite templated by latex beads. It has been used poly(ϵ -caprolactone) (PCL) microspheres to produce porous hydroxyapatite applied as scaffolds in tissue engineering and sustained release of therapeutics [23]. Hydroxyapatite nanoparticles stabilized the dispersion of emulsions and microspheres whose diameter is in the range of 9.2–25.1 μm . The use of huge polystyrene spheres ($\phi > 70 \mu\text{m}$) as three dimensional template for hydroxyapatite scaffolds have been described by Kotov et al. [24]. They introduce the use of inverted colloidal crystals as three dimensional cell support and they conclude that human hepatocellular carcinoma HEP G2 form a large number of 10–15 cell colonies on scaffolds made from 75 μm spheres and human bone marrow HS-5 cell cultures generate smaller colonies consisting of three to four cells in 90 μm cavities. Therefore, size scale of latex beads can determine the bioactivity of hydroxyapatite, however porous hydroxyapatite templated by latex beads in micrometric range ($\phi < 10 \mu\text{m}$) is still unknown. Only Fujishima et al. [2] reported that it is possible to incorporate hydroxyapatite in latex beads assembled using the gravity sedimentation method. They observed that small latex beads ($\phi \sim 200 \text{nm}$) form a hierarchical trimodal porous hydroxyapatite structure at 330 °C. However, it is very hard to obtain self assembled films of latex beads in the micrometric range ($> 1,000 \text{nm}$) due to effect of gravity or thermal agitation during the formation of colloidal template.

These approaches to obtain porous hydroxyapatite are necessary because they can be applied in two important fields of biomaterial research: tissue engineering and drug delivery. The application of porous hydroxyapatite in tissue engineering is related to the following properties of this material like biocompatibility, osteoconductivity, interconnected porous structure, appropriate mechanical strength, and biodegradability. Scaffold can induce not only the formation of new bone but also it can act as a carrier or template for implanted bone cells or other agents [25,26]. This feature highlights how is important to have an interconnected porous structure for the introduction of bone cells, osteotropic agents, or vasculature into the pores. It has been reported that weak interconnection of the pores can play a vital role for bone regeneration because it can avoid their replacement for new bone tissues [27]. It is possible to create new pores networks for hydroxyapatite ceramics (IP-CHA) as it has been described by Yoshikawa et al. [28]. In this work, it has been mixed IP-CHA in combination with bone morphogenetic protein (BMP), mesenchymal stem cells from bone marrow, and vascular prefabrication to improve tissue regeneration allowing the introduction of bone cells, osteotropic agents, or vasculature into the pores. There are many other works about the generation of hydroxyapatite with micro-sized structure, however, there is an increasing interesting in nanosized hydroxyapatite because they have the same morphology of mineral crystals found in bone [29,30]. Therefore, they are good candidates to enhance the mechanical properties of implants and their osteoconductivity. Other feature to be highlighted is their ability to enhance osteoblast adhesion by control protein interactions in terms of adsorption, configuration, and bioactivity due to their higher surface to volume ratio.

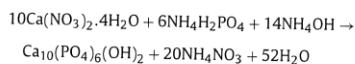
Hydroxyapatite scaffolds can be considered as potential substrate for drug delivery system because they incorporate drugs retaining in a specific target site and deliver it gradually in the diseased cells. They have been used for release of antibiotics anti-inflammatory, analgesic and anticancer drugs as it has been reported by Ginebra et al. [31]. Drugs delivery systems have been improved using hydroxyapatite due to its bioactivity, however, there is lost of the biofunctionality when there is the incorporation of therapeutic agents. Polymers have been used to remain the mechanical stability and to improve tissue interaction of scaffold and bone tissue due to their biodegradable and

easy-processing characteristics [32–35]. There are many reports about the preparation of hydroxyapatite polymers nanocomposites like Hydroxyapatite/chitosan, Hydroxyapatite/polyurethane, Hydroxyapatite/poly(lactic acid), and Hydroxyapatite/poly(lactico-glycolic acid) (PLGA) which can be used as drug delivery systems [36]. Polymeric microspheres are suitable choices to deliver cytokines and proteins [37,38] with interesting properties like biodegradability in the human body and plasticity in fabrication. The drug release kinetics can be controlled by microsphere because their degradation rate can be determined by the composition of monomer units and by the microsphere size and morphology [39–41]. However, hydroxyapatite scaffolds have huge pores (>100 μm) and microspheres are very small compared to their dimensions (<10 μm). It is expected that there is decrease of their mechanical properties in terms of compressive strength and elastic modulus of this kind of scaffold. One possibility is to decrease the pore size of latex bead and to introduce interconnected pores inside the scaffolds by mixing latex bead into hydroxyapatite matrix during its synthesis.

In the present study, micrometric latex beads (1.3 μm) were incorporated into hydroxyapatite during synthesis using the wet method and were removed using a heat treatment. This approach allows the investigation on how latex beads interact with Hydroxyapatite and form huge aggregates (in micrometric scale), and also the coverage of latex surface by Ca^{2+} and HPO_4^{2-} ions. The samples were characterized using small angle X-ray scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), N_2 adsorption, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). Ours findings showed that it was possible to prepare porous hydroxyapatite incorporated into a micrometric latex bead network and to remove the beads while maintaining the original pore architecture, which was notably similar to that found in hard tissues such as bone and teeth. This procedure maintained the microstructure of the nanocomposite and resulted in a porous hydroxyapatite with no changes in the crystalline structure, as comproved by SAXS and XRD. However, there is an increase in surface area, which is associated with the new porous architecture that was induced by the introduced latex beads inside the hydroxyapatite bulk during the synthesis process.

2. Materials and methods

Hydroxyapatite was synthesized according to the chemical wet method based on the following reaction:



It has been used 0.072 mols of calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ —Sigma Aldrich) and 0.030 mols of ammonium phosphate monobasic ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —Sigma Aldrich). Calcium nitrate has been dissolved at water (~100 mL) and mixed 50 mL polystyrene latex aqueous dispersion (Invitrogen—mean diameter: 1.3 μm). This mixture was added drop-wise into a solution of ammonium phosphate monobasic ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —Sigma Aldrich), which was maintained at ambient temperature under constant stirring (300 RPM). NH_4OH was used to adjust the solution to raise the pH of the 10.4 in order to obtain a stoichiometric ratio $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$. The final product was a white powder with 5 g weight after drying at 100 °C.

Subsequently, the mixture was stirred for 1 h, and the precipitate was aged for 50 h, washed, filtered, and dried in a stove at 100 °C for 24 h. This sample is labeled T_0 . Five samples were heat-treated at 200, 300, 400, 500 and 600 °C for 1 h in a tubular oven (EDG, model FT-HI/40) at a heat rate of 1 °C min^{-1} .

