



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

ALINE DE MELO VIEIRA

Nanopartículas plasmônicas aplicadas para processos de destilação solar

CABO DE SANTO AGOSTINHO, PE

2021

ALINE DE MELO VIEIRA

Nanopartículas plasmônicas aplicadas para processos de destilação solar

Trabalho apresentado ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas

CABO DE SANTO AGOSTINHO, PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V658n Vieira, Aline de Melo
Nanopartículas plasmônicas aplicadas para processos de destilação solar / Aline de Melo Vieira. - 2021.
106 f. : il.
- Orientador: Prof Dr Albert Stevens Reyna Ocas.
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2021.
1. Nanofluidos. 2. Plasmônica. 3. Energia solar. 4. Bioetanol. I. Ocas, Prof Dr Albert Stevens Reyna, orient. II. Título

CDD 621

ALINE DE MELO VIEIRA

Nanopartículas plasmônicas aplicadas para processos de destilação solar

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em:26/02/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas - UFRPE

Orientador

Prof. Dr. Diego José Rátiva Millán - UPE

Examinador externo

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia - UFRPE

Examinador interno

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por está sempre iluminando meu caminho e permitir a conclusão de mais uma etapa de minha vida

A minha família, aos meus pais Afonso e Darquilier pelo carinho, amor, paciência e as palavras de perseverança que me pronunciaram quando pensei varias vezes em desistir.

Aos meus irmãos Alice, Vianey e Junior e meus sobrinhos Raissa, Vitor e Mary Anne, que estiveram esse tempo todo do meu lado me apoiando em minhas escolhas.

A meu namorado Emerson pela paciência, compreensão, amor e palavras de incentivo durante esse tempo.

Aos meus colegas e amigos do PPG EngFis, em especial a Dassaele, Karol, Leon, Valéria, Elvio, Felipe, Sebastião, pelo apoio durante esse período.

Ao meu colega de mestrado Edmilson, que conseguiu a doação do caldo de cana, peça fundamental para o desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Abert Reyna pela orientação, disponibilidade e paciência durante esse processo.

A todos que fazem parte do programa de pos graduação em engenharia física – UFRPE.

A doutoranda Talita Cândido por compartilhar tanto conhecimento comigo e todo suporte que me deu no laboratório.

A todos que fazem parte do Instituto de Inovação Tecnológica (IIT/UPE), onde boa parte dos trabalhos dessa dissertação foram desenvolvidos.

A FACEPE pelo apoio financeiro.

A persistência é o caminho do êxito.

- Charles Chaplin

RESUMO

Nanopartículas metálicas (NPs), em especial as de metais nobres como ouro e prata, tem atraído grande atenção da comunidade científica devido a possibilidade de sintonizar e otimizar suas propriedades ópticas, como absorção e refração da luz, em uma ampla região espectral, através do fenômeno de ressonância de plásmon localizado na superfície. Tal procedimento de sintonização pode ser alcançado por controlar a forma e tamanho das NPs metálicas, bem como as condições do meio hospedeiro, permitindo assim, suas aplicações em diversas áreas que vão desde a medicina, energia até o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em dispositivos plasmônicos. Nesta dissertação, nanoflúidos plasmônicos constituídos por NPs de ouro, com morfologias e tamanhos variados, foram projetados, fabricados, caracterizados e aplicados em experimentos voltados à absorção e aproveitamento de energia solar. Para avaliar a eficiência das diferentes configurações de NPs, morfologias do tipo nanoesferas e nanobastões de ouro recobertos com casca de sílica, bem como nanocascas de ouro com núcleo de sílica foram sintetizadas. As simulações mostram que a banda de plásmon longitudinal, presente em NPs anisotrópicas com formato de nanobastões, favorecem a sintonização entre o espectro de absorção e irradiância solar, resultando em coletores solares mais eficientes. Contudo, o espectro de absorção de banda larga das nanocascas de ouro permite alcançar uma eficiência de absorção solar de ~98%, mesmo usando coletores solares finos. Os nanoflúidos foram aplicados em experimentos de captação de radiação solar, em laboratório (usando um simulador solar) e em campo, para monitorar a influência da morfologia e tamanho das NPs no incremento da temperatura dos fluídos e na geração de vapor devido à absorção de radiação. Os resultados mostram que em baixa irradiância solar, as NPs plasmônicas se comportam como bons nanoaquecedores para coletores solares de absorção direta, aumentando a temperatura dos nanoflúidos em 5 vezes se comparado aos fluidos de base típicos. Por outro lado, em altas irradiâncias solares, o controle sobre a geometria das NPs plasmônicas permite a geração de grandes quantidades de vapor, tornando os nanofluidos plasmônicos atrativos para aplicações em destilação solar direta. As NPs plasmônicas foram testadas para otimizar a eficiência de um sistema de destilação de etanol, movido a energia solar, realizando experiências com uma mistura de água e etanol, bem como usando o caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho), cedido por uma usina localizada no município de Cabo de Santo Agostinho – Pernambuco. Os experimentos realizados nesta dissertação favorecem o desenvolvimento de uma nova tecnologia sustentável, reduzindo a emissão de gases poluentes produzidos no processo convencional de produção de biocombustíveis e bebidas alcoólicas.

Palavras-chave: Nanoflúidos, Plasmônica, Energia solar, Bioetanol

ABSTRACT

Metal nanoparticles (NPs), especially those of noble metals such as gold and silver, have attracted great attention from the scientific community due to the possibility of tuning and optimizing their optical properties, such as absorption and refraction, in a wide spectral region, through the localized surface plasmon (LSP) phenomenon. Such a tuning procedure can be achieved by controlling the shape and size of the metal NPs, as well as the conditions of the host medium, thus allowing their applications in various areas ranging from medicine, energy to the development of new technologies based on plasmonic devices. In this dissertation, plasmonic nanofluids constituted of gold NPs, with variable morphologies and sizes, were designed, synthesized, characterized and applied solar energy harvesting and harnessing systems. To analyze the solar thermal conversion efficiency, gold nanospheres and nanorods, coated with a silica shell, as well as silica-gold core-shell NPs were synthesized. Theoretical results show that the presence of the longitudinal LSP band, present in the rod-shaped anisotropic NPs, favors the matching with the solar irradiance spectrum, giving rise to more efficient solar collectors. However, the broadband absorption spectrum of the gold nanoshells allows DASC efficiencies of 98% to be achieved, even using thin solar collectors. The nanofluids were applied experimental studies on solar energy harvesting (using a solar simulator) and in real conditions, to monitor the influence of the NP's morphology and size on the efficiency to heat fluids and generate steam. It was demonstrated that at low solar irradiance, plasmonic NPs behave as good nanoheaters for direct absorption solar collectors, reaching nanofluid temperature increases of 5 times higher than in typical base fluids. On the other hand, at high solar irradiances, control over the plasmonic NP geometry allows the generation of large steam amounts, making plasmonic nanofluids attractive for applications in direct solar distillation. Plasmonic NPs were tested to optimize the efficiency of an ethanol solar distillation system, carrying out experiments with a mixture of water and ethanol, as well as using fermented sugarcane juice (wine), donated by a plant located in the city of Cabo de Santo Agostinho - Pernambuco. The experiments carried out in this dissertation support the development of a new sustainable technology, with great potential to reduce the greenhouse gases emission, produced in the conventional distillation process of biofuels and alcoholic beverages.

Keyword: Nanofluids, Plasmonics, Solar energy, Bioethanol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro de Radiância solar.....	19
Figura 2- Gráfico do uso das diversas fontes energia renováveis no Brasil.....	20
Figura 3 - Mapa horizontal do índice de incidência solar mundial.	20
Figura 4 - Ilustração do processo de absorção de energia pelo átomo	21
Figura 5- Coletor solar de placa plana e seus elementos constituintes.....	23
Figura 6 - Destilador solar.....	25
Figura 7 - Difusão dos elétrons para junção tipo N-P.	26
Figura 8 - Catedral Notre-Dame de Chartres (França) à direita, à esquerda, e taça de Lycurgus.	29
Figura 9 - Células unitárias cúbicas das redes de Bravais (a) célula cúbica, (b) célula cúbica de corpo centrado, (c) célula cúbica de face centrada.	30
Figura 10 - Energia livre total (ΔG) em função do tamanho dos núcleos.	33
Figura 11- Métodos de estabilização de NPs metálicas. A) Estabilização eletrostática e B) estabilização estérica.	34
Figura 12- Efeito de Plásmon de Superfície localizado em NPMs com geometria esférica.	36
Figura 13 - Coloides contendo nanopartículas de ouro, com diferentes tamanhos, e seus espectros de absorção de luz.....	37
Figura 14 - Morfologia de nanopartículas como: (a) cuboctaedro e (b) octaedro truncado; ou do tipo “Multiply twinned particles (MTP) como: (c) decaedro, (d) icosaedro e (e) esfera. Espectro de absorção para as nanopartículas de (f) ouro, (g) prata e (h) cobre cobre, com morfologia cubo-octaedral truncada (rosa), decaedral (vermelho), icosaedral (verde) e esférica (preto). O tamanho das nanopartículas são de aproximadamente 5 nm para todas as configurações.....	38
Figura 15 - Espectro de eficiência de absorção das nanoesferas de ouro com tamanhos diferentes. O espectro de irradiância solar (espectro em amarelo) aparece em unidades arbitrárias.	41
Figura 16 - Espectro de eficiência de absorção das nanocascas Au @SiO ₂ para diferentes proporções de ouro e sílica. O espectro de irradiância solar (espectro em amarelo) aparece em unidades arbitrárias.....	42
Figura 17 - Espectro de eficiência de absorção das nanocascas SiO ₂ @Au para diferentes proporções de ouro e sílica. O espectro de irradiância solar (espectro em amarelo) aparece em unidades arbitrárias.....	43
Figura 18 - Espectro de absorção de nanobastões com diferentes razões de espectro.	44
Figura 19 - Passo a passo da síntese dos nanobastões de ouro com casca de sílica.	45
Figura 20 - Nanocascas de ouro sintetizada.	47

Figura 21 - Espectro de emissão do simulador solar usado nos experimentos, (AM1.5G filter é um filtro de massa de ar projetado para simuladores solares).....	53
Figura 22 - Imagem (A) real e (B) térmica do balão utilizado para armazenar os nanoflúidos plasmônicos nas experiências de absorção solar.	54
Figura 23 - Arranjo experimental realizado usando um simulador solar.	55
Figura 24 - Experimento de perda de massa.....	55
Figura 25 - Sistema de concentração de radiação solar utilizado para os experimentos de destilação solar realizados em campo.....	57
Figura 26 - (a) Sistema utilizado para o experimento de destilação solar usando nanoflúidos plasmônicos. (b) Reservatório para armazenar o líquido a ser destilado e o produto final.....	58
Figura 27 - A) Imagem da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanoesferas de ouro com casca de sílica. Distribuição de tamanho das B) nanoesferas de ouro e C) casca de sílica.....	61
Figura 28 - Imagens MET das (A) nanoesferas de ouro e nanobastões de ouro com razões de aspecto de (B) 1,8; (C) 2,8 e (D) 3,4.	62
Figura 29 - Histograma da distribuição de tamanhos (eixo curto e longo) dos nanobastões de ouro com razão de aspecto de (A-B) 1,8; (C-D) 2,8 e (E-F) 3,4.	63
Figura 30 - Imagem MET de nanobastões de ouro com casca elipsoidal de sílica (Au@SiO ₂).	64
Figura 31 - Imagens MET das A) nanopartículas de sílica e C) nanocascas de ouro com núcleo de sílica. B) Distribuição de tamanho das NPs de sílica.	65
Figura 32 - Espectroscopia de Energia Dispersiva para as (A) NPs plasmônicas com casca de sílica (ou vice versa), bem como para (B) NPs de sílica isoladas.	66
Figura 33 - Espectro FTIR de nanobastões de ouro (linha preta) e CTAB (linha azul).....	67
Figura 34 - Espectro FTIR de SiO ₂ (antes e após a funcionalização), bem como das nanocascas de SiO ₂ @Au.....	68
Figura 35 - Difração de Raios X para os NBs de ouro puro.....	69
Figura 36 - Difração de Raios X para as NPs de ouro com casca de sílica (ou vice versa).	69
Figura 37 - Potencial Zeta das NPs de Au feitas com CTAB (barra azul), e revestidas com casca de sílica (barra vermelha).	70
Figura 38 - Potencial Zeta das NPs de sílica pura (barra azul), sílica funcionalizada (barra vermelha) e nanocascas de SiO ₂ @Au (barra verde).....	71
Figura 39 - Espectro de extinção das nanoesferas (RA = 1,0) e nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto (RA).	72

Figura 40 - Espectro de extinção das nanopartículas de SiO ₂ e das nanocascas de SiO ₂ @Au.	73
Figura 41 - Imagens térmicas das amostras 1 a 6, após 7 minutos de iluminação com radiação (simulador) solar.....	75
Figura 42 - Imagens térmicas das amostras 1 a 6, após 40 minutos de iluminação com radiação (simulador) solar.....	76
Figura 43 - Variação da temperatura dos nanoflúidos em função do tempo de iluminação com radiação solar avaliado nos pontos (A) SP2 e (B) SP3 no interior do coloide. Os números ao lado das curvas correspondem à identificação das amostras utilizadas, segundo descrito no início da seção 4.3.1.	78
Figura 44 - Variação da temperatura em função do tempo do vapor gerado pela iluminação com radiação solar avaliado nos pontos (A) SP4, (B) SP5 e (C) SP6. Os números ao lado das curvas correspondem à identificação das amostras utilizadas, segundo descrito no início da seção 4.3.1.	79
Figura 45 - Evolução da perda de massa em função do tempo para a amostra de referência (amostra 1) e os diferentes nanoflúidos plasmônicos.....	80
Figura 46 - Variações de temperatura externa usadas nos experimentos de radiação solar em campo. A linha vermelha representa a temperatura média (30°C) e as linhas tracejadas a oscilação máxima de temperatura ($\pm 1,1^\circ\text{C}$).....	82
Figura 47 - Variação de temperatura dos nanoflúidos plasmônicos nos experimentos com radiação solar, em campo.	83
Figura 48 - Incremento de pressão de vapor em função do tempo, gerado a partir da exposição dos nanoflúidos plasmônicos a radiação solar.....	84
Figura 49 - Comportamento temporal das variações de temperatura dos nanoflúidos compostos pelas NPs plasmônica suspensas no caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho).....	85
Figura 50 - Comportamento temporal das variações de temperatura no vapor de etanol gerado pela iluminação com radiação solar dos nanoflúidos compostos pelas NPs plasmônica suspensas no caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho).....	86
Figura 51 - Imagem MEV dos nanofios de prata. A barra em preto representa a escala de 5 μm na imagem.	100
Figura 52 - DRX dos nanofios de prata.....	101
Figura 53 - Espectro de extinção dos nanofio de Ag (azul) e espectros de absorção (verde) e emissão (laranja) da Rodamina 6G.....	102
Figura 54 - Intensidade de emissão de RL em função da fluência de excitação, a partir do bombeamento com feixes de luz desordenados. O grau de desordem foi definido pelo contraste	

de intensidade do feixe correspondente a: 0,08 (losango preto), 0,15 (estrelas vermelhas), 0,37 (círculos amarelos) e 0,55 (quadrados azuis).	103
Figura 55 - a) Espectros de emissão de nanofios de Ag suspensos em uma solução metanólica de Rh 6G, bombeada por diferentes fluências incidentes $F1 = 4 \text{ mJ/cm}^2$, $F2 = 50 \text{ mJ/cm}^2$ e $F3 = 100 \text{ mJ/cm}^2$. (b) Espectro de emissão LA bombeado por luz desordenada com diferentes contrastes de intensidade.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros físicos usados na simulação computacional dos espectros de absorção dos coloides contendo NPs plasmônicas.....	40
Tabela 2 - Temperatura dos diversos pontos após o final de cada teste com os diferentes coloides e seus respectivos valores da perda de massa.....	81
Tabela 3 - Resultados do teste de destilação solar do bioetanol a partir do uso de NPs plasmônicas	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 RADIAÇÃO SOLAR COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL	18
2.1.1 Absorção e espalhamento de radiação solar	21
2.1.2 Coletores solares.....	23
2.1.3 Destiladores solares.....	24
2.1.4 Células e placas solares.....	25
2.2 NANOTECNOLOGIA PLASMÔNICA.....	27
2.2.1 Nanopartículas metálicas.....	28
2.2.2 Nucleação e crescimento das nanopartículas metálicas.....	31
2.2.3 Propriedades ópticas das nanopartículas metálicas.....	34
2.2.4 Ressonância de Plásmon Localizado na Superfície.....	35
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS	39
3.2 SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS	44
3.2.1 Reagentes Químicos.....	44
3.2.2 Nanobastões de ouro recobertos com casca de sílica (Au NRs@SiO ₂)	45
3.2.2.1 Preparação das sementes de ouro	45
3.2.2.2 Crescimento dos Nanobastões de ouro	46
3.2.2.3 Recobrimento dos nanobastões de ouro com casca de sílica	46
3.2.3 Nanoesferas de ouro recobertas com casca de sílica (Au@SiO ₂).....	46
3.2.4 Nanocascas de ouro com núcleo de sílica (SiO ₂ @Au).....	47
3.2.4.1 Preparação das nanopartículas de sílica	47
3.2.4.2 Funcionalização das nanopartículas de sílica.....	47
3.2.4.3 Deposição da nanocasca de ouro sobre as nanopartículas de sílica	48

3.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	48
3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	48
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
3.3.3 Espectroscopia de UV-Visível-Infravermelho	50
3.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	50
3.3.5 Difração de Raios X	51
3.3.6 Potencial Zeta	51
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO SOLAR	52
3.4.1 Experimento de destilação em laboratório: utilizando um simulador solar	52
3.4.2 Experimento de absorção e destilação solar em campo.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICA, COMPOSICIONAL E ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS	60
4.1.1 Análise morfológica e dimensional das NPs Plasmônicas	60
4.1.2 Análise composicional das NPs plasmônicas	66
4.1.3 Análise estrutural das NPs plasmônicas	68
4.1.4 Análise da estabilidade das NPs plasmônicas	70
4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS .	71
4.3 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO SOLAR USANDO NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS COM DIFERENTES FORMAS E TAMANHOS	73
4.3.1. Estudos no simulador solar	73
4.3.2. Estudos em campo.....	81
4.4 DESTILAÇÃO DE BIOETANOL USANDO NANOFLUÍDOS PLASMÔNICOS	84
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	88
REFERÊNCIAS	90

APÊNDICE A- NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS EM LASERS ALEATÓRIO.....	99
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, somado a outros fatores como o aumento populacional, tem provocado um aumento significativo na demanda mundial por fontes de energia, sendo, os combustíveis fósseis ainda os mais utilizados por diversos setores. Porém, é de conhecimento geral que esse tipo de energia além de ser não renovável, é causador de grandes prejuízos no nosso sistema ambiental e é considerado um dos principais causadores do aquecimento global (GORJI, 2017). Mudanças climáticas, poluição do ar, diminuição da camada de ozônio são apenas algumas dos resultados causados pelo elevado uso de combustíveis fósseis. Para evitar o contínuo desgaste do meio ambiente, à conscientização ambiental das nações vêm buscando estimular o consumo de fontes de energia renováveis como meio de amenizar os impactos ambientais negativos. Entre estas, a utilização de energia solar é reconhecida por ser uma fonte de energia natural, limpa e renovável podendo ser utilizada de forma sustentável. A nível mundial, existe a expectativa que até 2100, mais de 70% do consumo de energia seja fornecido através de diversas tecnologias que utilizam energia solar (AQUINO, 2014).

Seguindo a linha de substituição de combustíveis fósseis, atualmente, temos um destaque para o uso dos biocombustíveis como fonte alternativa de energia limpa. Os biocombustíveis são capazes de reduzir o crescimento acelerado do efeito estufa, trazendo uma grande melhoria climática para a população. Em geral, os biocombustíveis são de fundamental importância para a civilização atual, principalmente no setor industrial e de transportes (RIJN, 2018). A matéria prima para produção de biocombustíveis é geralmente de plantas que são ricas em moléculas energéticas como açúcar, óleo e celulose. O bioetanol produzido principalmente a partir da fermentação e destilação da cana-de-açúcar é considerado uma fonte de energia natural, limpa e renovável, sendo o Brasil um dos maiores produtores a nível mundial. Hoje em dia, o bioetanol produzido no Brasil é considerado por muitos especialistas como o único biocombustível produzido em escala comercial, e usado como fonte de energia renovável (ARO, 2016).

Apesar de apresentar um teor de energia mais baixo do que a gasolina, o bioetanol vem com a proposta de substituição do uso de combustíveis derivado do petróleo, com o potencial de reduzir em cerca de 80% a quantidade de dióxido de carbono depositado no meio ambiente (ADITIYA, 2016). Em especial, o etanol produzido da cana de açúcar é considerado um biocombustível de primeira geração. Desde 1980, o Brasil é destaque na produção desse

biocombustível, e a cada ano vem desenvolvendo novas tecnologias para melhorar a sua forma de produção e utilização. De forma resumida, o processo para obtenção do bioetanol, derivado da cana de açúcar, segue os seguintes passos: extração e moagem, fermentação e destilação. É importante mencionar que apesar de ser considerada uma energia limpa, atualmente, a produção de bioetanol não é considerada totalmente ecológica. Por exemplo, o processo destilação de bioetanol convencional ainda é um desafio visto que libera uma quantidade de gases poluente para o ambiente, uma vez que utiliza a combustão do bagaço ou palha da cana-de-açúcar nas caldeiras das usinas e destilarias para produção do destilado. Neste sentido, uma proposta para diminuir tais impactos ambientais negativos consiste no uso de energia solar no processo de tratamento e destilação do etanol (SOUTINHO, 2014).

Neste contexto, o uso de coletores (ou destiladores) solares é uma alternativa atraente para o aproveitamento da energia solar empregado no processo de destilação de bioetanol. O funcionamento de um coletor solar baseia-se na absorção da radiação por uma chapa metálica (de cobre ou alumínio), pintada com uma tinta escura (preta), que em contato com um fluido permite seu aquecimento, para posteriormente ser armazenado em um reservatório térmico. A temperatura alcançada por um coletor em ótimas condições de radiação solar é de aproximadamente 60 °C (DAMASCENO, 2015), temperatura que encontra-se abaixo do ponto de ebulição do etanol, que é 78,37 °C em 1 atm. Com o intuito de melhorar a capacidade de absorção da radiação solar dos coletores, vários pesquisadores têm investido na utilização de nanofluidos contendo nanopartículas metálicas para aumentar consideravelmente a eficiência de diversos tipos de coletores e/ou destiladores solares (KARAMI, 2016).