The thermal behavior (TG/DTA) analysis of raw materials were performed using a Shimadzu DTG-60H in the temperature range of 25–800 °C with a heating rate of 1 °C min^{-1} in a dynamic atmosphere of nitrogen (50 mL min^{-1}).

The characteristic functional groups present in the prepared materials were assessed on an infrared spectrometer (IR) (Prestige-21) equipped with a diffuse reflectance accessory (DRS-8000). For sample preparation, the powder sample (1 mg) was mixed with a non-absorbing standard (KBr, 100 mg) on a holder. The IR spectra were recorded in the 4000 to 500 cm^{-1} region.

The X-ray diffraction (XRD) pattern was obtained with Cu K-alpha radiation (0.15418 nm), using a scintillation counter and a graphite [002] bent monochromator in a Rigaku 3 kW generator and an Ultima III model theta-theta camera. The X-ray tube was set to 40 kV/30 mA. The measurements, in a Bragg–Brentano theta-2 theta geometry, was performed with step scanning of 0.05° and counting time of 7 s/step. A total angular 2 theta range from 10° to 60° was collected. The crystal size (D_{hkl}) was calculated from the XRD line-broadening measurements based on Scherrer equation:

$$D_{hkl} = 0.89 * \lambda / (\beta * \cos \theta_{hkl}) \quad (1)$$

where λ is the X-ray wavelength, β is the line broadening at half the maximum of the Hydroxyapatite (002) line, and $\theta_{(hkl)}$ is the peak diffraction angle for the (hkl) plane. The shape factor k is usually taken as about 0.89 for spherical shape [42]. In this work, hydroxyapatite particles were considered approximately spherical.

SAXS measurements were performed on the XEUS-Xenocs equipment, placed at the Institute of Physics, University of São Paulo. The powder samples were placed on a sample holder between Kapton slides. SAXS measurements were performed simultaneously using two area detectors. Background measurements were made under the same conditions, allowing subtracting from the experimental data the unwanted scattering. Scattering data were modeled by Indirect Fourier Transform (IFT) method [43], which provides the volume distribution function $DV(r)$ and average gyration radius (R_G).

Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a Shimadzu Super scan SSX-550 microscope to determine how the presence of the latex beads changed the topography of the hydroxyapatite samples. The SEM measurements were performed after the gold metallization of the samples.

Transmission electron microscopies (TEM) were obtained using a Jeol JEM-2100, operating at 200 kV. The powder samples were suspended in isopropanol by sonication. A drop of the sample suspension was placed on copper grid coated with colloid film and allowed to dry before TEM analysis.

The surface area and the mean pore size were determined based on the nitrogen adsorption-desorption isotherms at liquid N_2 temperature on a Micrometrics (ASAP 2010) instrument. The specific surface area was determined using Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The mean pore size was estimated from the desorption branch of the nitrogen adsorption-desorption isotherms using Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method [44–46].

3. Results and discussion

Fig. 1A and B show the TG/DTA curves for hydroxyapatite without and with latex beads. It is observed that the latex beads modify the thermal behavior of hydroxyapatite and introduce four regions for mass losses. Region I occurs in the range of 30–120 °C, which is attributed to the water removal from the hydroxyapatite surface. The second event of mass loss (Region II—120 °C < T < 275 °C) is ascribed to the desorption of water and other volatile compounds that were trapped between the latex beads and the surface of the hydroxyapatite particles and pores. Region III is attributed to the

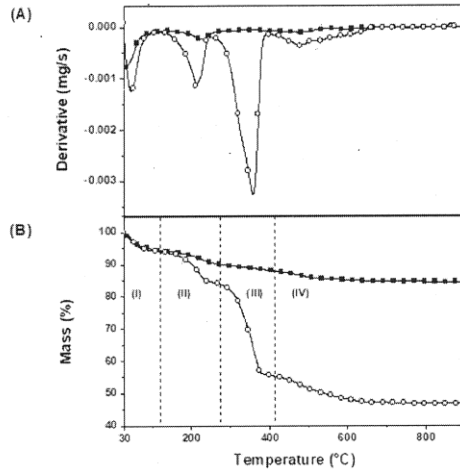


Fig. 1. Thermal behaviors of Hydroxyapatite (■) and Hydroxyapatite + Latex beads (○): (A) – DTG; (B) – TG. The meaning of the four regions I–IV is discussed in the text.

thermal degradation of the latex beads and outlet gas components from other thermal cracking and decomposition reactions of the polymer that extends over the range from $275^{\circ}\text{C} < T < 410^{\circ}\text{C}$. The mass losses are more prominent for hydroxyapatite mixed with latex beads because they constitute more than 40% of the weight sample. This result was obtained considering that water is mainly trapped to hydroxyapatite sites and the sample is completely dried before TGA characterization. Region IV ($T > 410^{\circ}\text{C}$) is attributed to the slow oxidation of carbonaceous residues, which results from the thermal degradation of the latex beads.

Fig. 2 shows Fourier Transform infrared (FTIR) for three hydroxyapatite samples. It can be seen the broad transmission peak of phosphate stretching mode at 960 , 1040 and 1090 cm^{-1} . There is also the O–H vibration mode at 634 and 3557 cm^{-1} . According to

Fujishima et al. [2], this is characteristic of a rigid crystalline structure through high temperature calcination. It can also be observed that there is a reduction of the transmittance band of carbonate ions at 1410 and 1510 cm^{-1} due to their substitution by phosphate ions. The double bond stretching $\text{C}=\text{C}$ appears at 1647 cm^{-1} . There is a broad band at $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ related to the presence of a hydroxyl group, generated after the hydrolytic ring opening of epoxy group as it has been observed by Aiello et al. [47] for natural rubber latex membranes. FTIR characterization displays the absence of hazard biological compounds after heat treatment at $600^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$. This trend is important for future application of hydroxyapatite as a biomaterial for tissue engineering or drug delivery.

Fig. 3 shows the morphological features of hydroxyapatite mixed with latex beads. It is observed that latex beads are soaked in hydroxyapatite at 100°C and 200°C (Fig. 3A and B). There are two distinct phases in the sample without any visible interaction between latex beads and hydroxyapatite. At 300°C , the latex beads appear bound in the bulk of the sample, as indicated by the white arrows (Fig. 3C). The latex beads begin to be removed at 400°C , as indicated by the spherical shells along the surface sample (Fig. 3D). At 400°C , the latex beads melt, completely covering the hydroxyapatite and forming a single nanocomposite. The porous network is formed in the temperature range of $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3E and F). The pores are randomly distributed along the external surface of the samples, and their estimated diameters are below $1\text{ }\mu\text{m}$.

Fig. 4 shows TEM images for samples dried at 100°C and $200^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$. It can be seen that there is a mixture of latex bead and Hydroxyapatite (Fig. 4A and B). Both samples have rod particles with variable size smaller than 50 nm (Fig. 4C and D). High resolution TEM images show some regions with crystalline planes (Fig. 4E and F) for these samples. Fig. 5 displays TEM images for samples calcined at $300^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ and $400^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$. It is observed that the hydroxyapatite particles are embedded in amorphous material for sample calcined at $300^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ (Fig. 5A). The surface is more dense and isolated particles cannot be distinguished for the sample calcined at $300^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ (Fig. 5C and E). This trend can be associated to early melting/decomposition of the latex beads. This effect is not so intense for sample calcined at $400^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$. It can be seen that spherical shells begin to be formed (Fig. 5B) and there are gray regions where hydroxyapatite is less dense forming a small coating along the latex bead surface (Fig. 5D). The hydroxyapatite particles seem to be very small ($<50\text{ nm}$) and embedded in a thin layer of organic

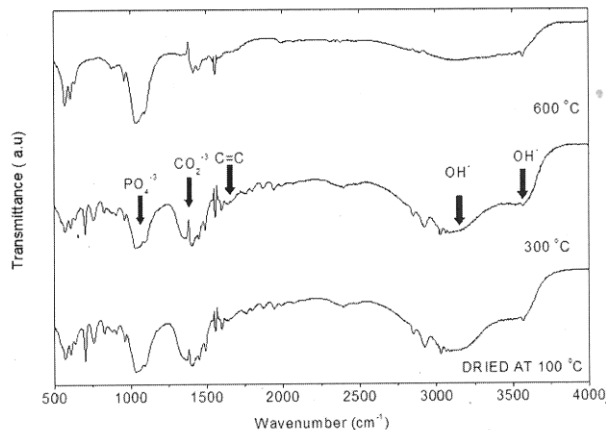


Fig. 2. FTIR spectra of three samples: dried at air; heat treated at $300^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$; heat treated at $600^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$. The transmittance bands are explained in the text.

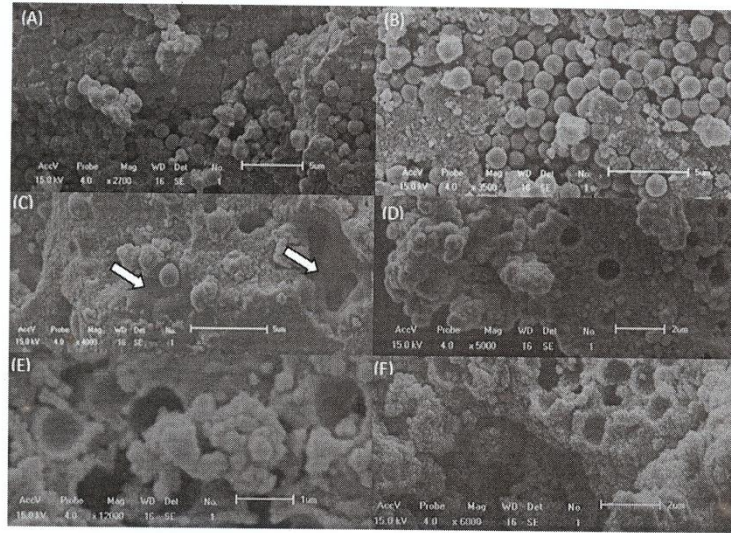


Fig. 3. Scanning electron microscopy images of hydroxyapatite mixed with latex beads and calcined at different temperatures: (A) – Dried at 100 °C; (B) – 200 °C/1 h; (C) – 300 °C/1 h; (D) – 400 °C/1 h; (E) – 500 °C/1 h; (F) – 600 °C/1 h. The white arrows indicate the changes of the latex beads in the bulk of the hydroxyapatite sample, which was treated at 300 °C.

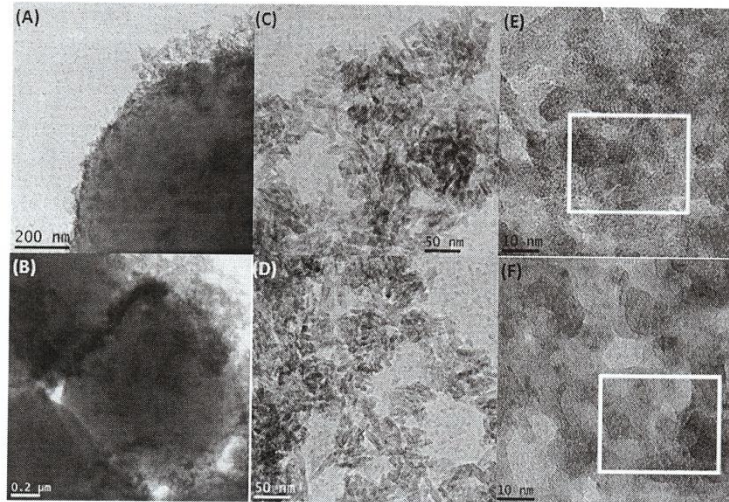


Fig. 4. Transmission electron microscopy images of hydroxyapatite mixed with latex beads after drying at 100 °C and calcinating at 200 °C/1 h: (A) – coverage of latex beads by hydroxyapatite (100 °C); (B) – coverage of latex beads by hydroxyapatite (200 °C/1 h); (C) – hydroxyapatite particles in rod shape (100 °C); (D) – hydroxyapatite particles in rod shape (200 °C/1 h); (E) – crystallographic planes of hydroxyapatite displayed by white square (100 °C); (F) – crystallographic planes of hydroxyapatite displayed by white square (200 °C/1 h).

material generated by the residue of the melting of latex beads (Fig. 5F). Fig. 6 shows TEM images for samples calcined at 500 °C/1 h and 600 °C/1 h. There is the formation of macroporous network due to the absence of latex beads that were soaked in hydroxyapatite

matrix (Fig. 6A and B). It can be seen that macropores have the same size of latex beads (Fig. 6C and D). The walls of these fragments are constituted by aggregated hydroxyapatite particles as it can be seen at Fig. 6E and F. These walls are different in relation