O suporte para a utilização de nanofluidos vem do fato que as nanopartículas de metais nobres podem absorver luz em todo o espectro de radiação solar. A forte absorção da radiação eletromagnética se deve as oscilações dos elétrons livres localizados na banda de condução dos metais, os quais dão origem a ressonância de plásmo localizado na superfície das nanopartículas que podem ser sintonizados desde o visível até o infravermelho próximo. Esse efeito de absorção de radiação pode ser melhorado de acordo com o tamanho e morfologias da nanopartículas. Além disso, pesquisas recentes também demonstraram que nanopartículas metálicas quando dispersas em solução são capazes de gerar vapor em questão de segundos, comprovando que cerca de 80% da radiação absorvida pode ser utilizada na vaporização de alguns líquidos (FANG et al, 2013). Tais reportes revalidam o potencial de aplicação de nanopartículas metálicas para seu uso em aplicações de aproveitamento de energia solar.

Os trabalhos desenvolvidos nesta dissertação tem como objetivo utilizar a nanotecnologia plasmônica para otimizar a eficiência de um destilador de etanol movido a energia solar, de forma a ser utilizado na produção de bioetanol e bebidas alcoólicas. Tendo como objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de ouro (Au) com morfologia variada, com a finalidade de serem aplicadas no processo de destilação solar.
- Realizar técnicas de caracterização das nanopartículas sintetizadas, observando assim suas propriedades ópticas, morfológicas e químicas.
- Montar um simulador solar para avaliar a eficiência térmica dessas NPs de ouro.
- Produzir um mini destilador, na qual será realizado o processo de destilação do bioetanol.

A dissertação está organizada da seguinte forma:

- No Capítulo 2 é discutido os aspectos básicos dos processos de absorção de radiação solar, bem como os fundamentos das propriedades física, químicas e ópticas das nanopartículas plasmônicas.
- No Capítulo 3 são apresentados os materiais, técnicas de caracterização e as rotas de síntese das nanopartículas plasmônicas com formatos de nanoesferas, nanobastões e nanocascas utilizados para os experimentos de absorção de radiação solar. Também são descritos as montagens experimentais usados para os experimentos de absorção de radiação solar.
- No Capítulo 4 são discutidos as propriedades químicas, morfológicas, estruturais e ópticas das nanopartículas plasmônicas e sua influência sobre os fenômenos de absorção de radiação solar em um meio hospedeiro (solvente) constituído por uma mistura de água e etanol, bem como o caldo de cana-de-açúcar fermentado.
- Finalmente, o Capítulo 5 discute as conclusões e perspectivas dos trabalhos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

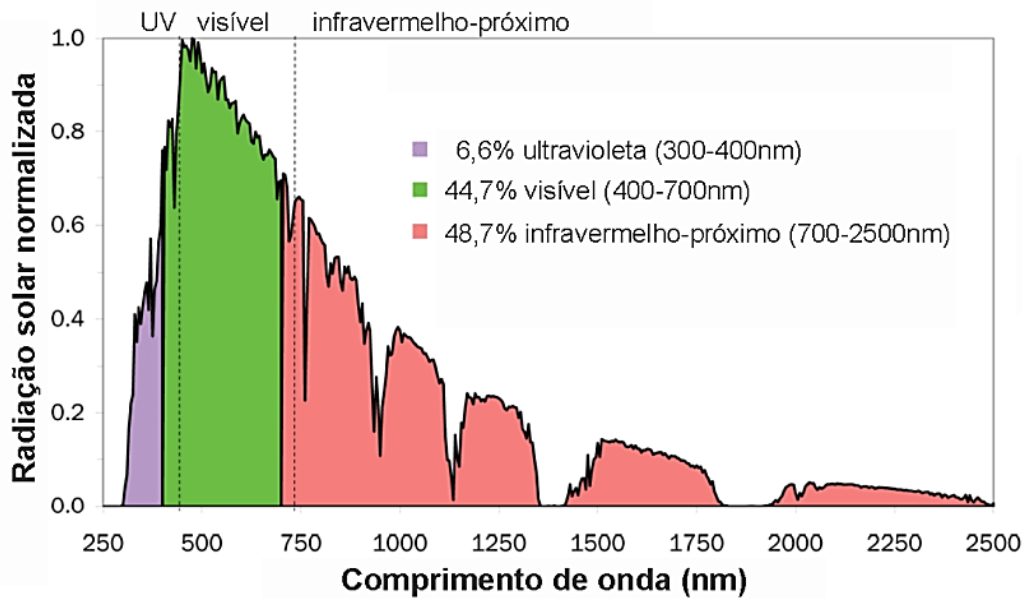
2.1 RADIAÇÃO SOLAR COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

O abastecimento contínuo de energia e o controle sobre as mudanças climáticas são dois grandes tópicos, atualmente estudado, para a sustentabilidade de qualquer sociedade em desenvolvimento. Neste sentido, a energia solar é vista como uma das melhores opções de fontes renováveis, pela abundante radiação (aproximadamente $1,8 \times 10^{14}$ kW) que é interceptada pela superfície terrestre (KANNAN, 2016).

A radiação solar que atinge o solo terrestre, a qual pode ser usufruída por nós, corresponde apenas a uma pequena fração da energia solar que atinge a Terra, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. Desta forma, as características da radiação solar (intensidade, distribuição espectral e angular) são dependentes da espessura da camada atmosférica, também identificada por um coeficiente denominado "Massa de Ar" (AM), e, portanto, do ângulo Zenital do Sol, da distância Terra-Sol e das condições atmosféricas e meteorológicas. Em princípio, a radiação solar no topo da atmosfera terrestre provém da região da fotosfera solar, que é uma camada tênue com aproximadamente 300 km de espessura e temperatura superficial da ordem de 5800 K. Porém, esta radiação não se apresenta como um modelo de regularidade, pois há a influência das camadas externas do Sol (cromosfera e coroa), com pontos quentes e frios, erupções cromosféricas, etc. Apesar disto, pode-se definir um valor médio de 1367 W/m^2 segundo os dados da World Meteorological Organization (WMO) (AHMAD, 2010).

A radiação solar é uma radiação eletromagnética, a qual propaga-se à velocidade da luz, podendo apresentar o típico comportamento dual da luz, isto é: ondulatório e corpuscular. Em termos de comprimentos de onda, a radiação solar ocupa a faixa espectral de 250 nm a 2500 nm, tendo uma máxima densidade espectral em 500 nm, que é referente a luz verde (ver figura 1) (SOUZA, 2017).

Figura 1 - Espectro de Radiância solar.

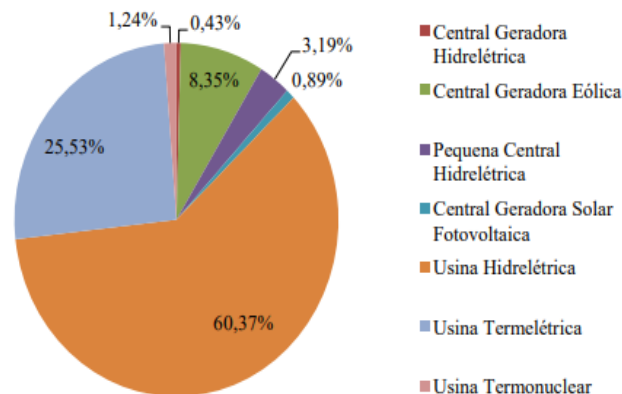


Fonte: SOUZA, 2017.

A luminosidade do sol que atinge a terra é cerca 1400 watts em um metro²/segundo (XUE, 2019). Tal energia solar chega, principalmente, na forma térmica ou luminosa, apresentando variações em sua intensidade de acordo com as regiões e suas estações. Passando pela atmosfera, a maior parte da energia do sol se encontra na forma de luz visível, infravermelha e raios ultravioletas. No entanto, pesquisas desenvolvidas na área de energias renováveis mostram que é possível coletar a radiação solar e convertê-la, bem como armazená-la, em energia elétrica ou térmica, podendo ser utilizada para satisfazer diversas atividades humanas. Em princípio, a forma de capturar a radiação solar define o tipo de energia na qual será transformada, se térmica ou elétrica. Por exemplo, quando é utilizado uma superfície escura para absorção de radiação solar, a energia será transformada em calor, como é o caso dos coletores solares. No entanto, se utilizado células fotovoltaicas para captação de energia solar, a energia será transformada em energia elétrica (ANEEL, 2015).

A nível mundial, a energia solar tem se apresentado como uma opção para substituição das atuais fontes geradoras de eletricidade, tal como a energia hidrelétrica, e as não renováveis como termoelétrica e de combustíveis fósseis. A figura 2 mostra que no Brasil, cerca de 86% do fornecimento de energia elétrica é proveniente de usinas hidrelétricas e termoelétricas. Mesmo a maior parte (60.37%) sendo obtida a partir de uma fonte de energia renovável, usinas hidrelétricas causam graves danos sociais e ao meio ambiente (SILVA, 2017).

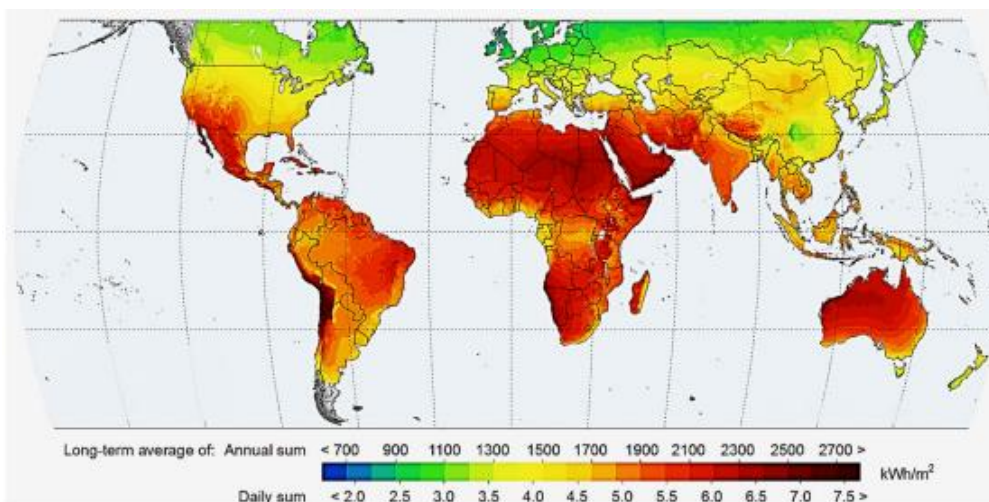
Figura 2- Gráfico do uso das diversas fontes energia renováveis no Brasil.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética ; 2019.

No entanto, o Brasil possui uma grande vantagem para o aproveitamento de energia solar, devido ao índice de radiação solar ser alto em comparação a países da União Europeia, como Alemanha, que é referência na utilização dessa fonte de energia. O mapa na figura 3 mostra a incidência da radiação solar mundial. Nesta, é possível notar que os países da América do Sul apresentam um bom índice de radiação solar. Em especial, dentro do Brasil, o Nordeste é uma das regiões mais beneficiadas com incidência de luz solar, recebendo diariamente cerca de 6 kWh/m².

Figura 3 - Mapa horizontal do índice de incidência solar mundial.



Fonte: Kannan; 2016.

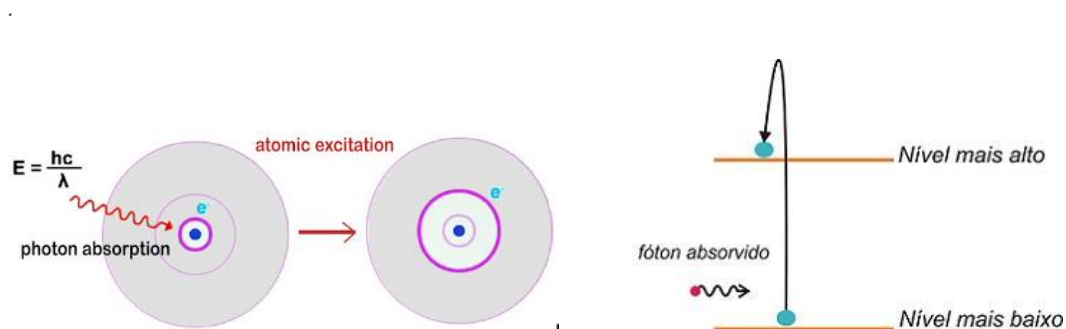
Segundo Lewis (2007), a quantidade de energia solar que atinge a terra durante uma hora é superior a toda a energia elétrica consumida pela humanidade durante um ano. Porém, a falta na utilização dessa fonte de energia renovável, para o fornecimento de eletricidade, ainda está pautada na dificuldade e custo dos processos de captura, conversão e armazenamento. Por exemplo, as placas solares usadas nas indústrias automotivas registram eficiência na conversão de energia solar em elétrica de até ~30% para células solares de silício (YOSHIKAWA, 2017; OTANICAR, 2010). Neste sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que além de baratear o custo dos materiais usados para aproveitamento e armazenamento de energia solar, permitam incrementar a eficiência de cada um deles.

2.1.1 Absorção e espalhamento de radiação solar

Em termos físicos, a radiação solar é definida como a propagação de campos eletromagnéticos, geradas pelo sol, que viajam transportando energia pelo espaço. Durante seu percurso, a radiação pode sofrer os fenômenos de absorção e espalhamento os quais podem ser aproveitados para aplicações em captação de energia renovável (SOUZA, 2017).

O processo de absorção da radiação solar acontece quando a energia de radiação (ou parte de ela) é transformada em outras fontes de energia, sendo na maioria dos processos atmosféricos, em energia térmica. Baseado no modelo quântico, o fenômeno de absorção acontece quando um fóton (partícula fundamental da luz) promove a transição de um elétron de um átomo, que inicialmente estava em um estado de menor energia (como o estado fundamental), para um estado de maior energia (RAMOS, 2017). Devido aos níveis de energia dos átomos serem quantizados, a probabilidade de um fóton ser absorvido é alta quando a sua energia coincide com a diferença de energia entre os estados de maior e menor energia do material absorvedor, como mostrado na figura 4.

Figura 4 - Ilustração do processo de absorção de energia pelo átomo



Fonte: ASTRONOO, 2013.

Por outro lado, no fenômeno de espalhamento a radiação que interage com o material é desviada para outras direções, de forma aleatória, causadas principalmente pela presença de partículas presente na atmosfera. Durante a trajetória da radiação solar até a superfície da Terra, dois tipos de espalhamento são comumente observados, o espalhamento Rayleigh e Mie (RENUKA, 2020). Ambos são espalhamentos elásticos, isto é, conservam sua energia ao interagir com um meio espalhador, e sua contribuição depende do tamanho das partículas na atmosfera. O azul do céu, a coloração branca das nuvens, arco-íris e halos são exemplos de fenômenos gerados por espalhamento de radiação solar na atmosfera terrestre.

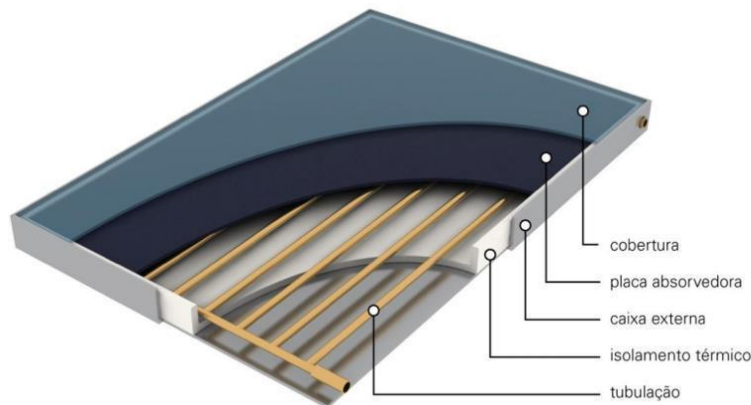
Vale a pena ressaltar que embora a absorção quanto o espalhamento sejam fenômenos que removam a energia de radiação transmitida, apenas o fenômeno de absorção é de maior interesse para as aplicações em aproveitamento de energia solar. Neste sentido, um dos tópicos mais estudados é a busca por novos materiais que apresentem alta eficiência de absorção de radiação solar. Entre estes, nanopartículas plasmônicas, feitas a partir de metais nobres, tem atraído grande atenção pela sua forte capacidade de absorção de radiação em uma ampla região espectral de radiação visível. A utilização de nanopartículas metálicas para nanoflúidos plasmônicos, bem como para melhorar a capacidade absorptivas de células fotovoltaicas e dispositivos solares de forma geral, tem sido reportado em vários sistemas com bastante eficiência (WANI,2019).

Won (2018) relata que nanopartículas plasmônicas com tamanho menor que o comprimento de onda da radiação incidente apresentam elevado coeficiente de absorção e baixo coeficiente de espalhamento. Desta forma, nanopartículas com diâmetro entre 5 e 60 nm são ótimas para aplicações de absorção de radiação solar. Além do tamanho, é conhecido que a morfologia das nanopartículas plasmônicas também influenciam diretamente o coeficiente de absorção. Por exemplo nanopartículas em formato esférico apresentam um única banda de absorção próximo aos 400 nm para o caso da prata, e 500 nm para o ouro (ELAVAZHAGAN, 2011). Por outro lado, nanopartículas com formatos alongados, como os nanobastões, apresentam duas bandas de absorção, sendo a segunda em comprimentos de onda mais próximos do vermelho (YU, 2017). Quanto a morfologia das nanopartículas possua mais vértices, maior será a região espectral que possa ser utilizado para absorção de radiação solar (CHAUDHARY,2014).

2.1.2 Coletores solares

Uma das tecnologias mais difundidas na sociedade, baseadas no uso de energia solar, é o coletor solar, destinado ao aquecimento de água para fins domésticos e em processo industriais. Os coletores solares possuem a função de absorver radiação e convertê-la em calor, que será transferido para um fluido como ar, água ou óleo. Apesar desse método de aquecimento não ser uma tecnologia recente, novos procedimentos ou abordagens para aumentar a capacidade de absorção da energia de radiação permanecem em constante estudo (KHAN et al, 2018). A figura 5 mostra a imagem de um coletor solar do tipo placa plana e seus elementos constituintes, a radiação solar passa através da cobertura transparente, incide na placa absorvedora uma boa parte da radiação é absorvida e transferida para o fluido sendo transportado pela tubulação.

Figura 5- Coletor solar de placa plana e seus elementos constituintes.



Fonte: SOLETROL em (<https://www.soletrol.com.br/>).

Desde o ponto de vista fundamental, coletores solares são essencialmente trocadores de calor, mediados a partir de um fluido que percorre e é armazenado no coletor. A temperatura alcançada pelos coletores pode variar dependendo do seu design. Por exemplo, coletores de placa plana e coletores de tubos de vácuo podem alcançar temperaturas que variam entre 30 °C e 60°C (RODRIGUES, 2014). Em geral, o principal objetivo a ser alcançado em qualquer coletor solar térmico é a maximização da absorção solar e minimização das perdas de calor, aumentando assim a energia útil que passa pelo coletor (GOEL,2020).

Fluidos contendo nanopartículas de metais nobres tem se mostrado ótimas absorvedoras de radiação solar superando assim a dificuldade existente em conversão de energia solar em térmica (MEHRALI, 2018). Reportes experimentais usando fluidos contendo nanopartículas metálicas com núcleo de sílica recoberto com ouro, mostram a possibilidade de aquecer líquidos

a temperaturas acima do ponto de ebulição da solução (NEUMANN, 2013). Estudos relatados na literatura, mostram que a contribuição de fluídos contendo NPs de ouro com morfologias, concentrações e proporções variadas (nanobastões de ouro com razões de aspectos variados e nanofolhas), aplicados a coletores solares, incrementaram a eficiência de absorção do coletor em até 90% (DU, 2016).

Inicialmente, os nanofluidos contendo nanopartículas absorvedores foram utilizados para otimizar a eficiência de coletores solares convencionais, que utilizavam materiais escuros para promover a absorção de radiação. No entanto, o desenvolvimento da nanotecnologia permitiu que novas partículas, altamente absorvedoras, sejam os elementos essenciais para o desenvolvimento de uma nova tecnologia baseada na absorção direta de radiação pelas nanopartículas, dando origem ao sistema atualmente conhecido como coletor solar de absorção direta (MANDAL, 2016). O sistema de absorção direta diminui as perdas de energia devido à transferência de calor entre o coletor e o fluído de trabalho.

2.1.3 Destiladores solares

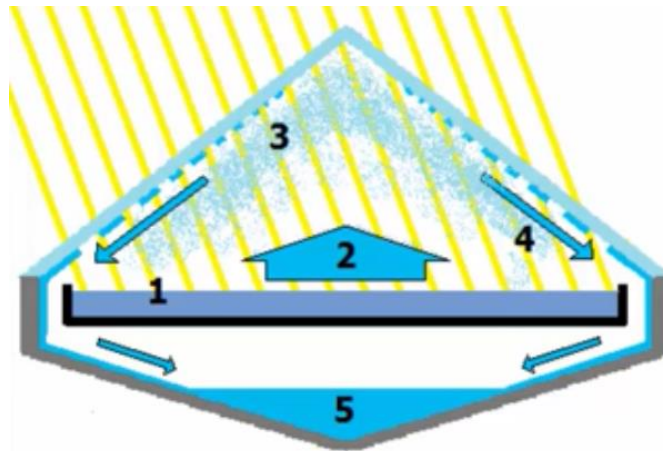
Ao longo dos séculos os destiladores solares vêm sendo utilizados em sua maioria para purificação de águas que apresentam em especial elevada salobridade e também para tratamento de água com impurezas e impróprias para o consumo humano. O funcionamento básico da destilação solar é bastante similar a forma como a própria natureza purifica a água, acontecendo da seguinte forma: a energia solar aquece a água até o ponto de ebulição, a medida que a água vai evaporando o vapor de água sobe e se condensa na superfície do vidro, resultando no destilado final. (AL-HEYEK; 2003).

A destilação solar é dividida em direta e indireta, o processo direto acontece quando o sistema recebe energia apenas proveniente da radiação solar e no processo indireto o sistema recebe energia tanto do sol como de outra fonte de energia, sendo o processo de destilação direta mais ecológico, visto que utiliza apenas a energia solar (SILVA; 2019). A quantidade de destilado obtido pode variar de acordo com alguns parâmetros como posição geográfica, a posição do sol, as condições meteorológicas, o projeto do destilador solar e as técnicas operacionais. Sua eficiência também pode ser melhorada como relatado por alguns autores, acoplando o destilador solar ao um coletor solar, sendo registrado um aumento de produtividade de até 70% (ZANGANEH; 2020).

O processo destilação solar em um sistema do tipo pirâmide pode ser observado na figura 6. Na posição 1, é adicionado o líquido para ser evaporado, ao ser aquecido o líquido

sobe o vapor na posição 2, a água condensa na parede de vidro (posição 3 e 4) e escorre para posição 5.