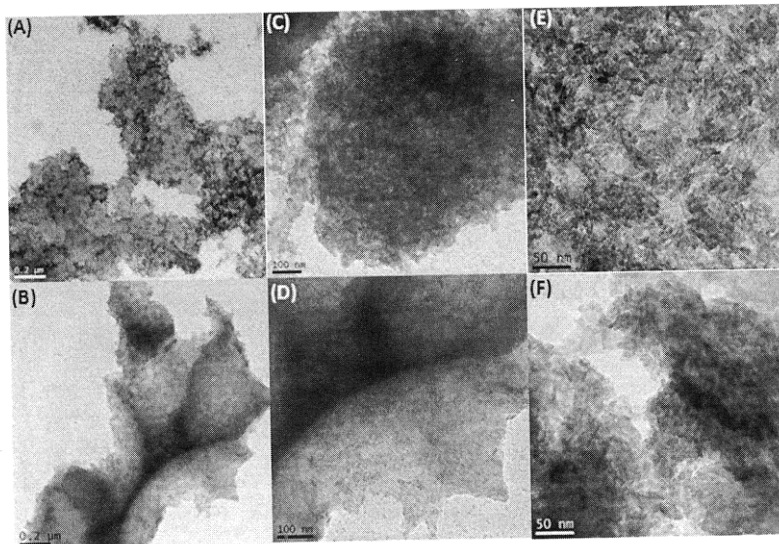


Fig. 5. Transmission electron microscopy images of hydroxyapatite mixed with latex beads after calcination at 300°C/1 h and 400°C/1 h: (A) – densification of latex beads covering hydroxyapatite particles (300°C/1 h); (B) – spherical shells caused by removal of latex beads (400°C/1 h); (C) – hydroxyapatite surface covered by organic material (300°C/1 h); (D) – boundary of two macropores generated by removal of latex beads (400°C/1 h); (E) – compact surface of hydroxyapatite clusters (300°C/1 h); (F) – compact surface of hydroxyapatite clusters (400°C/1 h).

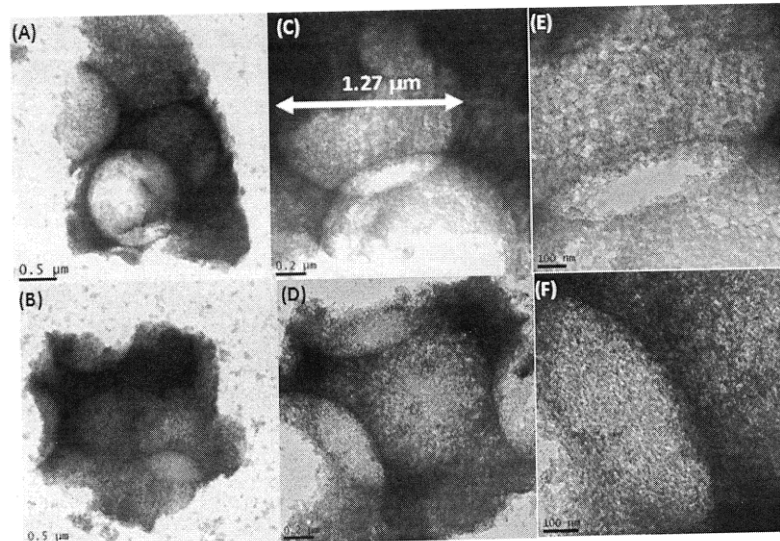


Fig. 6. Transmission electron microscopy images of hydroxyapatite mixed with latex beads after calcination at 500°C/1 h and 600°C/1 h: (A) – huge macropore generated by removal of latex beads (500°C/1 h); (B) – huge macropore generated by removal of latex beads (600°C/1 h); (C) – detailed view of hydroxyapatite spherical shell (500°C/1 h); (D) – detailed view of hydroxyapatite spherical shell (600°C/1 h); (E) – boundary of two macropores generated by removal of latex beads (500°C/1 h); (F) – boundary of two macropores generated by removal of latex beads (600°C/1 h).

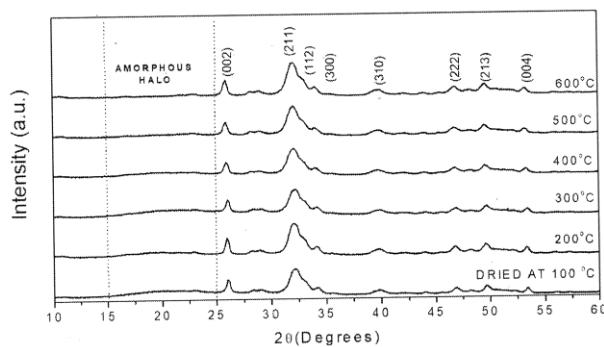


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite mixed with latex beads and calcined at different temperatures. Miller indexes of the peaks were indexed according to the letter 89-6438 [48].

Table 1
Crystal size, surface area, and radius of gyration for hydroxyapatite mixed with latex beads. The crystallite size was determined by 002 line.

Treatment Temperature (°C/1 h)	Crystal Size (nm)	Surface Area (m ² /g)	Radius of Gyration (nm)
100	16.86	108.25	17.81
200	17.30	65.86	17.71
300	17.56	48.74	16.61
400	17.43	0.20	14.32
500	21.44	73.16	14.58
600	17.48	211.03	11.76

to the sample treated at 400 °C/1 h because there is not a thin film between hydroxyapatite particles generated by decomposition of latex beads.

Fig. 7 shows the XRD diffractograms of the samples that were treated at different temperatures. Each pattern shows hydroxyapatite as the only crystalline phase. The crystallographic planes were allocated on the basis of letter 89-6438 [48]. The broad peak at approximately $2\theta = 32^\circ$ is ascribed to an overlapped peak of the (211), (112), and (300) reflections of hydroxyapatite, and this peak broadening is attributed to the small crystalline size and low crystallinity of the Hap nanoparticles. It is clearly observed that there is amorphous halo in 2θ between 25 and 28°. This halo begins to change from the sample at 400 °C and at 500 °C. Interestingly, for 600 °C there is a recovery of the peak high. For samples between 300 °C and 600 °C peaks corresponding to (002) and (310) reflections are greatly attenuated while the peaks (211), (112), and (300) reflections remain.

Table 1 displays the crystal size of hydroxyapatite with the increase in heat treatment temperature. These results have been obtained by XRD characterization and calculated using Eq. (1). The latex beads do not significantly change the crystal growth, which it is not expected in the absence of latex beads. Studies show that with the increase in calcination temperature, the grain size of the Hydroxyapatite nanoparticles increases [49]. The R_g values decrease at higher calcination temperatures indicating that there is the formation of isolated scattering centers.

The isotherm adsorption curves for hydroxyapatite samples are shown in Fig. 8. In all cases, the isotherm curves have identical behaviors and can be classified as Type IV with loop H3 [45,46]. Type-IV isotherm has a limiting uptake over a range of high P/P_0 , and its hysteresis loop can be associated with the capillary condensation in mesopores. These isotherm curves also have an H3 loop, which can be associated to slit-shaped pores because of the presence of aggregates such as plate particles. It can be seen that

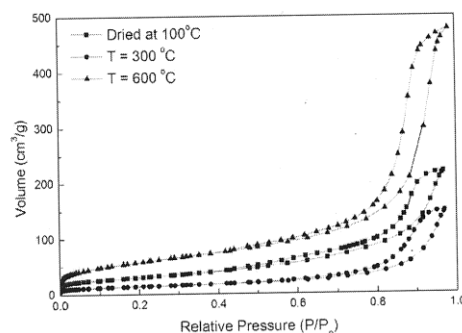


Fig. 8. N₂ adsorption/desorption isotherms of hydroxyapatite mixed with latex beads and calcined at different temperatures.

sample dried at 100 °C has a typical behavior of hydroxyapatite granules. Its surface area is 108.25 m² g⁻¹. Part of the sample is not able to adsorb N₂ gas and the adsorption begins at P/P_0 close to 0.4. There is not change in adsorption behavior with heat treatment at 300 °C but a homogeneous decrease of the isotherm curve. Its surface area decreases to a lower value compared to dried sample (48.74 m² g⁻¹) and the adsorption begins at P/P_0 close to 0.6. This trend can be associated to blocking of the sample by latex beads in the inner part of hydroxyapatite sample. It has not been inserted in the graph but the sample treated at 400 °C has a non porous behavior without any gas adsorption. After this temperature, an increase in gas adsorption is observed until 600 °C, when there is a complete removal of latex beads. However, the profile of isotherm adsorption curve has not changed as it can be seen and the adsorption returns to begins at P/P_0 close to 0.4 as it was observed for dried sample. This feature shows that the sample has the same pore shape but other routes have been opened for gas adsorption inside hydroxyapatite sample eliminating the blocking of the pores by aggregates. These new pores change the pore size distribution which cannot be considered more as a single distribution but there is contribution of inner pores close to spherical shell generated by latex bead remotion. The final result is the increase of adsorption capacity in terms of surface area (211.03 m² g⁻¹) without changing the original morphology of hydroxyapatite particles.

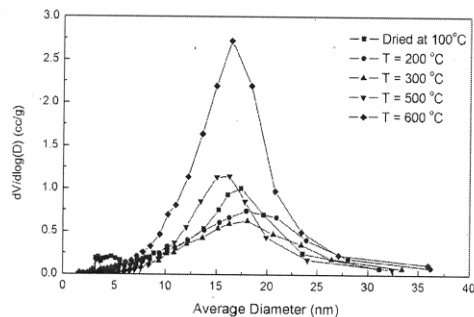


Fig. 9. Pore size distribution for hydroxyapatite mixed with latex beads and calcined at different temperatures.

Fig. 9 shows the changes in adsorption capacity of hydroxyapatite mixed with micrometric latex beads with the heat treatment temperature. There is a decrease in adsorption capacity from the dried sample until 300 °C. This feature can be associated with the incomplete removal of latex beads and densification of the sample, as observed in the TEM characterization (Fig. 5A). The pores are filled during the glass transition of the latex beads. Consequently, the mesopores are partially blocked, and the curve distribution shifts to higher pore diameter.

It is also observed that there are more available sites for gas adsorption because of an increase in pore volume for higher temperature. There is a broadening of the pore size distribution for the sample that was treated at 600 °C, which shows that the latex beads can modify the adsorption capacity of hydroxyapatite. In this method, molecule incorporation will be favored because there are more pores suitable for surface functionalization after the removal of latex beads. The pore size distribution is centered in the range of 15–20 nm, which are similar values to those found in literature [11].

The mean pore size during adsorption process was determined by BET method. This value for hydroxyapatite treated at 600 °C/1 h is 8.7 nm. The porosity degree of hydroxyapatite was also determined as 70% considering its bulk density as 3.10 g/cm³ [50] and

adsorption cumulative pore volume around 0.73 cm³/g. This value is close to that value found for hydroxyapatite ceramic applied to bone tissue engineering (~75%) described by Yoshikawa et al. [51]. They adopted a foam gel technique which resulted in interconnected porous structure for hydroxyapatite with pore sizes estimated at 150 μm much more larger than that size scale of latex beads (~1.3 μm).

Fig. 10A shows the experimental SAXS data, the IFT fit and Fig. 10B the resulting volume distribution $V(r)$. Interestingly, the main change in the SAXS profile (and consequently in the volume distribution function) happened for hydroxyapatite calcined at 400 °C/1 h. The volume distributions have two well-defined initial maxima and extend to large values of r . The first maximum is probably an artefact related to a constant background present in the system. However, the most pronounced maximum indicates a characteristic size that occupies the largest volume fraction in the system. Interestingly, up to 400 °C this value is around 40 Å. For 500 °C and 600 °C, there is a widening of this maximum and a shift to larger values (50–60 Å), indicating an increase of the characteristic distances within the system. The shape of this curve is typical of a system composed of pores and channels since the size of the channels can be quite large, inducing an increase in the size of the diameters in the distribution.

Surface area of the hydroxyapatite samples depends on the heat treatment temperature (Table 1). There is a decrease in surface area until 300 °C, and without gas adsorption by the sample, it calcined at 400 °C. The decrease of the adsorption capacity of this material can be associated to melting of latex beads covering hydroxyapatite particles as it was observed by TEM images (Fig. 5E and F). Above this temperature, the removal of latex beads begins in temperature range of 500–600 °C. These results are in agreement with the SEM characterization at Fig. 3. Therefore, the surface area significantly increases and more sites are available for gas adsorption after the complete combustion of latex bead. The surface area value for a heat-treated sample at 600 °C is close to that reported by Diaz et al. [52] for hydroxyapatite grown at biocompatible mesoporous ordered silica.

Fig. 11 displays different microscopy images for hydroxyapatite treated at 600 °C at two different magnifications in order to analyze how its morphology and topography at micrometric scale is. The overall structure is compact with some pores randomly distributed at external surface formed mainly by micrometric

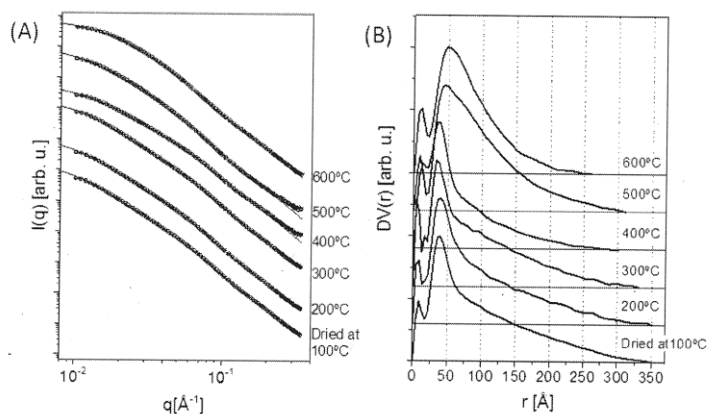


Fig. 10. SAXS results for calcined samples. (A) – Experimental SAXS data (symbols) and theoretical fits using IFT method (solid lines). (B) – Volume distribution function $DV(r)$ obtained from the IFT method. In both cases the curves were shifted for clarity.