Figura 6 - Destilador solar.



Fonte: Clayton; 2006.

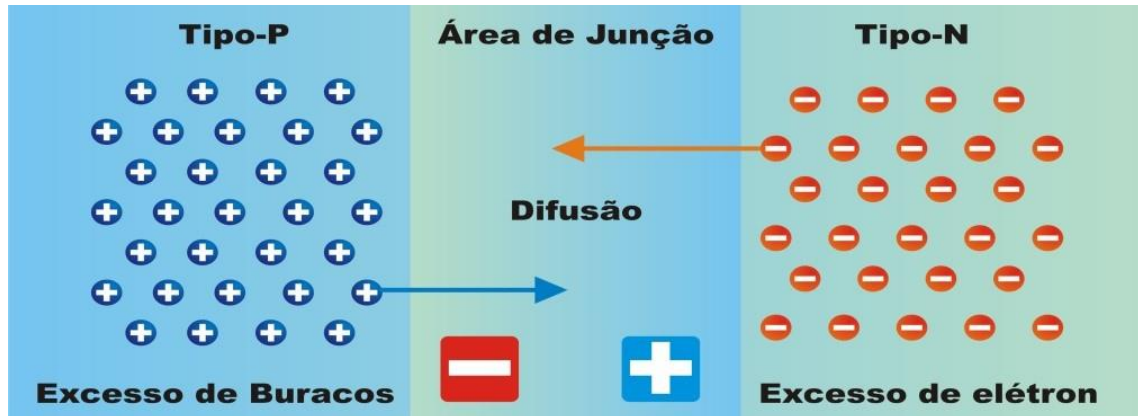
2.1.4 Células e placas solares

As células solares são dispositivos capazes de converter energia solar em energia elétrica. O suprimento de energia para as células são os fótons fornecidos pelo espectro de radiação solar, cuja energia luminosa será transformada em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico pode surgir em materiais semicondutores, os quais se caracterizam pela presença de bandas de energia onde é permitida a presença de elétrons (banda de valência) e de outra onde totalmente “vazia” (banda de condução) (REIS, 2020). O semicondutor mais usado é o silício, onde seus átomos se caracterizam por possuírem quatro elétrons que se ligam aos vizinhos, formando uma rede cristalina. Para que o silício possa ser utilizado como uma célula solar, torna-se necessário perturbar a rede cristalina, realizando uma dopagem de impurezas que permitam criar uma sobrecarga ou ausência de elétrons em determinadas regiões do material. Por exemplo, ao adicionarem-se átomos com cinco elétrons de ligação, como o fósforo, haverá um elétron em excesso que não poderá ser emparelhado e que estará fracamente ligado a seu átomo de origem. Isto faz com que, com pouca energia luminosa, este elétron possa transitar para a banda de condução. Por tanto, o fósforo é considerado um dopante doador de elétrons e denomina-se dopante n ou impureza n (VAQUEIRO-CONTRERAS, 2019).

Por outro lado, ao dopar o silício com átomos que apresentam apenas três elétrons de ligação, como é o caso do boro, haverá uma falta de um elétron para satisfazer as ligações. Esta falta de elétron é denominada buraco ou lacuna e ocorre que, com pouca energia luminosa, um

elétron de um sítio vizinho pode passar a esta posição, fazendo com que o buraco se desloque. Portanto, o boro é considerado um aceitador de elétrons ou um dopante p. Como pode ser observado na figura 7, a partir de tais dopagens é possível criar uma junção P-N, onde os elétrons livres do semiconductor tipo N migrarão para preencher as lacunas do semiconductor tipo P (FILIPPIE, 2015; GUERRA, 2016).

Figura 7 - Difusão dos elétrons para junção tipo N-P.



Fonte: Bluesol

A absorção dos fótons provenientes da radiação solar na região ativa da célula induz um fluxo de elétrons orientados da região N para a região P. No entanto, essa migração não ocorre indefinidamente, pois forma-se um campo elétrico na área de junção que impede que os elétrons continuem fluindo. Por tanto, ao receberem fótons de radiação solar, os elétrons são energizados, mas não conseguem fluir da camada N para a camada P. Entretanto, por ligar as duas camadas externamente é possível aproveitar a corrente elétrica que se forma na passagem dos elétrons de uma camada para outra. Desta forma é gerado a corrente elétrica que se mantém enquanto houver incidência de radiação solar (RUTHER, 2004).

Apesar do funcionamento das células fotovoltaicas de silício ser adequada para um sistema de conversão de energia solar em energia elétrica, a busca por alternativas que permitam melhorar o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos é necessária para aumentar a eficiência de absorção e conversão das taxas de radiação solar, aumentando assim a competitividades com outras fontes convencionais. Atualmente, a eficiência de células de silício é de 26% em laboratório, isto é muito próximo da eficiência teórica máxima (SAKTHISABARIMOORTHI, 2017). Para driblar esta limitação, tem sido proposto opções como a inclusão de semicondutores dos grupos III-IV no silício, porém seu custo alto dificulta a viabilidade de aplicação. Outra proposta bastante promissora é a fabricação de células solares baseadas em perovskitas, por apresentarem um aumento significativo na eficiência de absorção alcançando quando

combinado com células solares de silício uma eficiência de até 30% (WERNER et al, 2016; YOSHIKAWA, 2017).

Nanoestruturas plasmônicas em células solares, também tem sido estudadas com resultados satisfatórios. O principal diferencial dessa nanotecnologia plasmônica consiste em expandir a região de absorção para comprimento de onda maiores, permitindo uma captação maior de radiação solar. Além do benefício de aumentar a eficiência em conversão de energia, nanopartículas plasmônicas são capazes de reduzir a espessura física das células solares, devido à intensificação do efeito de fotocorrente das placas induzidas a partir do fenômeno de plásmon de superfície localizado (YU, 2017).

2.2 NANOTECNOLOGIA PLASMÔNICA

A nanotecnologia é uma área da ciência que estuda a fabricação, caracterização e aplicações de materiais que apresentam uma escala de tamanho menor a 100 nm. A importância deste tipo de materiais é baseada no aprimoramento de diversas propriedades, tais como: magnéticas, elétricas, ópticas e catalíticas (ZHANG, 2016), em comparação aos materiais volumares (*bulk*), feitos a partir do mesmo material. Particularmente, no estudo das propriedades ópticas, o desenvolvimento de novos nanomateriais tem permitido confinar campos eletromagnéticos em dimensões nanométricas, conduzindo a importantes aplicações em diversas áreas que vão desde fotônica e óptica não linear até a exploração de energias renováveis, biofotônica e medicina. Neste sentido, é um consenso que o desenvolvimento de novos nanomateriais oferecerá sem dúvida uma plataforma tecnológica que permitirá suportar novos avanços científicos e aplicações tecnológicas (FERREIRA *et al*, 2017).

Entre os diversos tipos de nanomateriais existentes, nanoestruturas plasmônicas tem atraído bastante atenção em fotônica pela habilidade de controlar suas propriedades ópticas por modificar seus parâmetros morfológicos, como tamanho, geometria e organização. Nanoestruturas plasmônicas, constituídas por nanopartículas metálicas, vem sendo utilizadas a séculos, em materiais de ornamentação, devido a gama de cores que apresenta quando iluminada por campos ópticos, bem como pelo seu potencial antibacteriano para tratamento de diversas doenças. A taça de Lycurgo e os vidros das janelas da Catedral Notre-Dame de Chartres, mostradas na figura 8, é um claro exemplo da utilização dessa classe de nanopartículas desde o século IV d.C (SILVA, 2019).

Com a sofisticação nos métodos de síntese e caracterização das nanopartículas plasmônicas, tornou-se possível controlar adequadamente suas propriedades ópticas com o intuito de estender seu potencial de aplicações, entre as quais destacam-se: a terapia fotodinâmica (KUMAR, 2018), delivery de fármacos (KANDPAL, 2007), espectroscopia linear e não linear (GUERRINI, 2012), além de aplicações em absorção de energia solar (ZHANG, 2016).

De nosso especial interesse é o uso de nanopartículas plasmônicas para aplicações em aproveitamento de energia solar. Neste tópico de pesquisa, além do uso de nanopartículas plasmônicas em coletores e células solares, discutidas anteriormente, (SATO, 2015), descreve a relevante utilização de fotocatalisadores plasmônicos utilizando nanopartículas de ouro que trabalham sob irradiação de luz visível para auxiliar na produção de produtos químicos que necessitam de processos de oxidação e energia. Tais processos utilizam além do oxigênio presente no ambiente, a energia solar favorecendo assim a construção de uma produção sustentável.

Em um trabalho recente, Li (2015) destacou o crescente uso de nanopartículas plasmônicas em células solares, as quais tem possibilitado uma revolução favorável na conversão de energia solar. Li destaca que as nanopartículas plasmônicas tem possibilitado que os dispositivos de captação solar apresentem maior eficiência por dispersão de luz, bem como induzido uma maior interação dipolo-dipolo, na qual o metal plasmônico absorve a luz do sol e transfere a energia absorvida de um metal para um semicondutor, dando origem a um processo conhecido como transferência de energia ressonante. Todos esses trabalhos demonstram o forte potencial de aplicação das nanopartículas plasmônicas em aproveitamento de energia solar.

2.2.1 Nanopartículas metálicas

Como mencionado, nanopartículas metálicas foram utilizadas, de forma empírica, na era medieval, em decorações de objetos e janelas de catedrais. O exemplo clássico da utilização de nanopartículas metálicas (NPMs) já no período romano é a taça de Lycurgo, que dependendo da direção de iluminação recebida apresenta uma coloração diferente. Quando iluminado do interior da taça, ela apresenta uma cor vermelha (luz transmitida – fenômeno de refração), porém, quando iluminada do lado de fora, apresenta uma cor esverdeada (luz refletida – fenômeno de reflexão). Hoje em dia, sabe-se que a mudança na cor da taça de Lycurgo é devido à presença de nanopartículas constituídas de ligas de ouro e prata, que devido ao fenômeno de

ressonância de plásmon podem exibir diferentes propriedades ópticas ao interagir com campos eletromagnéticos de diferentes frequências (SILVA, 2019).

Entre as diversas classes de metais existentes, os metais nobres sempre foram símbolos de riqueza, com destaque para o ouro e prata, por esse motivo a população apresentava um forte interesse por eles. Porém, para a comunidade científica o ouro principalmente não era tão atrativo, devido a ser um elemento inerte. Faraday (1908) foi o primeiro cientista a reconhecer a existência de nanopartículas metálicas em seus estudos quando investigava as propriedades ópticas de filmes finos que eram preparados com nanopartículas metálicas (VENKATESH, 2018; NASCIMENTO, 2019).

Figura 8 - Catedral Notre-Dame de Chartres (França) à direita, à esquerda, e taça de Lycurgus.



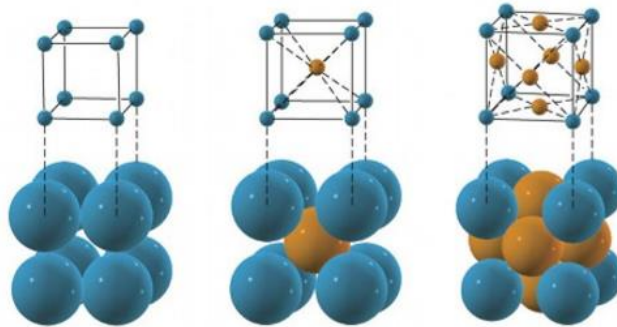
Fonte: SILVA, 2019.

Desde os trabalhos reportados por Faraday, um crescente número de estudos sobre NPMs tem sido observado com o passar dos anos. Em especial, NPMs feitas de metais nobres (ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), cobre (Cu)), tem sido exploradas amplamente pelos suas excelentes propriedades físicas, químicas, elétricas, mecânicas e ópticas que são dependentes do tamanho do material, morfologia e o meio circundante (CRUZ, 2016). Entre elas, as NPs de ouro e prata são as que tem despertado um maior interesse por parte da comunidade científica, por apresentarem uma maior área superficial, propriedades ópticas intensas e sintonizáveis, bem como menor ponto de fusão e alta resistência mecânica.

O crescente número de aplicações de nanopartículas de ouro e prata está relacionado a três parâmetros principais: (i) a alta estabilidade química e física, (ii) a facilidade de funcionalização da superfície com moléculas orgânicas e (iii) a variedade de propriedades ópticas sintonizáveis por modificar sua banda de plásmon de superfície (TIGHE-NEIRA, 2018). Quanto as propriedades químicas, as nanopartículas metálicas apresentam uma estrutura cristalina, ou seja, possuem um ordenamento a longo alcance. A figura 9 mostra os três tipos

de células unitárias em que os metais em nanoescala podem se cristalizar (YANG, 2011). Em particular, as nanopartículas de ouro e prata apresentam uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), responsáveis pelas suas propriedades químicas e fotofísicas. No entanto, a presença de novos elementos, ou defeitos, na estrutura das NPMs podem induzir a mudanças consideráveis na reatividade, o módulo de elasticidade e principalmente nas suas propriedades ópticas.

Figura 9 - Células unitárias cúbicas das redes de Bravais (a) célula cubica, (b) célula cúbica de corpo centrado, (c) célula cúbica de face centrada.



Fonte: REYNA, 2012.

Nanopartículas de metais nobres podem ser fabricados a partir de diversos métodos. Entre eles podemos citar o método de síntese química, fotoquímica, eletroquímica e litografia. Em geral a síntese de NPs metálica pelo método químico se dá a partir do uso de um agente precursor do metal que ao ser misturado com um agente redutor (borohidretos, aminoborano, formaldeído) na presença de um agente estabilizante permite fabricar NPs metálicas com forma e tamanho (VENKATESH, 2018). O método de síntese fotoquímica acontece de uma forma geral utilizando radiação eletromagnética para reduzir os íons metálicos do agente precursor, ou catalizar a síntese química, dando origem a formação de nanoestruturas plasmônicas. O método de ablação a laser é um exemplo dessa técnica, bastante utilizada na fabricação de nanopartículas com estruturas variadas (VIJAYARAGHAVAN, 2017). No método eletroquímico envolve a eletrorredução dos íons de metais, em geral, são utilizados sais tetraalquilamônio como agentes estabilizadores e surfactantes para controle da morfologia das nanopartículas metálicas. Esse método tem mostrado melhor eficiência em relação ao método químico para controle do tamanho e forma de nanoestruturas metálicas. (HOGAN, 2014). Finalmente o método de litografia é capaz de preparar nanoestruturas de alguns nanômetros com formas homogêneas e bem definidas a partir do uso de luz (litografia óptica) ou feixe de elétrons. A vantagem desta técnica é o alto controle sobre a morfologia, porém a produção das amostras possui um custo elevado (VIJAYARAGHAVAN, 2017).

A razão para existir diversos métodos de fabricação de NPMs é devido à necessidade de controlar suas características físicas e químicas com o intuito de controlar de forma eficiente suas diversas propriedades. Entre elas, o método mais economicamente viável e confiável para obter NPMs com diferentes tamanhos e morfologias é o método de síntese química. O método de síntese química possui uma gama de técnicas para preparar NPMs em fases coloidal e vítreas. Nesta dissertação, será enfatizado o método de síntese em fase coloidal para a preparação de nanoflúidos plasmônicos. Tal método possuem quatro componentes básicos que ao ser modificados produzem grandes mudanças nas propriedades finais dos coloides contendo NPMs, estes são: o precursor (quem fornece os átomos do metal), o agente redutor (quem reduz os íons metálicos extraídos do precursor), o estabilizante (que recobre as nanopartículas para mantê-las estáveis a partir de processos de repulsão eletrostática ou estérica) e o solvente em que a reação é realizada (VIJAYARAGHAVAN, 2017). Todos esses componentes desempenham um papel importante na fabricação de nanopartículas plasmônicas, desde sua formação nos procedimentos de nucleação e crescimento, até na estabilidade final do coloides. A seguir são discutidos a importância de cada uma das etapas de formação de nanocoloides plasmônicos constituídos de NPMs.

2.2.2 Nucleação e crescimento das nanopartículas metálicas

A fabricação de NPMs via síntese química pode ser dividido principalmente em duas etapas: a nucleação e o crescimento. O primeiro estágio consiste na formação rápida de núcleos metálicos, produzidos devido à redução do componente precursor do metal, formando pequenos aglomerados de átomos que posteriormente darão origem as NPMs. As experiências de radiação solar com nanopartículas plasmônicas descritas nesta dissertação são baseadas em nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos e morfologias. O precursor típico utilizado em sínteses de NPs de ouro é o ácido cloroáurico (HAuCl_4), sendo uma fonte de íons de ouro (Au^{3+}). Para a formação dos núcleos, é utilizado um agente redutor, como o citrato ou borohidreto de sódio, que permite reduzir o Au^{3+} para átomos de valência zero (ouro metálico - Au^0)

O processo de nucleação pode acontecer a partir de duas abordagens: a nucleação homogênea e a heterogênea. A primeira acontece quando as espécies presentes no meio líquido conseguem vencer a energia de nucleação (energia necessária para iniciar a reação), imposta devido ao desequilíbrio da concentração das espécies em solução (mais soluto que solvente). Desta forma, a nucleação homogênea requer de condições bem específicas para poder acontecer. Por outro lado, a nucleação heterogênea, em fase líquida, é bem mais comum de

acontecer, uma vez que utiliza impurezas presentes no líquido que agem como agentes nucleantes (AVILA, 2008). As impurezas podem estar associadas a rugosidades na superfície do recipiente, impurezas no meio, ou sementes de outro material. Desta forma, a energia de nucleação heterogênea é muito menor que no caso da nucleação homogênea (HUANG, 2019).

Na fabricação de NPMs a partir da nucleação homogênea, a concentração de átomos metálicos aumenta constantemente com o tempo à medida que o precursor é reduzido. Quando a concentração de átomos atinge o ponto de supersaturação mínimo, os átomos começam a agregar-se ocorrendo a formação de pequenos aglomerados de átomos, os quais são interpretados como pequenos *clusters* do sólido cristalino. Na condição de supersaturação a solução apresenta uma alta energia livre de Gibbs. A formação de vários *clusters* restabelece o equilíbrio da concentração, diminuindo a energia livre de Gibbs, até o ponto em que novos núcleos não mais se formarão (THANH, 2019).

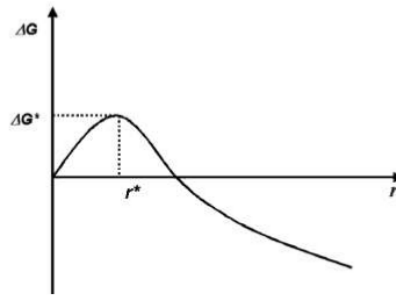
O processo de nucleação homogênea pode ser entendido através de uma análise termodinâmica envolvida na formação dos núcleos, cujo objetivo é diminuir a energia livre total do sistema (AVILA, 2008). A energia livre total do sistema, (ΔG), é igual à soma da energia livre devido à formação do novo volume e da nova superfície criada. Para nanopartículas esféricas, temos a seguinte equação:

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma, \quad (2.1)$$

onde r é o raio da nanopartícula, γ é a tensão superficial na interface entre o nanocrystal e o solvente, T é a temperatura, S é a razão de saturação da solução, V é o volume molecular da espécie precipitada e k_B é a constante de Boltzmann.

Quando existem mais átomos em solução que em equilíbrio, a energia livre total do sistema atinge um valor máximo, como mostrado na figura 2.10. Nesse ponto, conhecido como energia livre de nucleação, define a barreira energética que ao ser vencida torna os núcleos que formarão as nanopartículas estáveis. O raio do núcleo associado à energia máxima é chamado de raio crítico (r^*), correspondente ao tamanho mínimo para que não ocorra a re-dissolução dos núcleos na solução. Vale a pena mencionar que na etapa de nucleação, a solução necessariamente precisa apresentar uma supersaturação bem maior que na etapa de crescimento das nanopartículas (THANH, 2019).

Figura 10 - Energia livre total (ΔG) em função do tamanho dos núcleos.



Fonte: NASCIMENTO, 2019.

A expressão do tamanho do raio crítico (r^*), na teoria de nucleação, é dado por:

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (2.2)$$

Quando a concentração da solução cai abaixo do nível crítico, a fase de nucleação se encerra. Os núcleos que possuem raio maior que o raio crítico se agregarão a outros núcleos metálicos e continuarão para a fase de crescimento, enquanto os núcleos que apresentam raio menor que o raio crítico serão dissolvidos na solução. A diferença da etapa de crescimento, a nucleação acontece muito rápido, sendo uma condição muito importante para obter uniformidade no tamanho das nanopartículas (SMITH, 2008).

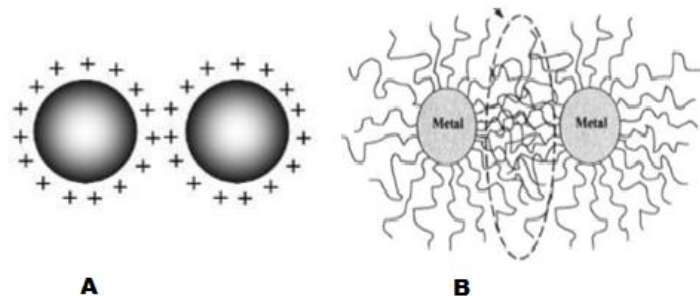
Diferente da nucleação homogênea, a nucleação heterogênea requer a presença de núcleos pré-existentes do mesmo, ou diferente, material. Tais núcleos formados previamente auxiliam na diminuição da energia de ativação requerida para a nucleação, fazendo que o processo de nucleação heterogênea seja mais provável de acontecer em colóides em fase líquida.

Para a formação de nanopartículas, após a formação dos núcleos acontece a etapa de crescimento, onde o sistema se distancia cada vez mais das condições de supersaturação. Nesta etapa, as nanopartículas menores são mais reativas e crescem mais rapidamente que as maiores, uma vez que a força motriz para NPs menores é maior do que para as maiores. Como consequência, o tamanho do raio crítico da maior parte de nanopartícula aumenta e então as nanopartículas que ficaram menores tendem-se a dissolver e agregar na superfície das maiores. Tal processo é conhecido como Maturação de Ostwald (SMITH, 2008). Na maior parte dos

casos, ao final do crescimento, as nanopartículas são termodinamicamente instáveis, pois a energia livre superficial ainda é grande. Dessa forma, elas tendem a continuarem a se associar com partículas menores e formarem aglomerados. Para evitar que isso aconteça, é necessário estabilizar as NPs, a partir de um agente externo, durante a reação (AVILA, 2008).