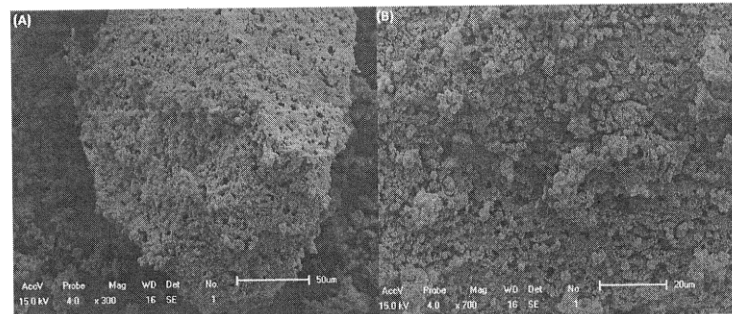


Fig. 11. SEM images of hydroxyapatite mixed with latex beads and calcined at 600 °C: (A) – micrometric cluster; (B) – general view of porous surface.

aggregates without any defined shape (Fig. 11A). It can be seen at more magnified view that the sample is not only covered by dense hydroxyapatite at external surface but there are channels introduced by latex beads soaked below hydroxyapatite aggregates (Fig. 11B). It is expected that these large channels contribute for more high surface area for this sample heat treated at 600 °C because they restrict aggregates growth during the synthesis process and they open new routes to integration of hydroxyapatite with living tissues.

The incorporation of latex beads into hydroxyapatite particles changes their surface area increasing the availability of new pores to incorporation of molecules. They can be a new route to cell growth and adsorption of drugs into living tissues. Fig. 12 gives an overview of the contribution of this new approach to build macroporous hydroxyapatite: (I) – Mix of latex beads and hydroxyapatite particles forming a nanocomposite stable until 200 °C; (II) – Melting of latex beads spreading along whole inorganic framework and isolating hydroxyapatite particles. This process happens at temperature range from 300 to 400 °C when pores are completely filled by latex beads resulting in strong decrease of surface area; (III) – Removal of latex beads template generating an open structure at 600 °C. The main feature at the end of process is the increase of surface area due to broadening of the pore size distribution. (IV) – Hollow structures and a high surface area ($>200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) are important factors for drug release as it has been observed for hollow hierarchical porous hydroxyapatite with dimension of about $3 \mu\text{m}$ [53]. Other reports in the literature show that a polymer composite with hydroxyapatite can change their properties like density [54] or to be functionalized with carboxylic groups, which are able to bind to Ca^{2+} ions [55]; (V) – The presence of large porous embedded into macroporous hydroxyapatite scaffold can be able to mimic the structure and biological function of living tissues promoting adhesion, proliferation and differentiation in a similar way that observed for emulsion-templated polymers [56]. In this way, nanoscale hydroxyapatite generated in this work can be very useful for implants as it has been highlighted by Zhou et al. [57] for scaffold fabricated for different polymer matrices.

Fujishima et al. [2] reported the presence of three types of pores in hydroxyapatite templated by latex beads: mesopores, submicrometer-sized macropores of inverse opal structure and sponge-like larger macropores. Mesopores can be associated with the generation of nanoparticles by hydroxyapatite, and submicrometer sized is related to the original ordering of latex beads. The sponge-like larger macropores are related to thermal behavior of polystyrene particles. There is the melting of latex beads developing necks between hydroxyapatite nanoparticles. It is expected that our samples mainly have a mesoporous architecture surrounded

by huge macropores. This feature is the main contribution of this synthesis route. Three points must be highlighted: i) latex beads are present in all stages of the synthesis; ii) latex beads are completely mixed to hydroxyapatite with no preferential ordering; and iii) melting process happens at a slow rate without disturbing the crystallization process of hydroxyapatite. The crystallites are isolated during the heat treatment, and they do not increase keeping its original size from amorphous sample. However, the slow latex removal induces an increase of mesopores along all samples causing an increase of the surface area. It is expected that this feature will play a vital role for application of this new material in biomaterials field because it results in an open porous surface constituted by a combination of huge pores and small hydroxyapatite crystallites. It will be necessary to analyze how to adjust this scale size of micrometric latex beads in scaffolds for tissue engineering because they have generally dimensions in the range from 10–100 μm . Other properties like osteoconductivity and mechanical strength will determine if this kind of hydroxyapatite will be better in terms of biocompatibility and biodegradability than those found in commercial scaffolds or drug release systems. Many other applications can be cited for hydroxyapatite outside biomaterials field due to discovery of new morphologies like microspheres, microcubes, microrods, nested bundles [58]. One of the predictable applications for hydroxyapatite synthesized in this work is nanofiltration. There has been already reported the removal of Pb^{2+} and fluoride ions by hydroxyapatite whose porous structure was determined by organic templates [59,60]. Therefore, other research directions may happen for a future application of hydroxyapatite described in this work. This feature will be bound mainly to the increase of its surface area after template removal.

4. Conclusion

Latex beads may be a good method to alter the surface properties of hydroxyapatite without modifying its crystalline structure. These beads change the distribution of hydroxyapatite particles by adding huge spherical macropores into the bulk of the biomaterial, which promotes an increase in surface area. The latex beads must be removed at temperatures higher than 500 °C to avoid blocking the hydroxyapatite pores because of the glass transition of the polymer. This new porous hydroxyapatite structure can reach a surface area higher than $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a porosity degree close to 70% after heat treatment at 600 °C/1 h. These features show that latex beads template can be a viable route to synthesize not only scaffolds or drug release systems but also other functional devices like nanofilters and catalyzers.