Um caso típico de aglomeração de partículas acontece devido a que com uma distância mínima entre as partículas, elas tendem a serem atraídas entre si por forças de Van Der Waals. Logo, se as nanopartículas não possuírem algum agente na sua superfície, que possa induzir forças repulsivas, as NPs formarão aglomerados. Comumente, a estabilização das nanopartículas pode ser feita de duas formas: estabilização eletrostática e estérica, como mostrado na figura 11. A primeira pode acontecer em um meio que contém uma solução iônica. A adsorção desses íons na superfície das NPs faz com que elas fiquem com sua superfície carregada eletricamente, gerando assim repulsão entre as NPs metálicas. O segundo método faz a adição de macromoléculas, como por exemplo: polímeros, surfactantes na superfície de NPs, (ver figura 2.11). A adsorção dessas macromoléculas age com uma camada protetora na superfície das nanopartículas causando repulsão entre elas através de impedimento estérico.

Figura 11- Métodos de estabilização de NPs metálicas. A) Estabilização eletrostática e B) estabilização estérica.



Fonte: NASCIMENTO, 2019.

2.2.3 Propriedades ópticas das nanopartículas metálicas

O primeiro reporte das propriedades ópticas de NPs metálicas também veio de Faraday (1857). Em seus experimentos, misturou-se uma solução aquosa de tetracloroaurato de sódio (NaAuCl_4) com uma solução de fósforo em dissulfeto de carbono (a qual possui característica redutora), observando-se que a coloração amarelada do NaAuCl_4 mudou rapidamente para o rubi. Faraday associou a coloração do coloide ao tamanho das nanopartículas de ouro, as quais se formaram em tamanhos muito pequenos. Atualmente, sabe-se que a coloração do coloide contendo NPs metálicas, bem como suas propriedades ópticas são atribuídas ao espectro de

extinção da luz incidente (absorção ou espalhamento) que acontecem em comprimentos de onda específicos, sendo eles dependentes da sua forma e tamanho (QIAN, 2017).

Uma das teorias mais utilizadas para explicar o motivo da variedade de cores apresentadas pelas soluções de NPs metálicas foi proposta por Mie (SANTOS, 2016), utilizando as leis do eletromagnetismo clássico de Maxwell. Esta teoria foi inicialmente desenvolvida para nanopartículas esféricas e tem sido utilizada por apresentar excelente concordância com resultados experimentais. Embora seja bastante comum considerar os diversos tipos de fenômenos que causam perdas na intensidade de luz transmitida a partir da absorção de luz, a teoria de Mie trata desse fenômeno como extinção. Isto é, a quantidade de luz perdida após atravessar um meio contendo NPMs é uma contribuição da radiação absorvida pela NP e da radiação espalhada (KRAJCZEWSKI, 2019; JANKIEWICZ, 2012).

Quando discutimos as propriedades ópticas de NPMs, estamos nos referindo a interação delas com a radiação eletromagnética. Isto é, a sua capacidade de suportar plásmons de superfície localizados, cujo origem é discutido na próxima subseção. NPs de ouro e prata são as mais comumente estudadas porque apresentam bandas de plásmons bem definidas e sintonizáveis nas frequências ópticas, isto é, na região espectral que aborda desde o visível até o infravermelho próximo (SZYCHOWSK; 2018). A habilidade de sintonizar as bandas de plásmons mediante a morfologia e tamanho das NPMs, permite controlar suas propriedades ópticas como absorção, refração e espalhamento, de forma a otimizá-las dependendo do tipo de aplicação. Por exemplo, para aplicações em telecomunicações a região espectral próxima aos 1500 nm é bem explorada (BOUIT, 2007); para aplicações biológicas, no estudo de tecidos biológicos, a janela entre 700nm a 900 nm é relevante (HEMMER, 2016) já para o caso de aplicações em aproveitamento de energia solar, quanto mais ampla seja a banda de absorção das NPMs em todo o espectro de luz visível, melhor será o seu desempenho (NOTARIANNI, 2014).

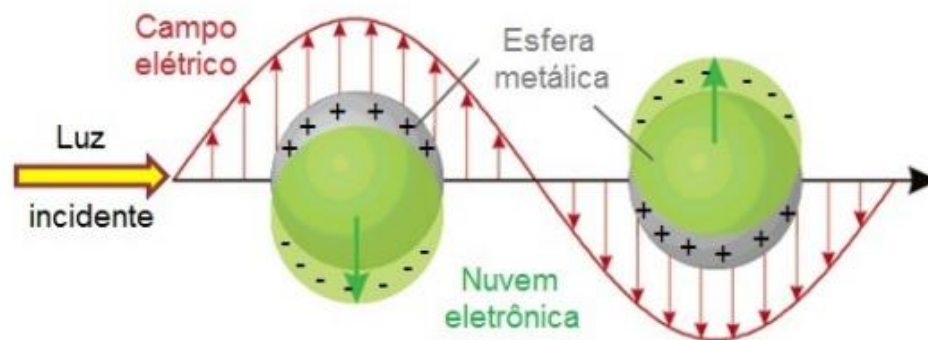
2.2.4 Ressonância de Plásmon Localizado na Superfície

Nanocompósitos plasmônicos constituídos por NPMs exibem propriedades ópticas fascinantes que podem ser sintonizadas por controlar os parâmetros morfológicos e geométricos das nanopartículas. Tais propriedades ópticas resultam das oscilações coletivas dos elétrons livres (plásmons) nos metais, excitados por radiação eletromagnética de comprimento de onda maior do que o tamanho de partícula (ver figura 2.11), um fenômeno denominado de plásmon de superfície localizada (LSP, por suas siglas em inglês) (AMENDOLA, 2017).

Segundo Silva (2017), o fenômeno de LSP acontece em NPMs devido aos elétrons livres presentes em sua banda de condução, ao interagir com campos externos os elétrons das últimas camadas podem se deslocar em direção contrária ao campo elétrico incidente. O deslocamento da nuvem de elétrons, em relação a seus núcleos metálicos, induz à formação de dipolos elétricos devido à presença do campo externo, como mostra a figura 12. No entanto, cargas com sinais opostos se atraem, originando uma força restauradora de origem columbiana. A contínua separação e atração da nuvem de elétrons e os núcleos metálicos resulta na oscilação periódica dos elétrons livres do metal, induzindo a formação de um plásmon em volta da superfície da NP. Além disso, quando a frequência do campo incidente coincide com a frequência natural de oscilação dos elétrons livres, é observado uma condição de ressonância (SANTOS et al, 2016). Nesta região, as propriedades ópticas das NPMs são fortemente otimizadas.

É importante ressaltar que a excitação do LSP é característico de partículas em escala nanométrica, isto é, não é observado em materiais volumares (*bulk*) uma vez que em camadas mais próximas do núcleo as curvas de dispersão de energia do fóton não se cruzam.

Figura 12- Efeito de Plásmon de Superfície localizado em NPMs com geometria esférica.

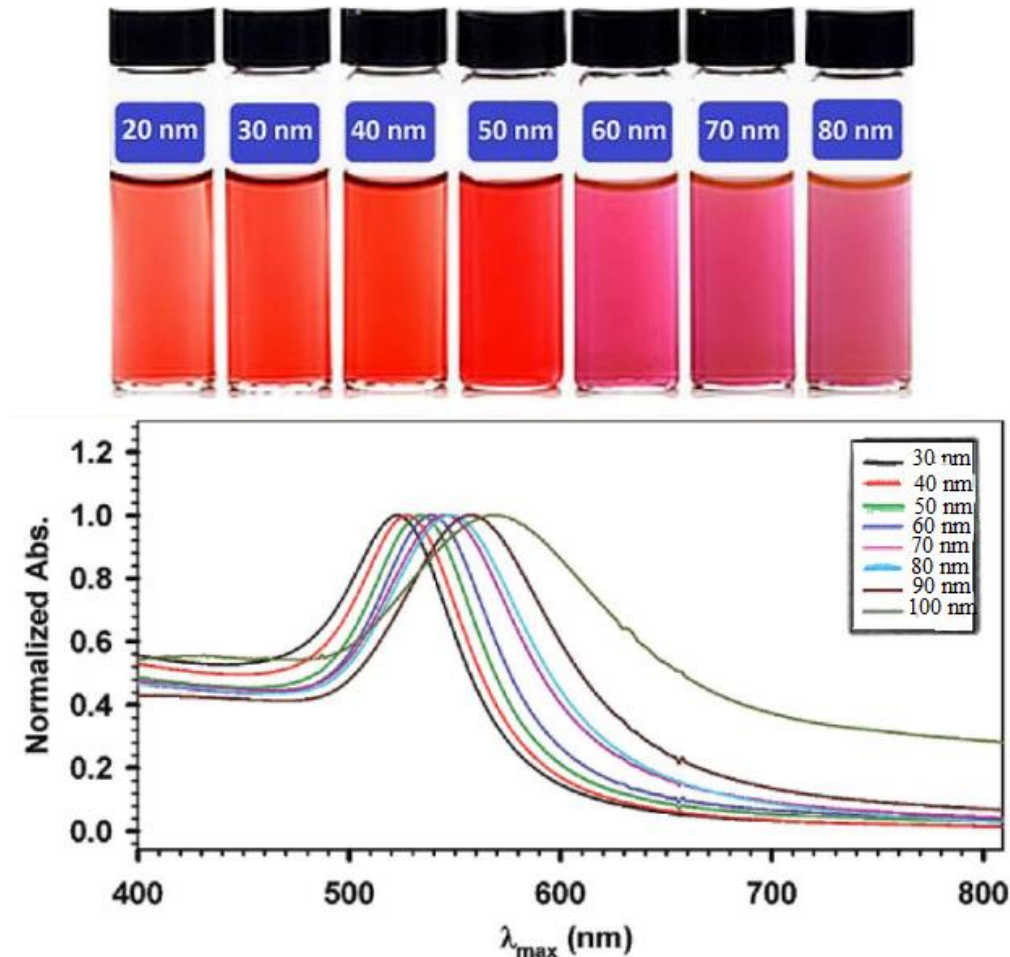


Fonte: REYNA, 2012.

O fenômeno de ressonância de LSP (ou LSPR) é o principal responsável pelas propriedades ópticas das nanopartículas plasmônicas. Em princípio, quando os elétrons livres em uma nanopartícula metálica são movidos pelo campo elétrico incidente, oscilando coletivamente a uma certa frequência, esta radiação é absorvida em regiões específicas do espectro eletromagnético. Tal comportamento define as propriedades de absorção e espalhamento de radiação das NPMs. Neste sentido, a cor característica das nanopartículas de metais nobres advém deste fenômeno de LSPR. Um claro exemplo disto é a forte coloração das soluções coloidais contendo nanopartículas metálicas, como as nanopartículas esféricas de ouro

que ao aumentar de tamanho, variam de vermelho-vinho ao violeta (Fig. 13), enquanto as de prata variam do amarelo ao marrom (PETRYAYEVA, 2011).

Figura 13 - Coloides contendo nanopartículas de ouro, com diferentes tamanhos, e seus espectros de absorção de luz.

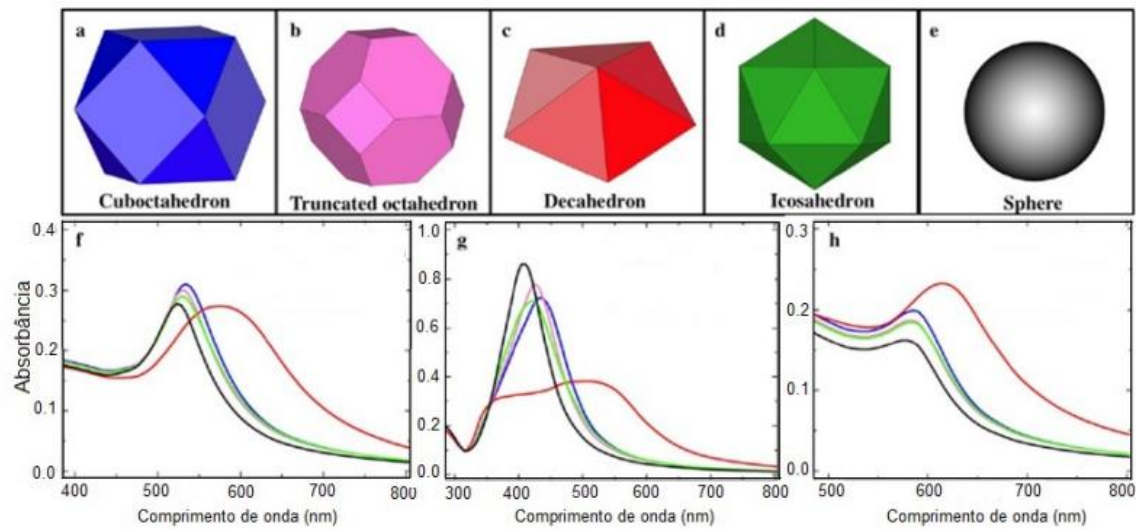


Fonte: JASWIR, 2018

Referente ao tópico de pesquisa abordado nesta dissertação, é importante mencionar que quando NPMs são iluminadas com radiação eletromagnética nas regiões próximas à LSPR, elas tendem a aquecer. Desta forma, um adequado controle sobre a posição espectral da LSPR em nanoflúidos plasmônicos é fundamental para o aumento na eficiência de coletores solares. A figura 14 mostra que a sintonização do LSPR pode ser alcançada por modificar o tamanho e forma dos nanocristais. Por exemplo, comparando o espectro de absorção de NPs esférica com formas de cuboctaedro, octaedro truncado, decaedro, icosaedro nota-se um deslocamento da frequência para o vermelho, apresentando maior evidência para a nanopartícula decaédrica (PILENI, 2011). Segundo Petryayeva (2011) o número de picos no espectro de extinção, referentes às LSPRs, é fortemente determinado pelo número de modos em que uma determinada

NP pode ser polarizada. Assim NPs anisotrópicas apresentam um maior desvio para o vermelho quando comparados com partículas esféricas.

Figura 14 - Morfologia de nanopartículas como: (a) cuboetaedro e (b) octaedro truncado; ou do tipo “Multiply twinned particles (MTP) como: (c) decaedro, (d) icosaedro e (e) esfera. Espectro de absorção para as nanopartículas de (f) ouro, (g) prata e (h) cobre, com morfologia cubo-octaedral truncada (rosa), decaedral (vermelho), icosaedral (verde) e esférica (preto). O tamanho das nanopartículas são de aproximadamente 5 nm para todas as configurações.



Fonte: REYNA, 2012.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados as simulações computacionais dos espectros de absorção das NPs plasmônicas, as quais foram utilizadas para projetar os tamanhos e as morfologias ideais para as aplicações em aproveitamento de energia solar. Além disso, são enumerados e discutidos os reagentes químicos, materiais e rotas de sínteses utilizados para a fabricação e caracterização de três morfologias de nanopartículas plasmônicas, sendo estas: (i) nanoesferas de ouro recobertas com casca de sílica (Au@SiO_2), (ii) nanobastões de ouro com casca de sílica (Au NRs@SiO_2) e (iii) nanocascas porosas de ouro com núcleo de sílica ($\text{SiO}_2\text{@Au}$). Por último, são detalhados os arranjos experimentais feitos em laboratório (usando um simulador solar) e em campo, para a análise da eficiência na destilação de etanol movido a energia solar, usando os diferentes tipos de nanopartículas plasmônicas.

3.1 SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS

Inicialmente, foram realizados simulações numéricas da resposta óptica de nanopartículas plasmônicas, a partir da teoria de Mie, variando a morfologia e tamanho das NPs. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando a ferramenta computacional desenvolvida por Juluri, alocada na plataforma virtual gratuita NANO-HUB (JULURI, 2016). Os espectros obtidos numericamente tiveram como objetivo prever qual seria a geometria ideal para as NPs plasmônicas apresentarem uma melhor absorção na região do espectro eletromagnético compatível com o espectro de radiação solar. As simulações foram essenciais para reduzir o gasto de materiais e reagentes na preparação dos nanoflúidos plasmônicos.

Para o cálculo dos espectros de absorção dos colóides contendo NPs plasmônicas, o programa computacional solicita além da faixa espectral onde será calculada a eficiência de absorção, a informação da morfologia das NPs, o número de camadas, os materiais e índices de refração de cada camada (dielétricos e metais), o tamanho de cada camada, bem como o índice de refração do meio hospedeiro (solvente). O programa também possui a opção de modelar o espectro de absorção de NPs polidispersas, isto é com uma distribuição Gaussiana (não uniforme) no tamanho das NPs. No entanto, em todos nossos estudos, a distribuição de tamanho das NPs plasmônicas foi considerada uniforme. A tabela 1 mostra os parâmetros usados para as simulações das diferentes morfologias e tamanhos das NPs plasmônicas.

Tabela 1- Parâmetros físicos usados na simulação computacional dos espectros de absorção dos coloides contendo NPs plasmônicas.

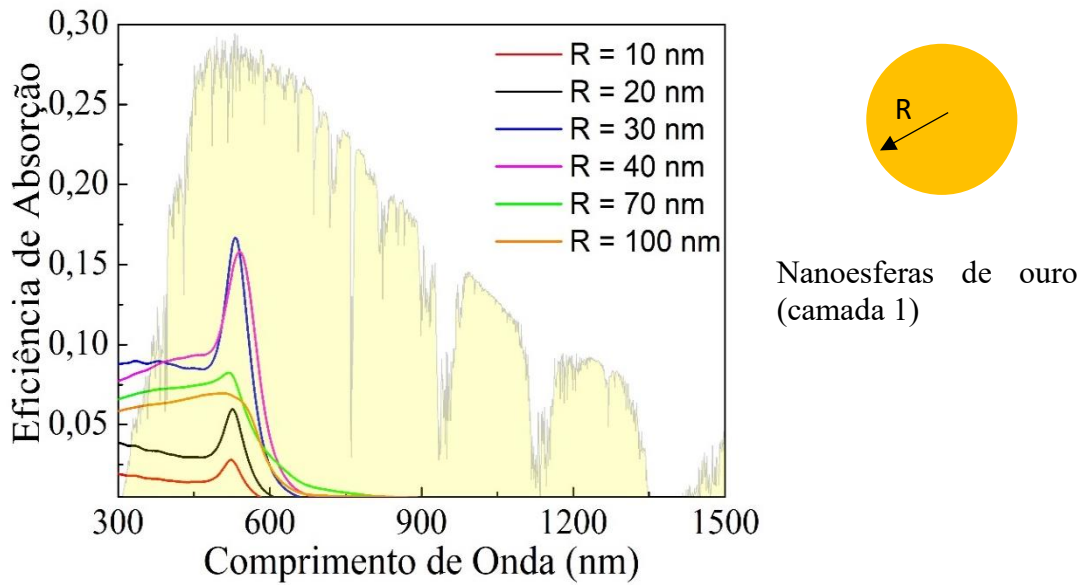
	Nanoesferas (Au@SiO ₂)	Nanobastões (Au NRs@SiO ₂)	Nanocascas (SiO ₂ @Au)
Faixa espectral	200 – 1500 nm		
Resolução (nm)	2	5	2
Nº de camadas	2	2	2
Raio total:	75	7,5 (eixo menor)	75
R (nm)			
Material da 1ª camada	Ouro	Ouro	Sílica
$\frac{\text{Raio total } (R)}{\text{Raio } 1^{\text{a}} \text{ camada } (R_1)}$	0,1- 0,5	1-4 (Razão de aspecto)	0,90- 0,99
Material da 2ª camada	Sílica	Sílica	Ouro
Índice de refração do solvente	1,33	1,33	1,33

Fonte: A autora.

A figura 15 mostra o espectro de eficiência de absorção, obtido numericamente, para os coloides contendo NPs esféricas de ouro, com diferentes tamanhos. Uma banda de absorção em torno de 525 nm é evidente para NPs com raios entre 10 e 100 nm, característica do fenômeno de LSPR em NPs de ouro. Pequenos deslocamentos no pico de ressonância são observados para comprimentos de onda maiores, em NPs com maior tamanho. É importante mencionar que embora o espectro de eficiência de extinção para NPs maiores seja fortemente mudado pelas contribuições de espalhamento de luz, nesta dissertação será apenas avaliado o espectro de eficiência de absorção das NPs plasmônicas, responsável pelo efeito de absorção de radiação solar.

Nos espectros, percebe-se que o pico na banda de absorção aumenta progressivamente com o incremento no tamanho das NPs, até atingir um raio de 30 nm. Tal pico de ressonância coincide com a região de maior intensidade do espectro de radiação solar (representada pela área sombreada em amarelo). Para NPs esféricas de ouro com raio maior a 30 nm, a banda de absorção torna-se menos intensa, além de apresentar um alargamento nas regiões mais próximas ao ultravioleta. Por tanto, a análise computacional indica que para aplicações em absorção de radiação solar, é desejável sintetizar NPs esféricas com raio entre 30 nm e 40 nm.

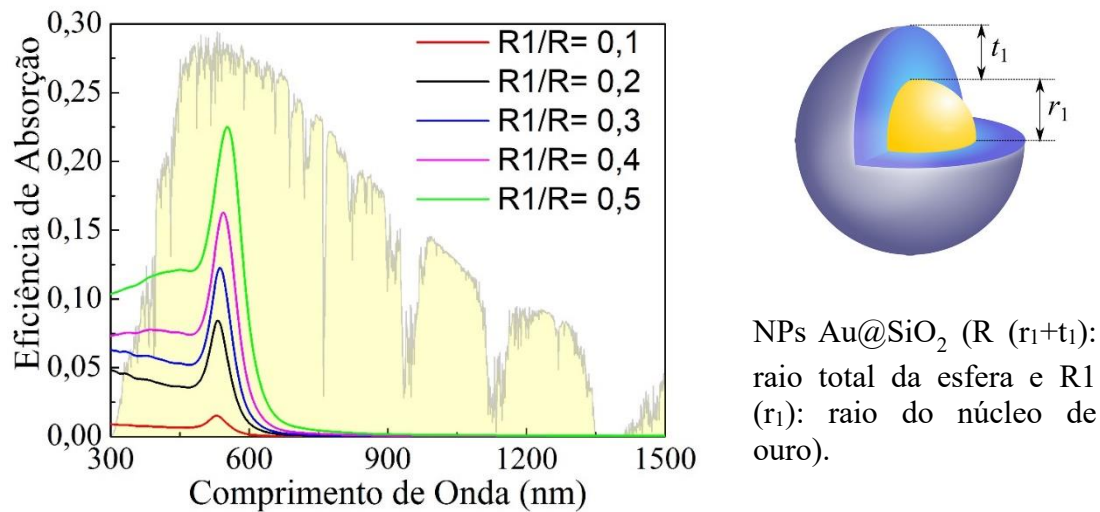
Figura 15 - Espectro de eficiência de absorção das nanoesferas de ouro com tamanhos diferentes. O espectro de irradiância solar (espectro em amarelo) aparece em unidades arbitrárias.



Fonte: A autora.

Com o intuito de preservar a morfologia e tamanho das NPs plasmônicas do aquecimento ao qual serão submetidos nas experiências de radiação solar, uma camada de sílica é usada como revestimento. Os espectros de eficiência de absorção da Figura 16 mostram que as nanoesferas com $R_1/R=0,1$ a $0,5$ apresentam uma banda de absorção que varia de 530 nm a 550 nm, com um aumento na intensidade da banda a medida que aumenta o volume de ouro na partícula, coincidindo com a região de maior intensidade do espectro de radiação solar.

Figura 16 - Espectro de eficiência de absorção das nanocascas Au @SiO₂ para diferentes proporções de ouro e sílica. O espectro de irradiância solar (espectro em amarelo) aparece em unidades arbitrárias.

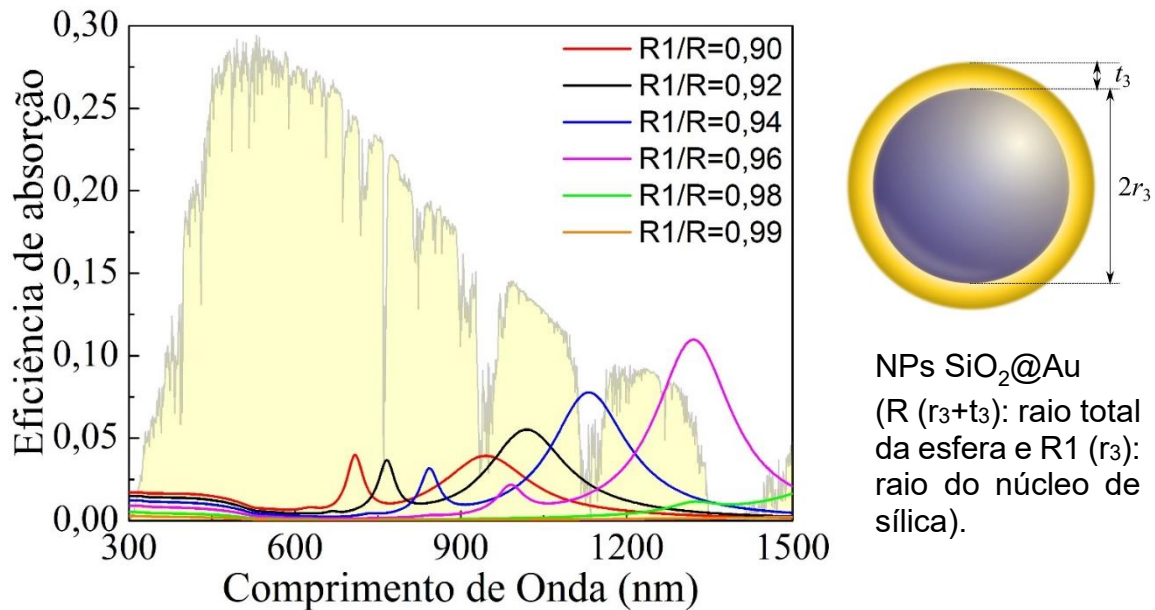


Fonte: A autora.

Uma outra morfologia de NPs plasmônicas estudada, foi o uso de nanocascas de ouro com núcleo de sílica. Isto é, uma condição inversa das camadas em relação ao caso anterior. Neste caso, o diâmetro total das nanocascas (núcleo dielétrico + revestimento de ouro) foi de 150 nm. Diversas condições também foram analisadas, desta vez variando a razão entre o raio total das nanocascas (R) e o raio do núcleo de sílica (R_1). Por exemplo para $R/R_1 = 0,90$, isso significa que 90% do volume da nanocasca é constituído pelo núcleo de sílica e 10% pela casca de ouro.

No espectro de eficiência de absorção (figura 17), as NPs com maior volume de ouro ($R_1/R=0,90$ e $R_1/R=0,92$) apresentam bandas de absorção em torno de 707 nm e 766 nm, característica do fenômeno ressonância LSPR do ouro, diminuindo a porcentagem do volume de ouro das NPs as bandas de ressonância são deslocadas para região do infravermelho, como é observado para as NPs com $R_1/R= 0,98$ e $0,99$ em que suas bandas de absorção se encontram em comprimentos de ondas acima de 1300 nm.

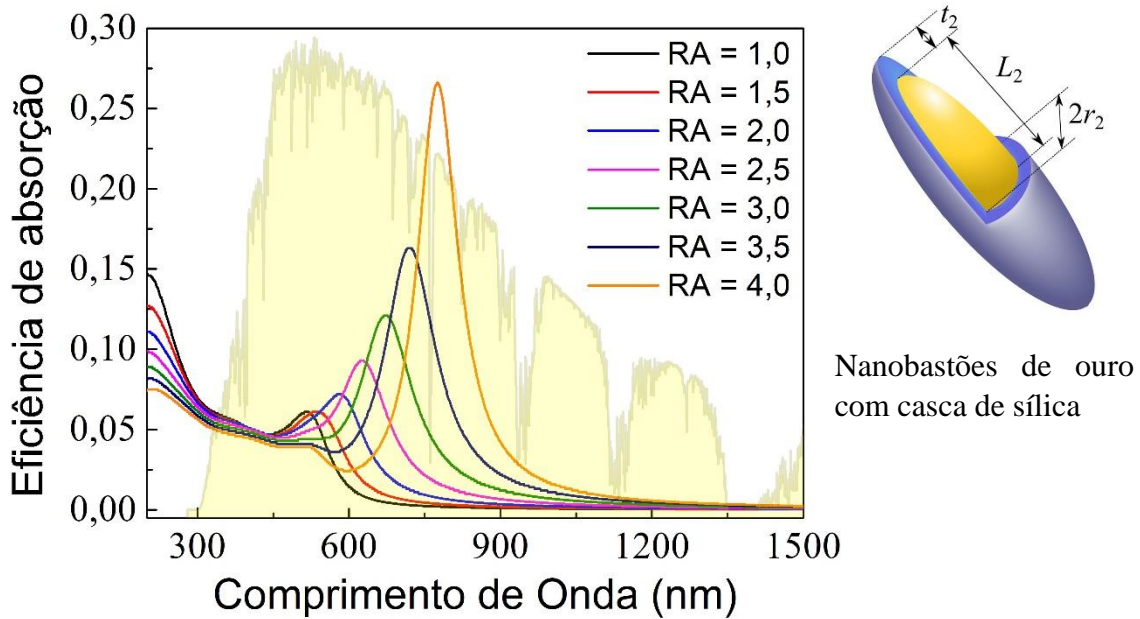
Figura 17 - Espectro de eficiência de absorção das nanocascas SiO₂@Au para diferentes proporções de ouro e sílica. O espectro de irradiância solar (espectro em amarelo) aparece em unidades arbitrárias.



Fonte A autora.

O mesmo estudo numérico foi realizado para NP_s plasmônicas anisotrópicas, com morfologia de bastão. O espectro de eficiência de absorção para diferentes razões de espectro (razão entre o eixo maior e o eixo menor), mostra duas bandas de absorção, diferente das nanoesferas de ouro (NP_s isotrópicas) onde é possível visualizar apenas um pico de ressonância. As bandas são localizadas em torno de 420 nm, relacionada a ressonância da banda transversal (eixo curto), e a segunda banda (longitudinal) em regiões que se deslocam para o infravermelho a medida que a razão de aspecto aumenta. Nanobastões de ouro com razões de aspecto entre 1,5 e 4,0 exibem um pico de ressonância longitudinal de LSP que pode variar entre 530 nm e 780 nm, permitindo analisar a absorção em diferentes regiões de radiação solar.

Figura 18 - Espectro de absorção de nanobastões com diferentes razões de aspecto.



Fonte: A autora.

A motivação por trás de estudar diversos tipos de morfologias e tamanhos de NPs plasmônicas consiste na possibilidade de comparar a eficiência de absorção em diferentes regiões espectrais da radiação solar. O estudo será benéfico para entender as melhores condições que devem ser implementadas nos nanomateriais usados para aplicações em coletores, destiladores e células solares.

3.2 SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS

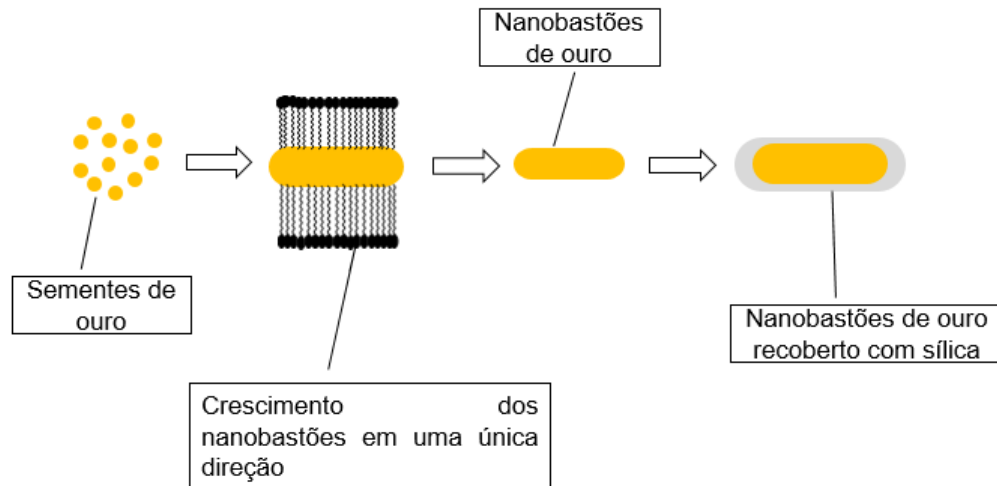
3.2.1 Reagentes Químicos

Os reagentes utilizados para a preparação dos coloides plasmônicos constituídos por NPs de ouro, com diferentes tamanhos e morfologias, são: ácido cloroáurico (HAuCl_4) (99,9%), borohidreto de sódio (NaHBr) (99%), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) e Metanol (CH_3OH) (99,9%) foram obtidos das Sigma, *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) (99%) da Fluka, *(3-Aminopropyl) triethoxysilane* (APTES) (99%) obtido da Aldrich, polivinilpirrolidona (PVP) (PM:55000), hidróxido de sódio (NaOH) (97%) adquirido na Fmaia, hidróxido de amônia (NH_4OH) (28%), Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (98%) da Dinâmica, Etanol (95%) obtido na Moderna, Nitrato de Prata AgNO_3 (99,5%). Foi usado também água miliQ e água régia utilizada para lavar as vidrarias utilizadas nas sínteses.

3.2.2 Nanobastões de ouro recobertos com casca de sílica (Au NRs@SiO₂)

Os nanobastões de ouro foram sintetizados pelo método proposto por Lin (2015) com algumas modificações. A fabricação de nanobastões consiste em primeiro sintetizar pequenas sementes de ouro, altamente reativas, que posteriormente sofrerão um crescimento assimétrico, em apenas uma direção favorecida pela interação com o agente surfactante. A figura 19 ilustra os passos que serão seguidos na síntese dos nanobastões de ouro recobertos por cascas de sílica.

Figura 19 - Passo a passo da síntese dos nanobastões de ouro com casca de sílica.



Fonte: A autora.

3.2.2.1 Preparação das sementes de ouro

Nesta rota de síntese, primeiro foram fabricadas sementes de ouro por meio da mistura de: 1 mL de H_{Au}Cl₄ (0,5 mM), 1 mL de CTAB (0,2 M) e 0,12 mL de uma solução gelada (6° C) de NaBH₄ (10 mM). É importante mencionar que a solução de NaBH₄ precisa ser preparada no mesmo instante da mistura, devido a reagir violentamente com a água da atmosfera (agente higroscópico). A mistura foi mantida sob agitação contínua durante 2 minutos, após do qual apresentou uma coloração marrom-amarelada. Nesta etapa, sabe-se que as sementes de ouro possuem um tamanho entre 2 nm a 4 nm, e são altamente reativas. A solução com as sementes pode ser utilizada para o crescimento dos nanobastões de ouro em tempos não maiores que 2 horas, para evitar o seu crescimento.

3.2.2.2 Crescimento dos Nanobastões de ouro

A solução de crescimento foi obtida por misturar 1,3 mL de solução aquosa de HAuCl_4 (23 mM) com 17,25 mL de CTAB (0,2 M), 0,037 mL (para os nanobastões de menor razão de aspecto) de AgNO_3 (4 mM) e 431 μL de ácido ascórbico (0,08M). Todos os reagentes foram adicionados sob agitação leve (suficiente para misturar todas as soluções). Nessa etapa, o ácido ascórbico age como agente redutor fraco e altera a cor da solução de amarelo intenso (por causa do HAuCl_4) para transparente. Por fim, foi adicionado 310 μL da solução de semente, utilizados como catalisador para o crescimento dos nanobastões. A solução foi deixada por toda a noite a uma temperatura entre 27-30 °C. Durante esse período, a cor da solução se alterou gradualmente entre os primeiros 15-20 min, até se estabilizar em tom arroxeadado. Após as 12 horas, a solução contendo os nanobastões de ouro foram lavados e centrifugados três vezes usando tempos de 15 minutos a 10000 rpm. O volume final foi disperso em água deionizada sendo reduzido a um volume final de 10 mL.

Nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto foram obtidos por variar o volume de AgNO_3 na solução de crescimento para valores de 0,37 mL, 0,75 mL e 1,12 mL. Embora não se tenha um conhecimento totalmente claro sobre o papel do AgNO_3 na solução de crescimento, conhece-se empiricamente que os íons metálicos de Ag auxiliam no crescimento controlado dos nanobastões de ouro. Desta forma, um maior volume de AgNO_3 resulta em nanobastões com maior razão de aspecto.

3.2.2.3 Recobrimento dos nanobastões de ouro com casca de sílica

O recobrimento com casca de sílica iniciou-se com a centrifugação dos nanobastões de ouro por 15 minutos a 10000 rpm, para retirar o excesso do surfactante (CTAB). Após centrifugação, adicionou-se a 1 mL do coloide contendo os nanobastões de ouro, 10 μL de NaOH (0,1M) e 30 μL de TEOS (a 20% de etanol). Para obter um recobrimento uniforme, o TEOS foi adicionado em três porções de 10 μL cada, com intervalos de 30 minutos. Após a adição total de TEOS, a solução foi deixada em agitação por 48 horas. Os coloides foram lavados e centrifugados (15 minutos, 10000 RPM) 3 vezes em metanol, e finalmente em água deionizada.

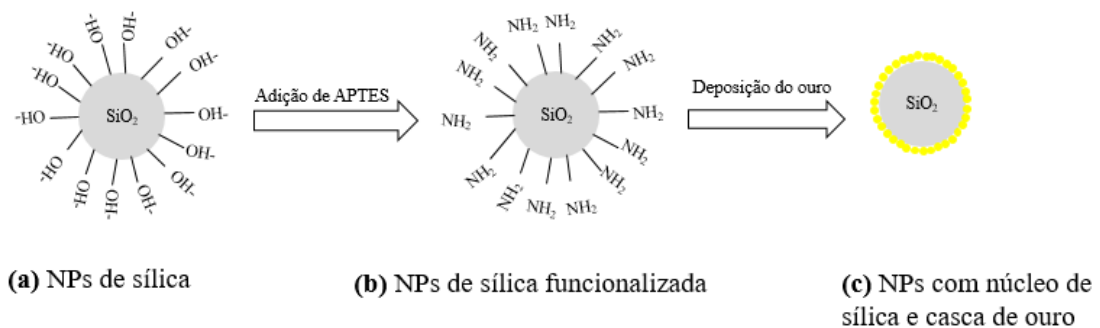
3.2.3 Nanoesferas de ouro recobertas com casca de sílica (Au@SiO_2)

As nanoesferas de ouro recobertas com sílica seguem a mesma rota de síntese dos nanobastões de ouro, descritas na seção 3.2.3. A única diferença foi a utilização de um volume

0,19 mL de AgNO_3 , na solução de crescimento, o qual corresponde a um valor muito menor do que foi usado para a fabricação dos nanobastões com menor razão de aspecto.

3.2.4 Nanocascas de ouro com núcleo de sílica ($\text{SiO}_2@Au$)

As nanocascas de ouro foram sintetizadas com base no método proposto por Park e Jang (2018), no qual as nanoesferas de ouro que revestem o núcleo dielétrico foram diretamente reduzidas na superfície das NPs de SiO_2 , como mostra a Figura 20. Esta metodologia causou uma redução significativa no tempo de síntese das nanocascas de ouro, as quais comumente levam em torno de 2 a 4 dias. A sequência das etapas da síntese é descrita a seguir (Figura 20 - Nanocascas de ouro sintetizada).



Fonte: PARK et al, 2018.

3.2.4.1 Preparação das nanopartículas de sílica

A síntese das nanopartículas de SiO_2 foi realizada com base no método proposto por Stöber (SILVA, 2015). Uma solução contendo a mistura de 20,7 mL de etanol, 1,5 mL de TEOS (6,72 mmol), 0,80 mL de água deionizada e 1 mL de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ foi colocada sob forte agitação magnética (600 RPM) durante 12 horas, a uma temperatura ambiente. Após disso, a solução foi centrifugada durante 10 minutos a 10000 RPM, o sobrenadante foi descartado e o precipitado suspenso novamente em etanol. Esse processo de lavagem foi repetido duas vezes com etanol e duas vezes com água deionizada. No final, as NPs de SiO_2 foram dispersas em 5,25 mL de água deionizada, resultando em uma concentração de 50 mg/mL.

3.2.4.2 Funcionalização das nanopartículas de sílica

Após a obtenção das nanopartículas de sílica, descrita no item anterior, foi realizado a funcionalização das nanopartículas de SiO_2 com APTES, para que então seja possível realizar a deposição de ouro na superfície das NPs de SiO_2 . A funcionalização ocorreu da seguinte forma: em um bequer de 50 mL foi adicionado uma alíquota de 2 mL de NPs de SiO_2 (50

mg/mL), 4 mL de água deionizada e 12 mL de etanol. A mistura foi aquecida até atingir uma temperatura de 70 °C. Logo, no mesmo recipiente foi adicionado 50 µL de APTES para realizar a funcionalização das nanopartículas de SiO₂. A nova mistura foi mantida sob agitação magnética moderada (400 RPM) e a uma temperatura constante de 70 °C, durante 2 horas. Decorrido o tempo, as NPs funcionalizadas foram lavadas e centrifugadas 3 vezes com água, sob as mesmas condições da etapa anterior. A solução final foi diluída para um volume de 10 mL, correspondente a um coloide contendo NPs de sílica funcionalizada a uma concentração de 5 mg/mL.

3.2.4.3 Deposição da nanocasca de ouro sobre as nanopartículas de sílica

Nesta etapa será descrita a rota de síntese para a redução direta das esferas de ouro na superfície dos núcleos de sílica funcionalizada. Em um béquer de 50 mL, sob agitação forte, foi adicionado 70 µL de NPs de sílica funcionalizada (2,5 mg/mL), 5,25 mL de H₂AuCl₄ (10 mM) e 28 mL de água deionizada. À mistura foi adicionada, gota a gota, 60 µL de NaBH₄ (20 mM), e mantida sob agitação durante 60 segundos. A solução apresentou rapidamente uma cor marrom amarelada, indicando a redução direta de pequenos núcleos de ouro na superfície da NP de SiO₂. Decorrido o tempo, foi adicionado 3,5 mL de PVP (30mg/mL), 350 µL de NaOH (1 M) e 1,4 mL de ácido ascórbico (0,1M). A mistura foi mantida sob agitação forte por 1 hora e 30 minutos, após o qual a solução mostrou uma cor violeta azulado. Subsequentemente, as nanopartículas em solução foram lavadas e centrifugadas (20 min, 10000 RPM) 3 vezes com água deionizada. A solução final, contendo as nanocascas de ouro com núcleo de sílica, foi dispersada em 7 mL de água.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

Afim de identificar as propriedades ópticas, morfológicas, composicionais e estruturais dos coloides contendo as diversas morfologias e tamanhos das NPs plasmônicas, foram realizadas uma série de estudos baseados nas técnicas de espectroscopia de absorção UV-vis e Infravermelho, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e potencial zeta. Uma breve descrição das técnicas e processos de preparação das amostras para caracterizações é descrito a seguir.

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para caracterização da morfologia e tamanho das NPs plasmônicas foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As imagens MET foram obtidas no

microscópico eletrônico de transmissão da marca FEI, modelo Tecnai Spirit Biotwin G2, localizado no Instituto Aggeu Magalhães/ FIOCRUZ Pernambuco. Para análise das NPs descrita nas seções 3.2.2, 3.2.3 e 3.2.4, foi necessário diluir as amostras em 10 vezes. Assim, foi pego uma alíquota de 100 μ L das amostras e adicionado 1 mL de água deionizada. Após isso, as amostras foram depositadas, usando uma micropipeta, em uma grade de microscopia da marca *SPI supplies*, específica para o MET. A grade é feita de cobre, possuindo um lado brilhoso e outro opaco que contém uma membrana fina de carbono, que auxilia na condutividade das amostras. Os coloides foram depositados (sempre) na face opaca da grade, em um volume corresponde a aproximadamente 20 μ l. Após disso, as amostras depositadas foram deixadas em um dessecador a vácuo, de um dia para outro para que o solvente evaporasse por completo.

A análise de MET foi relevante para obter informações sobre a geometria e tamanho das NPs plasmônicas que apresentam duas camadas (cascas), uma vez que elementos com densidade eletrônica diferente apresentam tonalidade diferentes nas imagens obtidas no MET. Assim foi possível comprovar a efetividade das sínteses, bem como o grau de uniformidade das NPs a partir dos histogramas gerados pelas imagens MET.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi realizada para a comprovação que após os experimentos com radiação solar, as NPs não sofreram destruição e são aptas para ser utilizadas novamente. As imagens MEV das amostras foram obtidas na Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho com o microscópio eletrônico de varredura, modelo TESCAN VEGA3, correspondente a um sistema de emissão termiônica de tungstênio, adequado para operações em alto e baixo vácuo. Para o nosso estudo, as imagens MEV são limitadas à resolução do equipamento, bem como a identificação de nanoestruturas com mais de uma camada. No entanto, desde que as cascas em todas as amostras apresentam dimensões maiores a 100 nm, foi possível identificar, com as imagens MEV, se a superfície externa das NPs tinham sofrido modificação devido a exposição à radiação solar. Isto é, uma preservação na casca externa leva a assumir a integridade da NP como um todo.

O MEV da UACSA-UFRPE é integrado à técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), o qual permite além de analisar a morfologia das NPs, fazer um estudo composicional dos diversos materiais em escala micro e nanométrica. Na preparação das

amostras para as imagens MEV e o EDS, os coloides também foram diluídas 10 vezes em água e posteriormente pingadas em substratos de silício. Os quais foram deixados secar em um sistema a vácuo por 24 horas. O substrato de silício foi aderido a um stub de alumínio usando fita de carbono para auxiliar na condutividade das amostras.