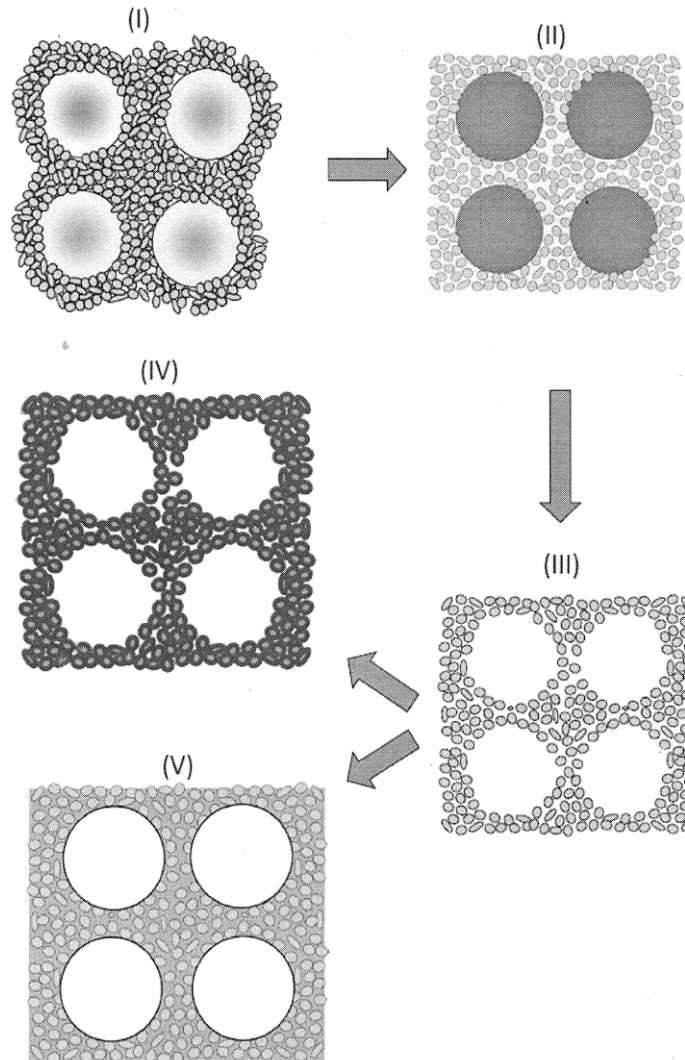


Fig. 12. Preparation steps and applications for macroporous hydroxyapatite: (I) – nanocomposite formation; (II) – expansion of latex beads into hydroxyapatite particles; (III) – removal of latex beads template; (IV) – macroporous hydroxyapatite for drug delivery; (V) – application of macroporous hydroxyapatite for tissue engineering.

Acknowledgments

This work was supported by CAPES, Pró-equipamentos/PROCAD/PROCAD-NF, Pronex/FAPEAL, CNPq/MCT, CNPq (Grant Number: 487978/2013-7/CNPq), PROMOB/CooperNano SE/AL and FINEP. The authors would like to acknowledge Dr. Celso Santilli from UNESP – Araraquara for the experimental support in the N_2 adsorption measurement.

References

- [1] B.J. Melde, A. Stein, Periodic macroporous hydroxyapatite-containing calcium phosphates, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3326–3331.
- [2] M. Fujishima, Y. Okawa, K. Uchida, Hierarchical trimodal porous hydroxyapatite fabricated by colloidal crystal templating using single-size latex particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3749–3752.
- [3] K. Hwang, J. Song, B. Kang, Y. Park, Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 252–255.