3.3.3 Espectroscopia de UV-Visível-Infravermelho

Os espectros de extinção das amostras foram obtidos utilizando o espectrofotômetro de duplo feixe EV-ESPECDF-BI, da marca Even, instalado no laboratório de Química da UACSA-UFRPE. O equipamento trabalha em comprimentos de onda entre 200 nm e 1100 nm. Vale ressaltar que o equipamento realiza uma medida de transmitância, a qual é convertida (automaticamente) em absorbância em função do comprimento de onda da luz incidente. Conseqüentemente, os processos que geram uma perda de intensidade em transmitância, tal como a absorção e o espalhamento, não podem ser distinguidos nesta medida, a menos que seja introduzido uma esfera integradora a qual permite separar as contribuições de espalhamento da transmitância.

Para as análises, as amostras foram diluídas 5 vezes em água deionizada (200 μ L do coloide em 1 mL de água), de forma a evitar a saturação dos espectros, e colocadas em uma cubeta de quartzo com espessura de 1 cm.

3.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho foi uma caracterização fundamental para corroborar a correta adesão das moléculas surfactantes ou funcionalizadoras na superfície das nanopartículas metálicas de forma a produzir estruturas tipo nanocascas. O fundamento por trás da técnica é a identificação de picos de absorção na região de infravermelho, associados a transições entre o nível fundamental de energia e diversos níveis vibracionais de moléculas específicas. Para isto, foram realizadas medidas de FTIR para os nanobastões de ouro e as nanopartículas de sílica funcionalizada, que compõem as nanocascas porosas de ouro, de forma a comprovar a presença do surfactante CTAB, bem como do APTES, responsáveis por fazer as ligações com a segunda camada das respectivas NPs. A análise das amostras foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho IR-Tracer-100 da Shimadzu, localizado no departamento de Física da UFPE. Os espectros foram obtidos na região espectral entre 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

A preparação das amostras consistiu dos seguintes passos: Inicialmente, os coloides foram centrifugados uma única vez (10000 rpm por 15 minutos) e ressuspensos em água ultrapura, com o intuito de remover o excesso do elemento surfactante e/ou estabilizante. No passo seguinte, 100 uL do coloide foram depositados em um pó de KBr previamente macerado. Em seguida, a mistura foi colocada para secagem na estufa por um tempo de 30 minutos a uma temperatura de 60°C. Após isso, foi realizada uma nova maceração e sequencialmente a amostra foi prensada, a uma pressão de 2 toneladas. Para correção de ruídos instrumentais, foi obtido também um espectro da pastilha de referência (contendo apenas KBr) e subtraído de todas as medidas das amostras.

3.3.5 Difração de Raios X

Para uma análise estrutural e composicional das amostras sintetizadas, foi realizado um estudo de difração de Raios X, usando um difratômetro D8 ADVANCE da Bruker, localizado no laboratório de Caracterizações de Materiais da UACSA/UFRPE. O difratômetro é equipado com uma fonte de cobre ($\text{Cu } \alpha_1$), a qual permite identificar as fases cristalinas dos materiais que compõem os coloides plasmônicos.

Desde que o sistema estava preparado para análise de amostras sólidas, os coloides contendo as NPs plasmônicas, na sua maior concentração, foram depositados em um substrato de silício (cristalino) formando um filme fino. As dimensões do substrato foram de no máximo 0,5 cm de comprimento e 0,5 cm de largura, com uma espessura de 1 mm. A varredura do espectro foi realizada entre os ângulos 2θ de 10 a 90°, com o passo de 0,02°, e tempos de aquisição de 3 segundos/a cada passo. Como o feixe de raios X atingiu além do material depositado, parte do substrato, foi obtido o padrão de difratometria do substrato puro, e o seu espectro foi subtraído do espectros das amostras.

3.3.6 Potencial Zeta

Por fim para analisar a estabilidade das amostras foram realizadas medidas de potencial zeta para as nanopartículas de sílica pura, sílica funcionalizada e para as nanocascas ($\text{SiO}_2@Au$), as mesmas medidas também foram realizadas para as NPs como morfologias de bastões e nanoesferas. Todas as medidas foram realizadas utilizando o equipamento Nanobrook 90PlusZeta da Brookhaven Instruments, localizado no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

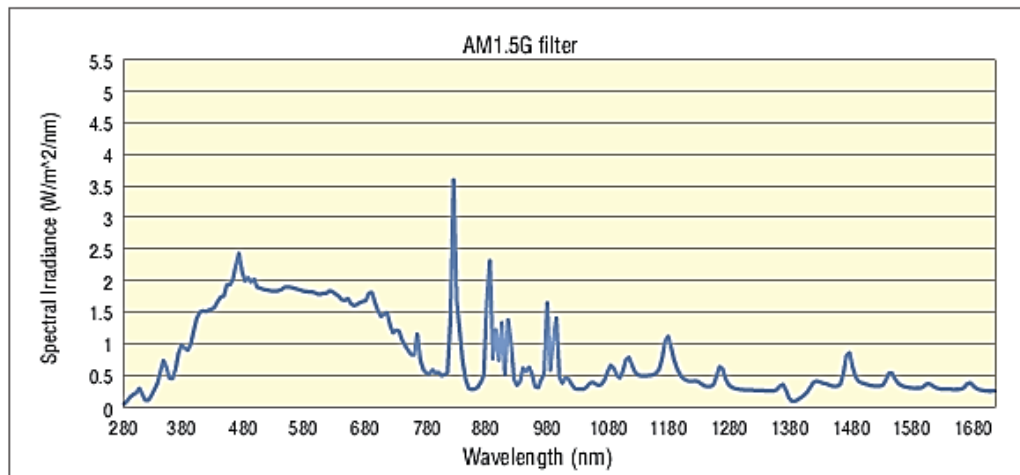
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO SOLAR

Com o intuito de abordar o foco de aplicação desta dissertação, foram montados dois sistemas experimentais (em laboratório e em campo) que permitam medir a eficiência de diferentes morfologias e tamanhos de NPs plasmônicas no processo de destilação solar de bioetanol. Entretanto, antes da realização do teste de destilação do bioetanol extraído do caldo da cana de açúcar, foram realizados testes de absorção solar com todas as NPs plasmônicas, suspensas em uma mistura de água e etanol (1:1), para conhecer quais NPs apresentam melhor desempenho e eficiência para aplicação no processo de destilação. Para isto, todas as amostras foram preparadas para apresentar uma fração volumétrica de 10^{-4} , correspondente à razão entre o volume ocupado pelas NPs e o volume total do coloide. Nos testes realizados, foi monitorado a temperatura que cada nanofluído atingiu quando exposto a radiação solar, além da pressão de vapor gerado e perda de massa em função do tempo de exposição.

3.4.1 Experimento de destilação em laboratório: utilizando um simulador solar

Para garantir a comparação correta da eficiência das diferentes morfologias e tamanhos das NPs plasmônicas, em experimentos de absorção solar, primeiro decidiu-se realizar testes utilizando um simulador solar, mantendo as mesmas condições de potência de radiação e temperatura externa (meio ambiente). Para isto, utilizou-se como fonte de um simulador solar da marca Oriel® e modelo LCS-100TM, localizado no Instituto de Inovação Tecnológica da UPE. O simulador dispõe de uma lâmpada de xenônio, que emite uma potência de 1 W. A figura 21 mostra o seu espectro de irradiância que abrange uma região espectral entre 280 nm e 1680 nm, apresentando uma maior intensidade na região de 380 a 680 nm.

Figura 21 - Espectro de emissão do simulador solar usado nos experimentos, (AM1.5G filter é um filtro de massa de ar projetado para simuladores solares).



Fonte: PHOTONICS MEDIA

Inicialmente, foram realizados testes das três morfologias das NPs plasmônicas: nanopartículas esféricas de ouro recobertas com casca de sílica (Au@SiO_2), nanobastões de ouro recobertos com casca de sílica (Au NRs@SiO_2), e nanocascas porosas de ouro ($\text{SiO}_2@\text{Au}$), suspensas em uma mistura de etanol e água (1:1). Desde que os Au NRs@SiO_2 foram sintetizados com três razões de aspecto diferentes, 6 amostras foram analisadas, considerando a amostra de referência contendo apenas a mistura de água e etanol (sem NPs). Para comparação, os coloides foram analisados nas mesmas concentrações de NPs, correspondente a $0,0012 \pm 0,0001$ g/mL. Todas as amostras foram irradiadas por um tempo de 40 minutos, sendo os dados coletados em intervalos de 10 segundos, mantendo uma temperatura externa constante de 22°C .

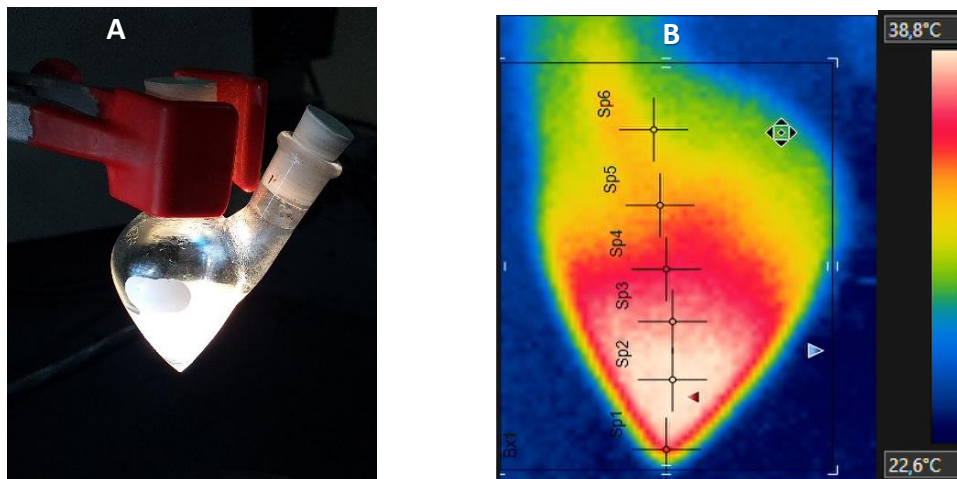
Para a análise do aumento na temperatura do líquido, bem como do vapor gerado, foi utilizado uma câmera térmica FLIR E4 de 621 pixels. A câmera permite monitorar a temperatura de vários pontos específicos (definidos pelo usuário), além de fornecer a temperatura máxima e mínima de toda a amostra. Dessa forma, foram selecionados seis pontos ao longo da amostra, no qual será monitorado as variações de temperatura durante o teste. A posição de cada ponto, mostrado na figura 22, corresponde a diferentes regiões de interesse, e é descrito a seguir:

- O ponto SP1 representa a interface entre a superfície final da vidraria e o nanofluidos plasmônico;

- O ponto SP2 corresponde à região central de radiação solar no nanofluidos plasmônico;
- O ponto SP3 corresponde à interface líquido/vapor, porém ainda na região preenchida pelo nanofluidos plasmônico;
- O ponto SP4 corresponde à região na qual inicia-se a geração de vapor;
- Os pontos SP5 e SP6 correspondem a regiões de armazenamento de vapor em duas posições verticais distintas

Os seis pontos descritos acima, foram mantidos constantes para todas as experiências com radiação solar, coletando assim a temperatura do líquido e do vapor em pontos diferentes. Além disso, o programa fornece informação da temperatura máxima e mínima da imagem coletada pela câmera, identificado pelos triângulos vermelho e azul na figura 22 (b), respectivamente.

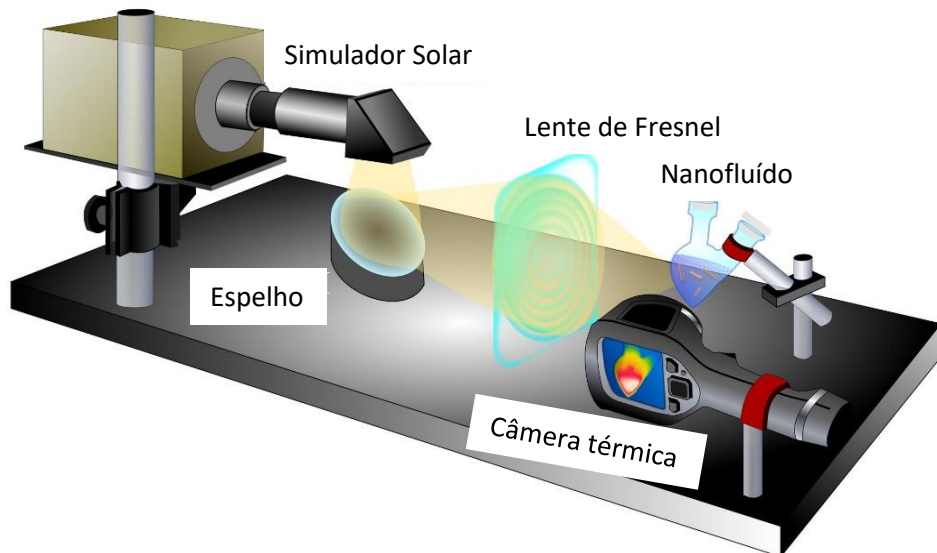
Figura 22 - Imagem (A) real e (B) térmica do balão utilizado para armazenar os nanofluidos plasmônicos nas experiências de absorção solar.



Fonte: A autora.

A figura 23 representa o arranjo experimental montado para monitorar as variações de temperatura nos fluidos plasmônicos. A luz do simulador é direcionada através de um espelho côncavo a uma lente de Fresnel, com dimensões de 30 x 30 cm, que concentra a luz focalizando em uma pequena área, onde será posicionada a amostra. A distância focal da lente é de 17 cm, e o tamanho do feixe gerado no foco é de aproximadamente 1 cm. A temperatura do nanofluido é capturada com a câmera térmica, na direção perpendicular à radiação solar, e suas informações foram gravadas em um computador, através do programa próprio da câmera.

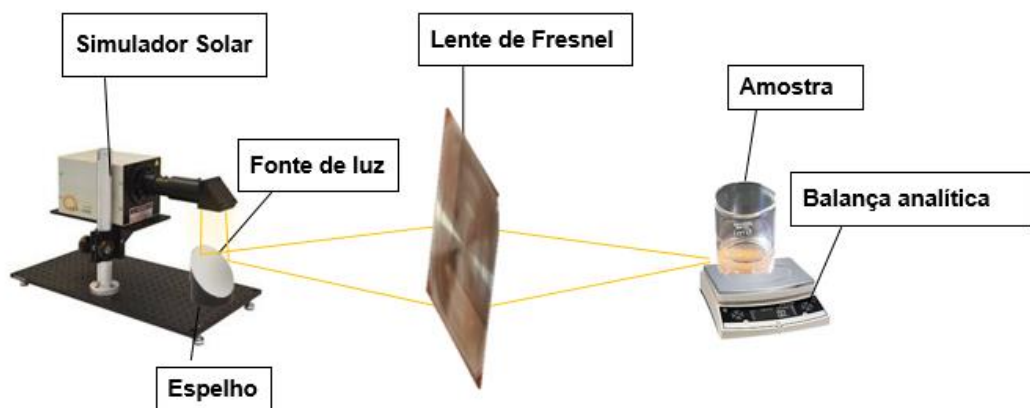
Figura 23 - Arranjo experimental realizado usando um simulador solar.



Fonte: A autora.

Uma forma de medir a dinâmica de transferência dos estados líquido a vapor, durante o processo de destilação, pode ser feito a partir do monitoramento da perda de massa do líquido em função do tempo de exposição. Neste caso, os nanofluidos plasmônicos foram colocados em um béquer, o qual foi mantido dentro de uma balança analítica de precisão. A figura 24 mostra uma representação do arranjo experimental utilizado para as medidas.

Figura 24 - Experimento de perda de massa



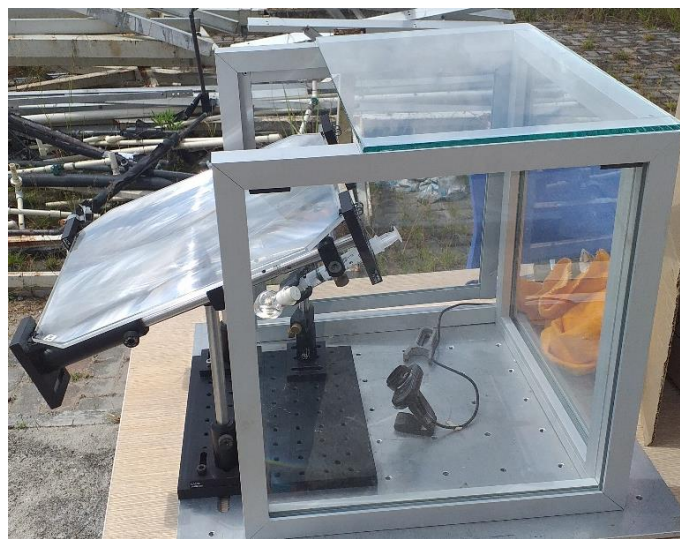
Fonte: A autora.

Em ambos os experimentos de medida de variação de temperatura e perda de massa, além dos testes no simulador solar com água e etanol, as NPs plasmônicas foram suspensas em um caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho), fornecido por usina localizada no município do Cabo de Santo Agostinho -PE. Como uma breve descrição, sabemos que o caldo de cana-de-açúcar foi primeiramente tratado para retirada de impurezas, e após fermentado na presença de leveduras. Quando fermentado, é realizada uma centrifugação para retirar os microrganismos (leveduras) e assim obter o que é chamado de vinho, que é então levado para destilação do bioetanol.

3.4.2 Experimento de absorção e destilação solar em campo

Após os testes no simulador solar, no qual foi possível a correta comparação da eficiência dos nanofluidos plasmônicos por manter as condições de temperatura externa e radiação constante, realizou-se experimentos em campo com as diferentes morfologias e tamanhos das NPs plasmônicas. Para isto, foi montado um sistema portátil de concentração solar, como mostrado na figura 25. O sistema composto pela mesma lente de Fresnel usada no experimento em laboratório, visa recriar as mesmas condições, porém usado o sol como fonte direta de radiação solar. Para medir as variações de temperatura do líquido e do vapor, bem como a pressão de vapor gerado durante o aquecimento, são utilizados termômetros digitais (além da câmara térmica) e uma seringa calibrada por um manômetro de precisão, respectivamente. Para diminuir a influência do vento nas medições, o sistema de focalização de radiação solar foi inserido em uma cobertura de vidro, como mostra a imagem inferior da Figura 25.

Figura 25 - Sistema de concentração de radiação solar utilizado para os experimentos de destilação solar realizados em campo.

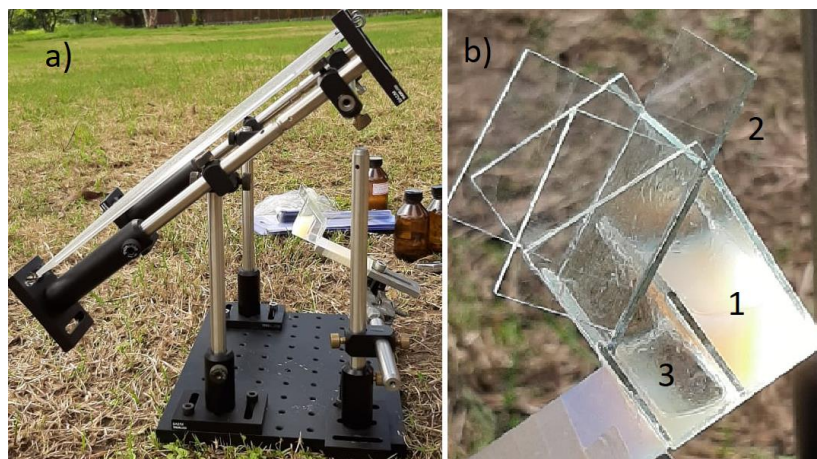


Fonte: A autora.

Os experimentos com radiação solar em campo foram desenvolvidos entre os dias 02 e 05 de novembro de 2020, nas instalações externas do Instituto de Inovação Tecnológica da UPE. Nos dias mencionados, foi escolhido um horário, entre às 11 hrs e 15 hrs, em que a temperatura e intensidade da radiação encontrava-se mais elevada (Intensidade máxima de $5\text{W}/\text{cm}^2$ e com menor presença de nuvens, causadoras de oscilações na intensidade de radiação recebida. Os experimentos tiveram uma duração de cinco minutos, para cada amostra, e a temperatura externa se manteve em $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como experimento final, foi realizado um processo de destilação solar completo, onde obtém-se como resultado etanol puro produto do aquecimento do fluido com NPs plasmônicas. Tal procedimento foi alcançado por usar o sistema de destilação mostrado na figura 26 (a). Neste caso, a vidraria de armazenamento do nanofluido plasmônico da figura 3.11, foi trocado por um reservatório retangular (figura 26 (b)), localizada no foco da lente de Fresnel. O reservatório, fabricado especificamente para essa dissertação, possui a seguinte função: na posição 1, coloca-se o líquido que será destilado, neste caso, uma mistura do caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho) e as NPs plasmônicas com as diferentes morfologias e tamanhos. Ao ocorrer a vaporização do etanol através da absorção de radiação solar, o vapor entrará em contato com a tampa, elemento 2, que encontra-se a uma temperatura menor e suficiente para ocorrer a condensação do vapor de etanol. Como a tampa encontra-se inclinada, as gotas de etanol líquido são direcionadas para a posição 3, onde serão coletadas. Ao final, é possível coletar o etanol destilado para logo ser analisado.

Figura 26 - (a) Sistema utilizado para o experimento de destilação solar usando nanofluidos plasmônicos. (b) Reservatório para armazenar o líquido a ser destilado e o produto final.



Fonte: A Autora

É importante mencionar uma diferença crucial do sistema de destilação solar usada nesta dissertação, em relação aos destiladores solares tipicamente conhecidos. Os sistemas descritos nas figuras 21 a 26, foram fabricados de um material transparente (vidro), diferente dos destiladores solares comerciais que comumente são fabricados com um revestimento opaco para a absorção de radiação solar. O material transparente foi escolhido propositalmente para demonstrar a total eficiência das NPs plasmônicas na absorção direta de radiação solar, e ao mesmo tempo, para poder visualizar as diferenças produzidas pelos diferentes tamanhos e morfologias das NPs. No entanto, uma versão para ser aplicável na indústria pode conter a contribuição de ambos tipos de absorção de radiação solar, isto é, um sistema coletor com

revestimento opaco, somado ao uso de nanopartículas plasmônicas de forma a otimizar o tempo e a energia utilizados para o processo de destilação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

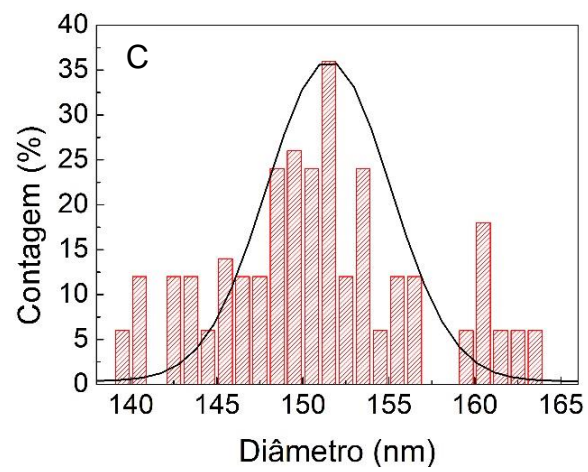
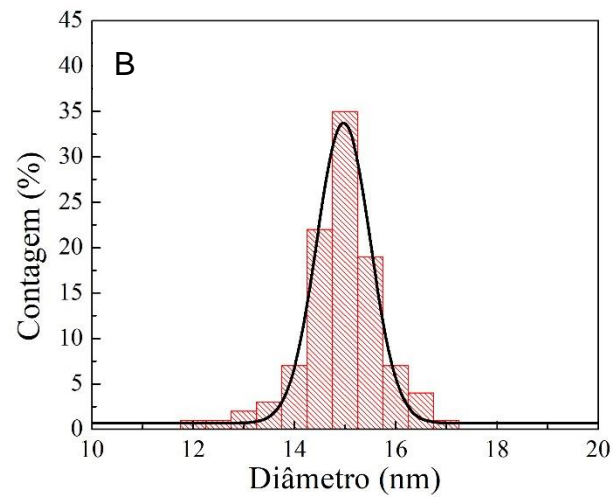
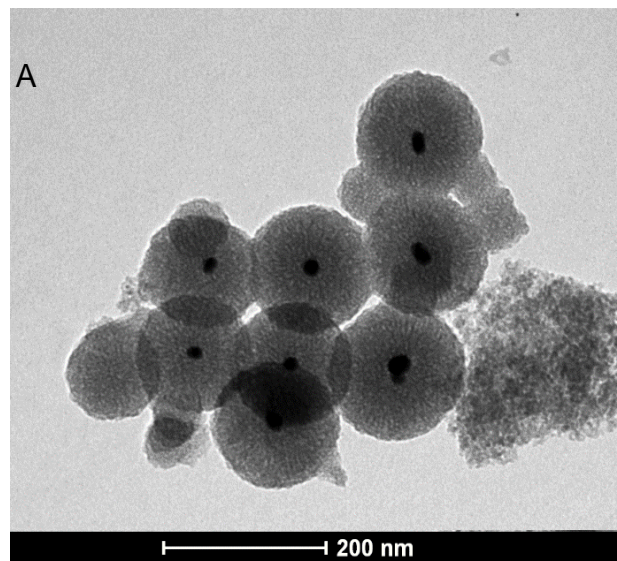
4.1 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICA, COMPOSICIONAL E ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS

4.1.1 Análise morfológica e dimensional das NPs Plasmônicas

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) apresentadas a seguir foram utilizadas para comprovar a morfologia das nanoesferas de ouro com casca de sílica (Au@SiO_2), nanocascas de ouro como núcleo de sílica ($\text{SiO}_2\text{@Au}$) e nanobastões de ouro em razões de aspectos variados com casca de sílica. A distribuição de tamanho das nanopartículas foram obtidas utilizando o software ImageJ, a partir da análise de 50 partículas para cada amostra.

Na figura 27 mostra-se as imagens MET correspondente as NPs de Au@SiO_2 . Na imagem, as partículas com maior densidade (partículas em preto) correspondem as NPs de ouro, apresentando uma morfologia esférica e diâmetro de ~ 20 nm. As partículas com menor densidade (partículas em cinza) representam o recobrimento com casca de sílica. A diferença no contraste das imagens MET permitem analisar adequadamente as morfologia e tamanhos de NPs com estruturas núcleo-casca ou multicascas. Após o recobrimento, as NPS de Au @ SiO_2 apresentaram um diâmetro médio de ~ 150 nm, como pode ser observado nos histogramas analisados para o diâmetro das NPs de ouro e a distribuição de tamanho após serem recoberto com casca de sílica.

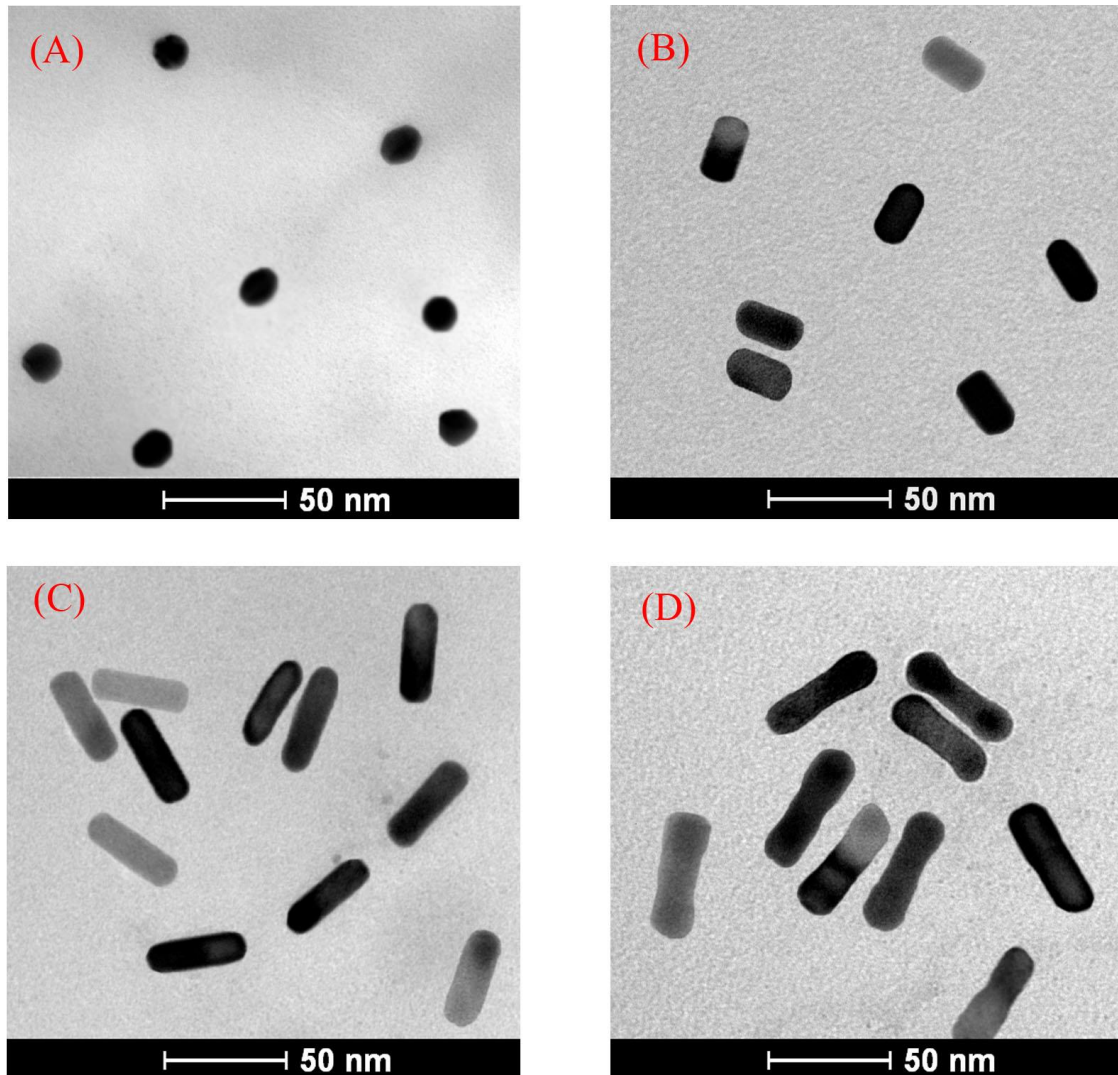
Figura 27 - A) Imagem da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanoesferas de ouro com casca de sílica. Distribuição de tamanho das B) nanoesferas de ouro e C) casca de sílica.



Fonte: A autora.

A figura 28 mostra as micrografias para os nanobastões de ouro que foram sintetizados com diferentes razões de aspecto (RA) em comparação às nanoesferas de ouro. Como já discutido no item 3.2.2, para conseguir variar a RA foram utilizados diferentes quantidades de nitrato de prata que auxilia no crescimento dos nanobastões.

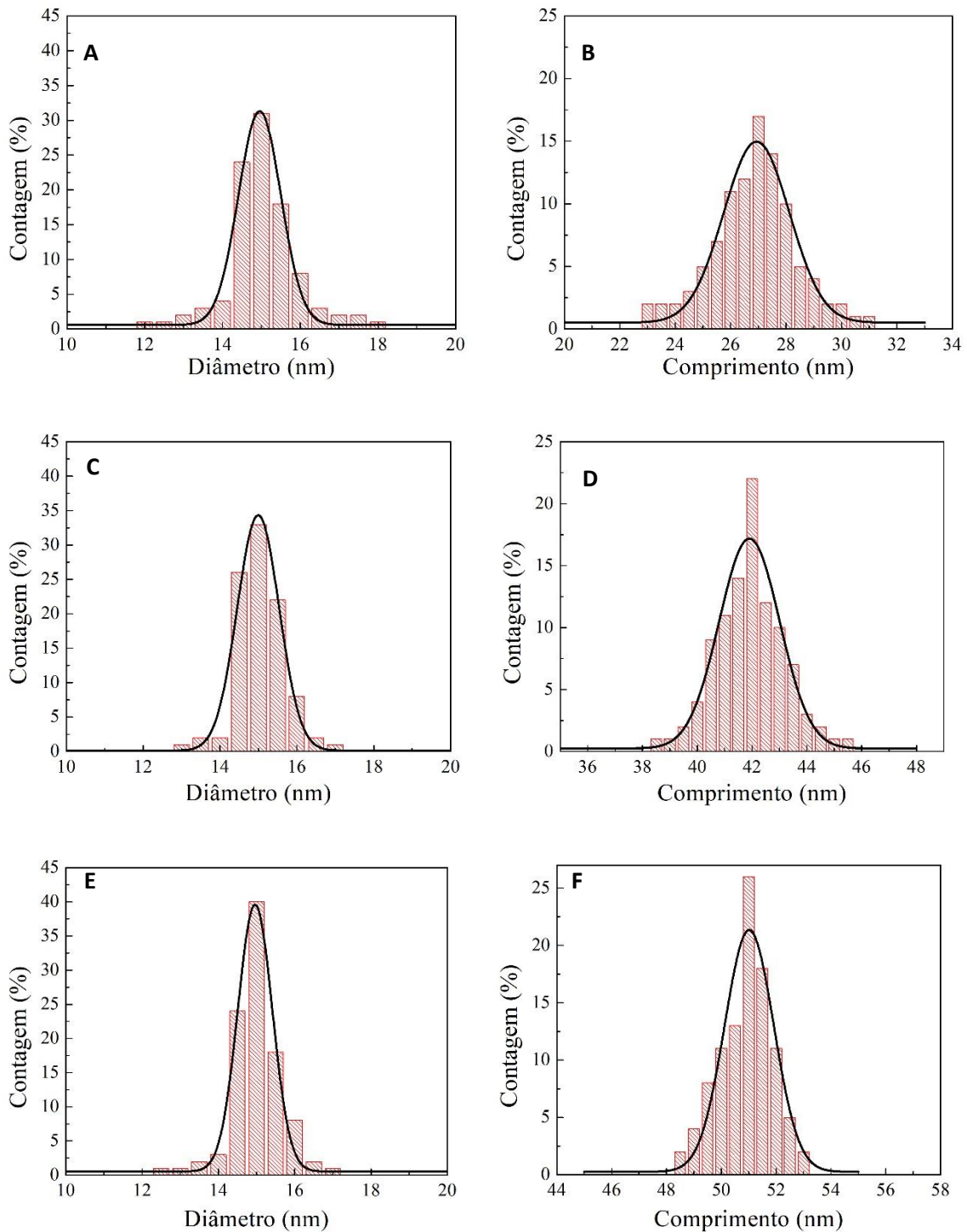
Figura 28 - Imagens MET das (A) nanoesferas de ouro e nanobastões de ouro com razões de aspecto de (B) 1,8; (C) 2,8 e (D) 3,4.



Fonte: A autora.

A figura 29 mostra a distribuição de tamanho dos NBs de ouro com diferentes razões de aspecto. O diâmetro (eixo curto) dos nanobastões foi medido para ser 15 nm, permanecendo aproximadamente constante para as três amostras. Por outro lado, o comprimento (eixo longo) medido foi de 27 nm, 42 nm e 51 nm, correspondente as RA de 1,8; 2,8 e 3,4; respectivamente.

Figura 29 - Histograma da distribuição de tamanhos (eixo curto e longo) dos nanobastões de ouro com razão de aspecto de (A-B) 1,8; (C-D) 2,8 e (E-F) 3,4.

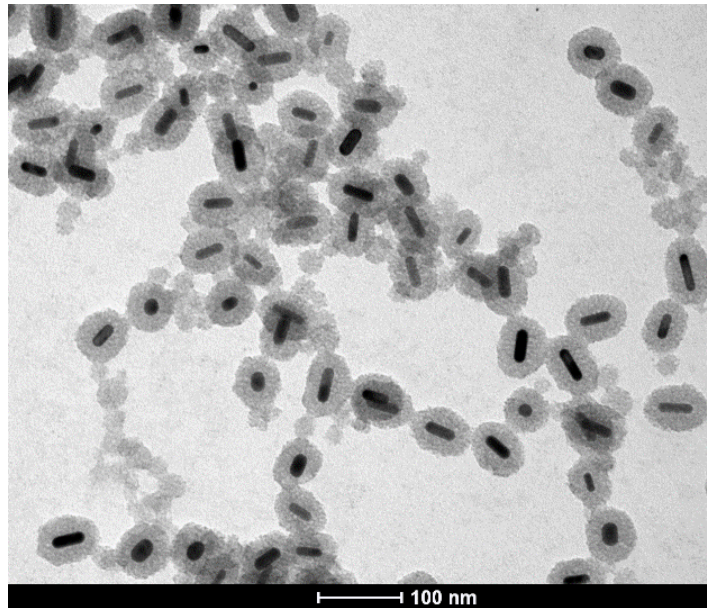


Fonte: A autora.

A figura 30 mostra uma representação da imagem TEM dos NBs de ouro recobertos com casca de sílica (Au@SiO_2). Na imagem é possível observar que o recobrimento é

aproximadamente uniforme e o formato das cascas é elipsoidal. A espessura das cascas foi medido entre 16 nm e 20 nm, em todas as amostras.

Figura 30 - Imagem MET de nanobastões de ouro com casca elipsoidal de sílica (Au@SiO₂).

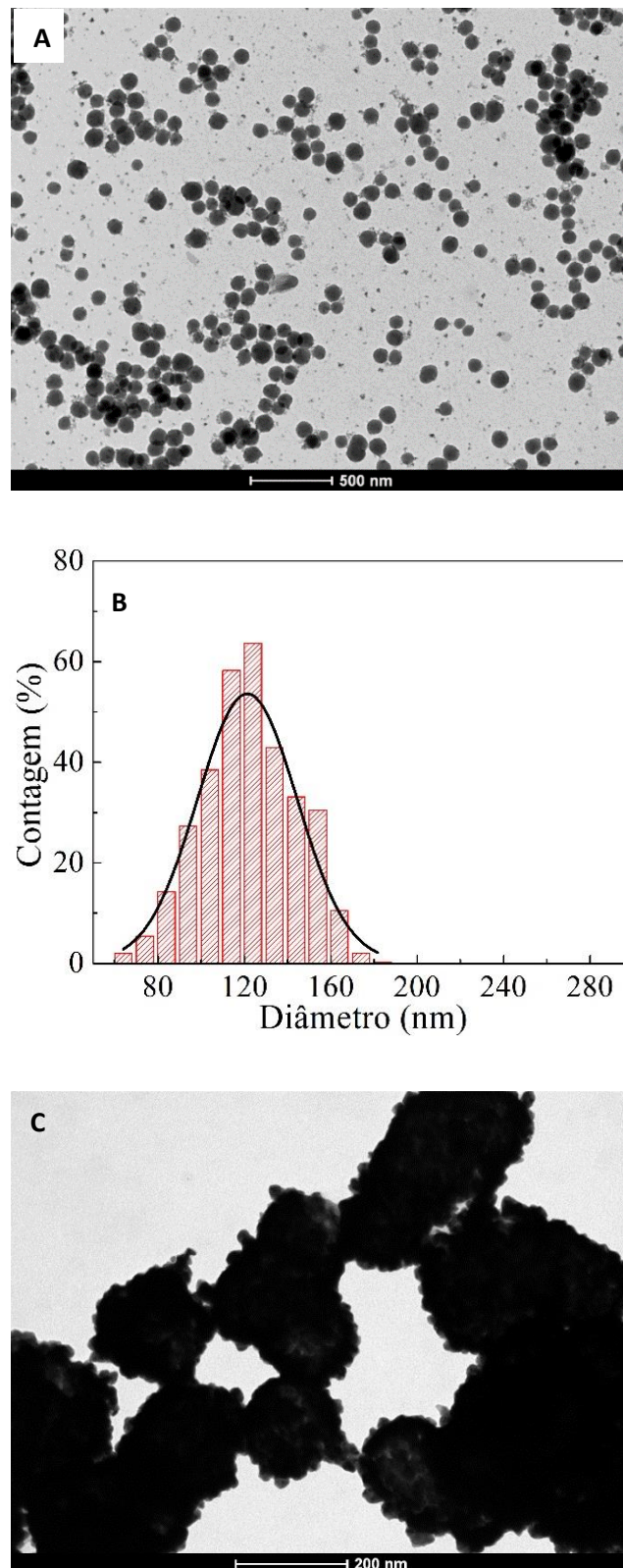


Fonte: A autora.

Referente às nanocascas de ouro como núcleo de sílica (SiO₂@Au), a figura 31 mostra as imagens MET para os núcleos isolados e as NPs revestidas com ouro. As NPs de sílica (núcleos) exibem uma forma esférica e uma distribuição bastante homogênea, como mostrado na figura 31 (A). O histograma da figura 31 (B), revela que o diâmetro apresentado pelas NPs de SiO₂ foi de 125 nm.

A figura 31 (C) exibe a imagem TEM das NPs de SiO₂@Au, após a funcionalização das NPs de sílica e recobrimento com ouro. A micrografia mostra um recobrimento bastante homogêneo de uma camada de NPs de ouro sobre as NPs de sílica. As nanoesferas de ouro apresentam um tamanho de aproximadamente 20 nm, indicando que o volume ocupado pelo ouro nas nanocascas é de 14 % e 86 % é composto do núcleo de sílica ($R1/R = 0.86$), segundo o cálculo descrito na seção 3.1.

Figura 31 - Imagens MET das A) nanopartículas de sílica e C) nanocascas de ouro com núcleo de sílica. B) Distribuição de tamanho das NPs de sílica.



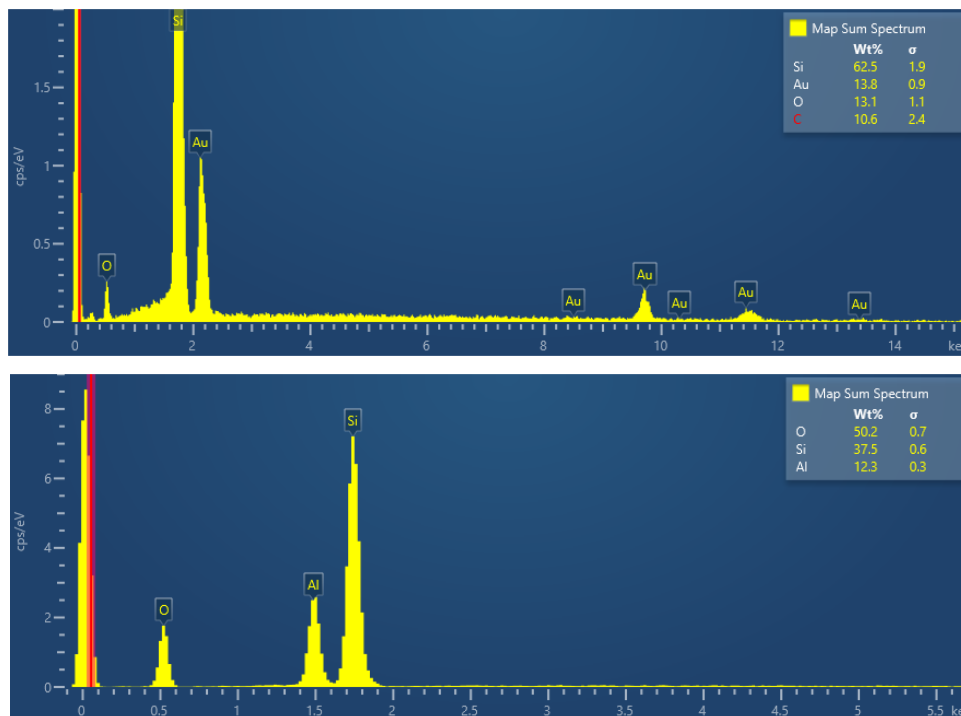
Fonte: A autora.

4.1.2 Análise composicional das NPs plasmônicas

Com o intuito de corroborar a composição química de todas as amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia de dispersiva, segundo descrito na seção 3.3.2. O espectro EDS, da figura 32 (a), para todas as amostras é similar por terem a mesma composição, exibindo picos intensos de silício (Si), ouro (Au) e oxigênio (O). Os picos do ouro em 2,1, 9,7, 11,48 keV correspondem às linhas de emissão nas camadas $M\alpha_1$, $L\alpha_1$ e $L\beta_1$, respectivamente (LEWIS, 2016; NIKABADI, 2013). Por outro lado, os picos em 0,51 e 1,7 keV correspondem as linhas de emissão das camadas $K\alpha_1$ e $K\alpha_1$ do Si e O, respectivamente (PARK, 2018). Em todos os casos, o pico do Si aparece com maior intensidade, pois as amostras foram depositadas sobre substratos de silício. No entanto, parte do pico do Si em junção com o do O aparecem pela presença dos núcleos ou cascas de SiO_2 . Para corroborar isto, foi obtido o espectro EDS das NPs de SiO_2 , que constituem os núcleos das nanocascas de $SiO_2@Au$, e desta vez depositados em substrato de alumínio (Al). A figura 32 (b) mostra as mesmas contribuições de Si e O.