- [4] C.M. Lopatin, V. Pizziconi, T.L. Alford, T. Laursen, Hydroxyapatite powders and thin films prepared by a sol-gel technique, *Thin Solid Films* 326 (1998) 227–232.
- [5] C. Li-yun, Z. Chuan-bo, H. Jian-feng, Influence of temperature, $[Ca^{2+}]$, Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel ultrasonic precipitation method, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1902–1906.
- [6] M. Wei, A.J. Ruys, B.K. Millthorpe, C.C. Sorrell, Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles: effects of precipitation method on electrophoretic deposition, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 16 (2005) 319–324.
- [7] W.J. Shi, M.-C. Wang, M.-H. Hon, Morphology and crystallinity of the nanosized hydroxyapatite synthesized by hydrolysis using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e2339–e2344.
- [8] W. Pan-On, S. Meeson, I.M. Tang, Formation of hydroxyapatite crystallites using organic template of polyvinyl alcohol (PVA) and sodium dodecyl sulfate (SDS), *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 453–460.
- [9] J.H. Lee, I.T. Kim, R. Tannenbaum, M.L. Shofner, Synthesis of polymer-decorated hydroxyapatite nanoparticles with a dispersed copolymer template, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11556–11560.
- [10] Y.F. Zhao, J. Ma, Triblock co-polymer templating synthesis of mesostructured hydroxyapatite, *Microporous Mesoporous Mater.* 87 (2005) 110–117.
- [11] A. Ethirajan, U. Ziemer, K. Löffelster, Surface-functionalized polymeric nanoparticles as templates for biomimetic mineralization of hydroxyapatite, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2218–2225.
- [12] A.A. Campbell, G.E. Fryxell, J.C. Linehan, G.L. Graff, Surface-induced mineralization: a new method for producing calcium phosphate coatings, *J. Biomed. Mater. Res.* 32 (1996) 111–118.
- [13] P. Duheynne, J. Beigbt, J. Cuckler, B. Evans, S. Radin, Effect of calcium phosphate coating characteristics on early post-operative bone tissue ingrowth, *Biomaterial* 11 (1990) 531–540.
- [14] M. Jie, L. Huiming, L. Xiaofeng, B. Chunhui, X. Di, Q. Fengyu, Synthesis of hierarchical porous bioactive glasses for bone tissue regeneration, *Nanobiotechnol. IET* 8 (2013) 216–221.
- [15] F. Minarini, P. Petriani, R. Gentilini, R.S. Pillai, S. Dirè, M.C. Tanzi, V.M. Sglavo, Micro- and nano-hydroxyapatite as active reinforcement for soft Biocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 199–209.
- [16] Z.-Y. Qiu, C.-S. Tao, H. Cui, C.-M. Wang, F.-Z. Cui, High-strength mineralized collagen artificial bone, *Front. Mater. Sci.* 8 (2014) 53–62.
- [17] J. Chevalier, L. Gremillard, Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1245–1255.
- [18] A. Kuntor, M. Szaloki, T. Rente, F. Kerényi, J. Bako, I. Fabian, I. Lazar, A. Jenői, C. Hegedus, Preparation and application of highly porous aerogel-based bioactive materials in dentistry, *Front. Mater. Sci.* 8 (2014) 46–52.
- [19] S. Schachschal, A. Pich, H.J. Adler, Aqueous microgels for the growth of hydroxyapatite nanocrystals, *Langmuir* 24 (2008) 5129–5134.
- [20] Z.A.C. Schiepp, R. Gonzalez-McQuire, S. Mann, Hybrid biocomposites based on calcium phosphate mineralization of self-assembled supramolecular hydrogels, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1869–1872.
- [21] S.H. Rhee, Y. Suetsugu, J. Tanaka, Biomimetic configurational arrays of hydroxyapatite nanocrystals on bio-organics, *Biomaterial* 22 (2001) 2843–2847.
- [22] V.M. Rusu, C.H. Ng, M. Wilke, B. Tiersch, P. Fratzl, M.G. Peter, Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials, *Biomaterial* 26 (2005) 5414–5426.
- [23] S. Fujii, M. Okada, T. Nishimura, T. Sugimoro, H. Maeda, H. Hamasaki, T. Furuzono, Y. Nakamura, Hydroxyapatite-coated poly(ϵ -caprolactone) microspheres fabricated via a pickering emulsion route: effect of fabrication parameters on diameter and chemical composition, *Compos. Interface* 20 (2013) 45–56.
- [24] N.A. Kotov, Y. Liu, S. Wang, C. Cumming, M. Eghtedari, G. Vargas, M. Motamedi, J. Nichols, J. Cortiella, Inverted colloidal crystals as three-dimensional cell scaffolds, *Langmuir* 20 (2004) 7887–7892.
- [25] C.A. Vacanti, L.J. Bonassar, An overview of tissue engineered bone, *Clin. Orthop.* 367 (1999) 5375–5381.
- [26] C.A. Vacanti, J.P. Vacanti, Bone and cartilage reconstruction with tissue engineering approaches, *Otolaryngol. Clin. N. Am.* 27 (1994) 263–276.
- [27] R.A. Ayers, S.J. Simske, C.R. Nunes, L.M. Wolford, Long-term bone ingrowth and residual microhardness of porous block hydroxyapatite implants in humans, *J. Oral Maxillofac. Surg.* 56 (1998) 1297–1301.
- [28] H. Yoshikawa, A. Myou, Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics, *J. Artif. Organs* 8 (2005) 131–136.
- [29] C. Du, F.Z. Cui, X.D. Zhu, K. de Groot, Three-dimensional nano-HAp/collagen matrix loading with osteogenic cells in organ culture, *J. Biomed. Mater. Res.* 44 (1999) 407–415.
- [30] G. Wei, G.J. Petrucci, L.K. McCauley, P.X. Ma, The release profiles and bioactivity of parathyroid hormone from poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres, *Biomaterial* 25 (2004) 345–352.
- [31] M.P. Cinebra, T. Traykova, J.A. Planell, Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: a review, *J. Control. Release* 113 (2006) 102–110.
- [32] L. Kong, Y. Gao, W. Cao, Y. Gong, N. Zhao, X. Zhang, Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/chitosan composite scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res.* 75A (2005) 275–282.
- [33] W. Li, L. Yubao, Z. Yi, Z. Li, Z. Qin, C. Lin, J. Hong, Porous bioactive scaffold of aliphatic polyurethane and hydroxyapatite for tissue regeneration, *Biomed. Mater.* 4 (2009) 025003.
- [34] G. Wei, P.X. Ma, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterial* 25 (2004) 4749–4757.
- [35] Y.-C. Fu, H. Nie, M.-L. Ho, C.-K. Wang, C.-H. Wang, Optimized bone regeneration based on sustained release from three-dimensional fibrous PLGA/HAp composite scaffolds loaded with BMP-2, *Biotechnol. Bioeng.* 99 (2008) 956–1006.
- [36] J.S. Son, M. Appleford, J.L. Ong, J.C. Wenke, J.M. Kim, S.H. Choi, D.S. Oh, Porous hydroxyapatite scaffold with three-dimensional localized drug delivery system using biodegradable microspheres, *J. Control. Release* 153 (2011) 133–140.
- [37] T.P. Richardson, M.C. Peters, A.B. Ennett, D.J. Mooney, Polymeric system for dual growth factor delivery, *Nat. Biotechnol.* 19 (2001) 1029–1034.
- [38] X.Q. Zhang, J. Intra, A.K. Salem, Comparative study of poly(lactic-co-glycolic acid)-poly ethyleneimine-plasmin DNA microspheres prepared using double emulsion methods, *J. Microencapsul.* 25 (2008) 1–12.
- [39] S.H. Choi, T.G. Park, G-CSF loaded biodegradable PLGA nanoparticles prepared by a single oil-in-water emulsion method, *Int. J. Pharm.* 311 (2006) 223–228.
- [40] S.E. Bae, J.S. Son, K. Park, D.K. Han, Fabrication of covered porous PLGA microspheres using hydrogen peroxide for controlled drug delivery and regenerative medicine, *J. Control. Release* 133 (2009) 37–43.
- [41] H.K. Kim, H.J. Chung, T.G. Park, Biodegradable polymeric microspheres with “open/closed” pores for sustained release of human growth hormone, *J. Control. Release* 112 (2006) 167–174.
- [42] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [43] A.V. Semenyuk, D.I. Svergun, Gnom—a program package for small-angle scattering data processing, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 537–540.
- [44] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1967.
- [45] M. Kruk, M. Jaroniec, Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169–3183.
- [46] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [47] P.B. Aiello, F.A. Borges, K.M. Romeira, M.C.R. Miranda, L.B.D. Arruda, P.N.L. Filho, B.D.C. Drago, R.D. Hereidano, Evaluation of sodium diclofenac release using natural rubber latex as carrier, *Mater. Res.* 17 (2014) 146–152.
- [48] R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites, *Am. Mineral.* 84 (1999) 1406–1414.
- [49] G.F. Scalerà, K.P. Sanosh, A. Sannino, A. Licciulli, Influence of the calcination temperature on morphological and mechanical properties of highly porous hydroxyapatite scaffolds, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4839–4846.
- [50] H.M. Rootare, R.G. Craig, Characterization of the compaction and sintering of hydroxyapatite powders by mercury porosimetry, *Powder Technol.* 9 (1974) 199–211.
- [51] H. Yoshikawa, N. Tamai, T. Murase, A. Myou, Interconnected porous hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering, *J. R. Soc. Interface* 6 (2009) S341–S348.
- [52] A. Diaz, T. Lopez, J. Manjarrez, E. Basaldella, J.M. Martinez-Blanes, J.A. Odriozola, Growth of hydroxyapatite in a biocompatible mesoporous ordered silica, *Acta Biomater.* 2 (2006) 173–179.
- [53] H. Yang, L. Hao, N. Zhao, C. Du, Y. Wang, Hierarchical porous hydroxyapatite mesosphere as drug delivery carrier, *CrystEngComm* 15 (2013) 5760–5763.
- [54] D. Rosu, C.N. Cascaval, L. Rosu, Synthesis and characterization of some composites with bioactive properties on the basis of vinyl ester resins, *e-Polymers* (2008) 1–10.
- [55] M. Hood, M. Mari, R. Muñoz-Espí, Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles, *Materials* 7 (2014) 4057.
- [56] H. Zhang, A.I. Cooper, Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials, *Soft Matter* 1 (2005) 107–113.
- [57] H. Zhou, J. Lee, Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2769–2781.
- [58] I.R. Mary, S. Sonia, S. Viji, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, Novel multifunctional morphologies of hydroxyapatite: synthesis and growth mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 25–32.
- [59] M.S. Fernando, R.M. de Silva, K.M.N. de Silva, Synthesis, characterization, and application of hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 95–103.
- [60] Z. Ruan, Y. Tian, J. Ruan, G. Cui, K. Iqbal, A. Iqbal, H. Ye, Z. Yang, S. Yan, Synthesis of hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotubes for the removal of fluoride ions from solution, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 578–590.