Medidas de EDS também foram realizadas após a exposição das amostras à radiação solar, mostrando os mesmos resultados. .

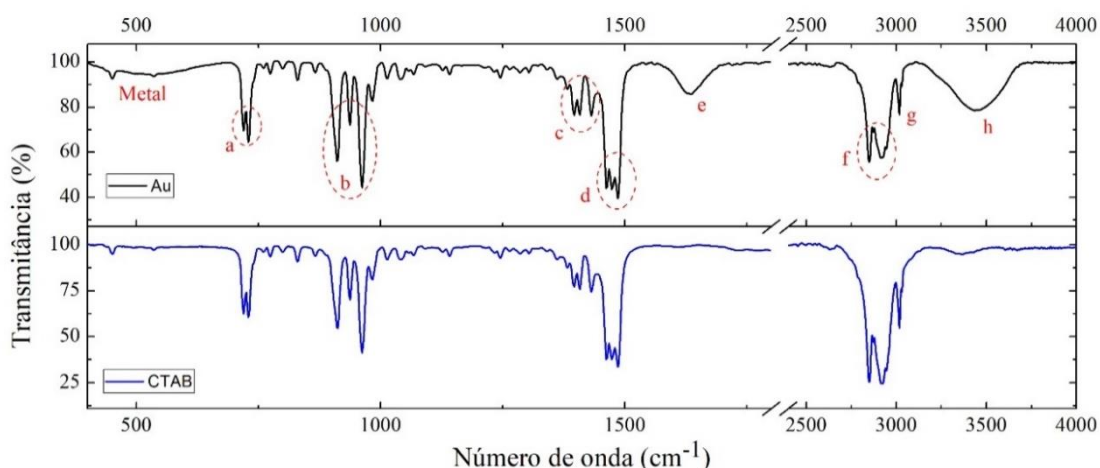
Figura 32 - Espectroscopia de Energia Dispersiva para as (A) NPs plasmônicas com casca de sílica (ou vice versa), bem como para (B) NPs de sílica isoladas.



Fonte: A autora.

Embora o EDS consiga identificar a presença dos componentes Si, Au e O, elementos que encontram-se em porcentagem de massa menor a 0.5% não podem ser distinguidos. Isto é o caso da identificação das moléculas que revestem as NPs, como o CTAB ou APTES. Desta forma, para complementar a análise composicional, estudos de espectroscopia de FTIR foi realizado. A figura 33 mostra os espectros de FTIR para os nanobastões de ouro puro (linha preta) e para o CTAB puro (linha azul). Na região **a**, as bandas entre 719 a 730 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de alongamento das ligações C-C e C-N, da molécula de CTAB (LIN, 2015). Na região **b** observa-se bandas entre 912 a 960 cm^{-1} que estão relacionadas as vibrações de ligações antissimétricas C-N (GUIVAR, 2015). As regiões **c** e **d** que apresentam bandas entre 1430 e 1484 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações simétricas e assimétricas C-N (LIN, 2105). Na região **f**, as bandas entre 2849 e 2918 cm^{-1} estão relacionados aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações de C-H. As regiões **e** e **h** apresentam bandas em 1635 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} referentes a vibrações do tipo tesoura (H-O-H) e estiramento O-H, indicando a presença de água na amostra mesmo após ter passado por um processo de secagem. A banda em 3017,7 cm^{-1} na região **g** está relacionado a vibração de estiramento da ligação N(CH₃)₃ da molécula do CTAB. Finalmente, em 500 cm^{-1} observa-se uma banda que está relacionada a um metal de valência zero nesse caso o Au. A semelhança entre os espectros de FTIR do coloide e do CTAB puro corrobora, como já discutido em seções anteriores, sobre a importância do CTAB adsorvido na superfície das NPs de ouro, usado como *template* na síntese dos nanobastões favorecendo seu crescimento preferencial em uma direção.

Figura 33 - Espectro FTIR de nanobastões de ouro (linha preta) e CTAB (linha azul).

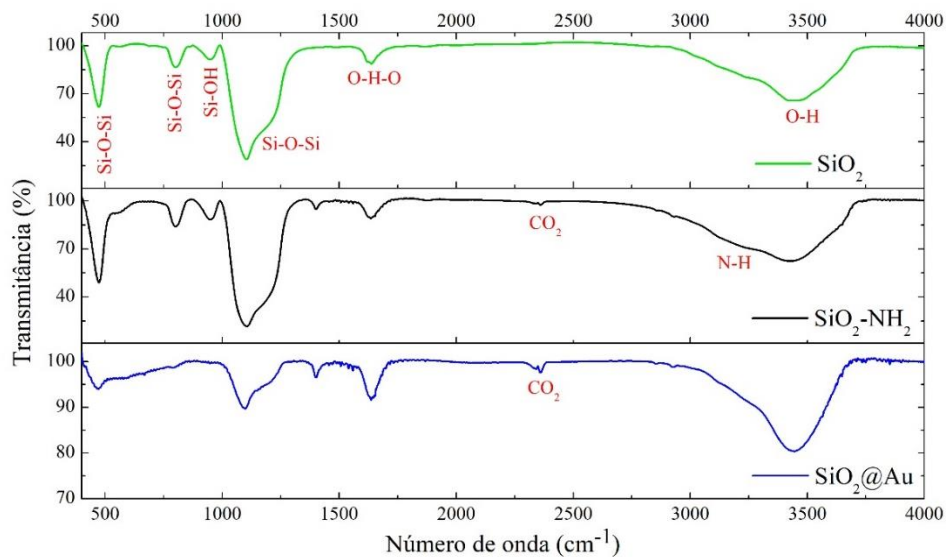


Fonte: A autora.

Em analogia, a figura 34 mostra o espectro FTIR das nanopartículas de SiO₂ antes e após a funcionalização (linha verde e linha preta), bem como das nanocascas de SiO₂@Au (linha azul). O espectro de infravermelho mostra bandas de absorção referentes às vibrações

fundamentais da rede de sílica, em torno de 470, 810, 960, 1080-1200 cm^{-1} . A banda de absorção em 800 cm^{-1} é atribuída a vibração simétrica da ligação de Si-O-Si, a banda em torno de 945 cm^{-1} é referente a ligação assimétrica de Si-OH (DEIMINIAT, 2017), 1103 cm^{-1} é atribuída a vibração assimétrica de Si-O (KANDPAL, 2007). As bandas de absorção localizado nas regiões 1635 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} são referentes a vibrações do tipo tesoura (H-O-H) e estiramento O-H (OSORIO, 2007). Para a partícula funcionalizada a banda de absorção em 3215 cm^{-1} é atribuída a ligação N-H (NIKABADI, 2013). Depois de recobrir as nanopartículas de sílica com ouro, as bandas de absorção das ligações de Si-O-Si e Si-OH são reduzidas, indicando a presença de ouro na superfície das nanopartículas.

Figura 34 - Espectro FTIR de SiO₂ (antes e após a funcionalização), bem como das nanocascas de SiO₂@Au.

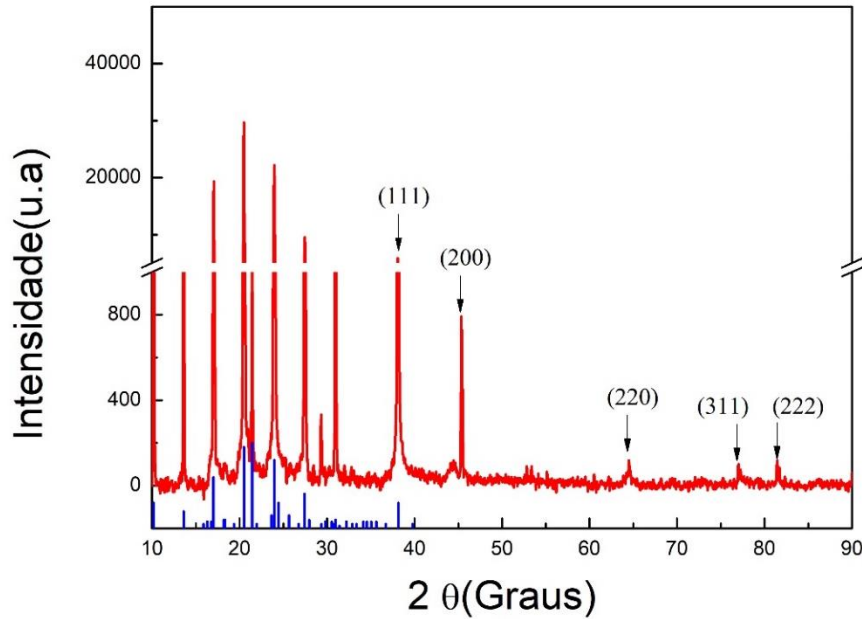


Fonte: A autora.

4.1.3 Análise estrutural das NPs plasmônicas

Estudos de difração de Raios X foram realizados para corroborar a composição das amostras e conhecer a estrutura cristalina dos nanomateriais plasmônicos sintetizados. A figura 35 mostra o DRX das amostras contendo nanobastões (ou nanoesferas) de ouro puro, isto é sem a presença da casca de SiO₂. O difratograma exibe picos com uma intensidade relevante em $2\theta = 10,2^\circ, 13,6^\circ, 16,9^\circ, 20,4^\circ, 23,9^\circ, 28^\circ$ e 31° referentes ao surfactante CTAB, usado como *template* e estabilizante nas amostras (SOUZA, 2017). As posições de todos os picos do CTAB foram colocadas em azul e podem ser confirmados na base ICSD de número 110459 (Jellinek, 1958). Os picos presentes nos ângulos $2\theta = 38^\circ, 45,3^\circ, 64,5^\circ, 77^\circ$ e $81,2^\circ$ são atribuídas as orientações dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, justificando a estrutura cubica de face centrada do ouro (RENUKA, 2020).

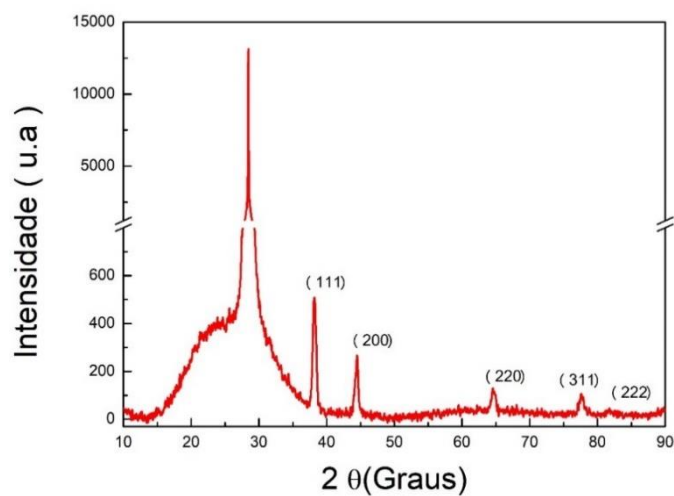
Figura 35 - Difração de Raios X para os NBs de ouro puro.



Fonte: A autora.

Por outro lado, quando as nanoesferas e nanobastões de ouro são recobertas pela casca de sílica, o difratograma da figura 36 além de apresentar os picos do ouro exibe uma banda larga entre $2\theta = 20^\circ$ e 30° referente a um resultado típico da estrutura amorfa da sílica. O pico intenso em $2\theta = 30^\circ$ correspondente ao silício cristalino (111), utilizado como substrato para depositar o coloide. Um resultado similar foi observado para as nanocascas de ouro com núcleo de sílica. Com a total identificação dos picos, é possível afirmar que o material analisado não mostra a presença de impureza (RAVAL, 2019).

Figura 36 - Difração de Raios X para as NPs de ouro com casca de sílica (ou vice versa).

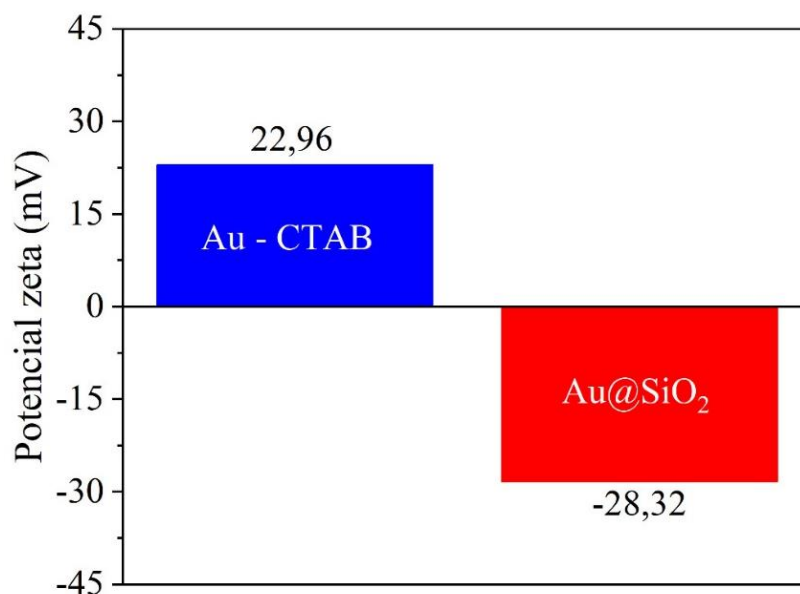


Fonte: A autora.

4.1.4 Análise da estabilidade das NPs plasmônicas

O potencial Zeta é uma técnica capaz de medir a estabilidade de NPs a partir da quantidade de carga armazenada na superfície. A figura 37 mostra que tanto os nanobastões de ouro, como as nanoesferas de ouro, fabricadas a partir do uso do CTAB, apresentam um carga superficial de 22,96 mV. No entanto, quando revestidas com NPs de SiO₂, a carga muda para -28,32 mV. As cargas opostas do CTAB e o SiO₂ favorecem a formação de estruturas do tipo casca (Au@SiO₂). Os valores das cargas medidos são altos suficientes para indicar uma boa estabilidade das NPs.

Figura 37 - Potencial Zeta das NPs de Au feitas com CTAB (barra azul), e revestidas com casca de sílica (barra vermelha).

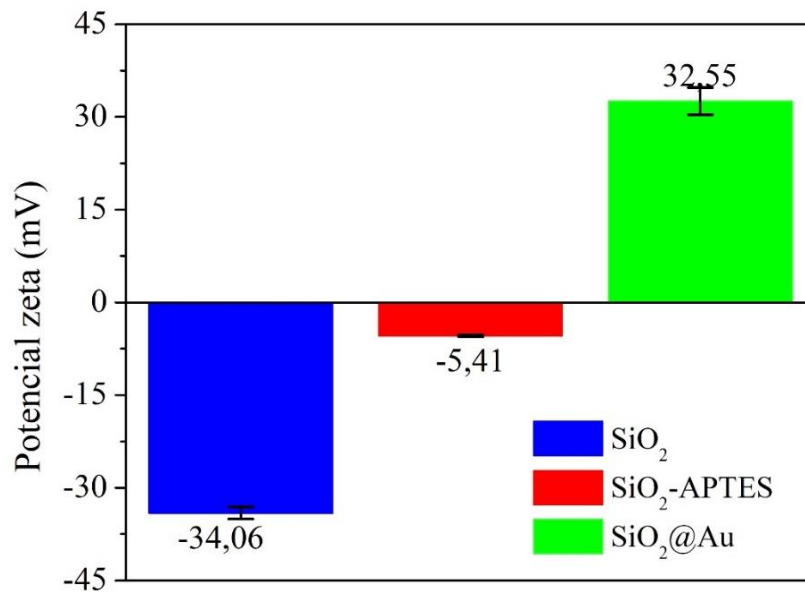


Fonte: A autora.

Similar à análise de NPs de Au@SiO₂, o estudo de potencial zeta em núcleo de SiO₂ é essencial para entender a formação e estabilidade das nanocascas de SiO₂@Au. Como já discutido em tópicos anteriores, as NPs de ouro não se ligam as NPs de sílica devido a repulsões columbinas por apresentarem ambas cargas negativas. Nas nanoesferas e nanobastões de Au, o CTAB faz a ponte de ligação com a casca de sílica. No entanto, para o caso dos núcleos de SiO₂, uma alternativa para agregar as NPs de Au é a sua funcionalização com APTES. A figura 38 mostra o valor da carga superficial para as NPs de sílica com diâmetro de 120 nm, sendo -34,06 mV. Quando funcionalizado com APTES, a carga diminui para -5,41 mV. Neste caso, embora a funcionalização com APTES não foi suficiente para deixar a carga superficial das NPs de SiO₂ positivas, o pH tem uma forte influência para mudar a carga (XUE, 2019). Em nossa síntese, o pH para o coloide das NPs de sílica funcionalizada foi de 8 (meio básico). No entanto, sabe-se que para valores abaixo do ponto isoelétrico da Si com APTES (pH = 7,5), a

carga torna-se positiva. Logo, no processo de recobrimentos dos núcleos de Si funcionalizados, ao agregar o ácido cloroáurico, o pH da mistura cai para 3, produzindo a mudança no sinal da carga das NPs para positivo. Com isto, é possível adicionar NPs de Au (carregados negativamente) na superfície dos núcleos de SiO₂. Após o recobrimento completo com ouro, as NPs de SiO₂@Au mostram uma carga superficial positiva de 32,55 mV, principalmente devido à presença do PVP ao redor da casca de ouro. O alto valor do potencial zeta indica que as nanopartículas possuem uma boa dispersão e alta estabilidade (AVILA,2008).

Figura 38 - Potencial Zeta das NPs de sílica pura (barra azul), sílica funcionalizada (barra vermelha) e nanocascas de SiO₂@Au (barra verde).

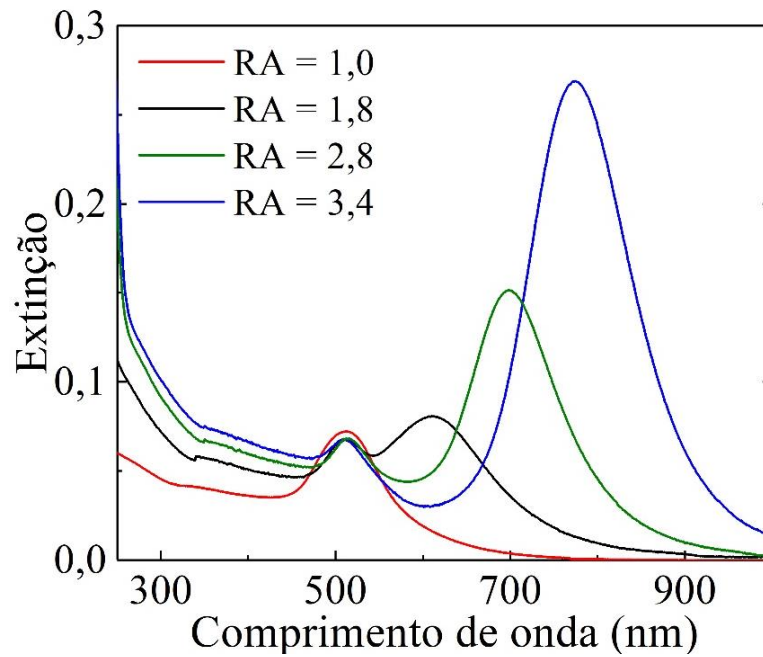


Fonte: A autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DAS NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS

A principal caracterização para corroborar o potencial das NPs plasmônicas aplicadas em experiências de absorção de radiação solar é a medida da espectroscopia de absorção de luz (UV-Vis-Infravermelho). A figura 39 mostra os espectros de extinção para as nanoesferas e nanobastões de ouro recobertos com casca de sílica. Como esperado, as nanoesferas de Au@Si apresentam apenas uma banda LSP, centralizada em 514 nm, corresponde à região de maior irradiância solar. No entanto, os nanobastões de Au@Si, apresentam duas bandas de ressonância, sendo a banda longitudinal cada vez mais deslocada para o infravermelho como o incremento da razão de aspecto. Em específico, os picos da LSP longitudinal encontram-se em 609 nm, 696 nm e 775 nm, respectivamente. Por tanto, os nanobastões de ouro com diferentes RA são excelentes NPs para testar a eficiência do uso de radiação solar, em diferentes comprimentos de onda, para aplicações de destilação solar.

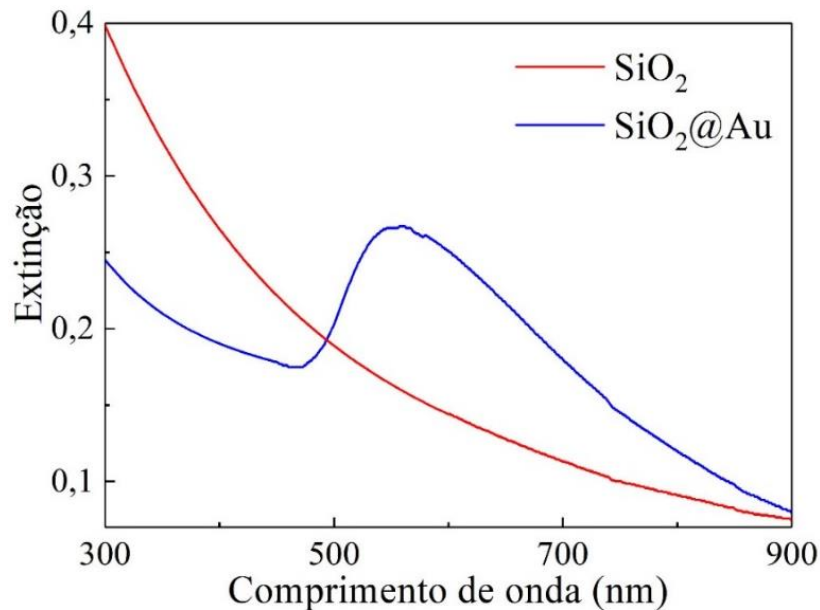
Figura 39 - Espectro de extinção das nanoesferas (RA = 1,0) e nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto (RA).



Fonte: A autora.

A figura 40 mostra os espectros de extinção para as nanopartículas de sílica (núcleos) e nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$. Como é conhecido, o espectro de extinção para as nanopartículas de SiO_2 é representado por uma banda larga, principalmente na região mais próxima ao UV (THANH, 2014). No entanto, o comportamento é referente ao espalhamento produzido pelas NPs de SiO_2 , desde que sabe-se que a sílica é transparente na região do visível. Entretanto, quando as nanoesferas de ouro são depositadas na superfície dos núcleos de SiO_2 para formar as nanocascas, observa-se uma banda de absorção larga em torno de 550 nm característico da ressonância do LSP do ouro (KANDPAL, 2007). Neste caso, a banda LSP é a responsável pela absorção de radiação solar.

Figura 40 - Espectro de extinção das nanopartículas de SiO₂ e das nanocascas de SiO₂@Au.



Fonte: A autora.

Vale ressaltar que os espectros das figuras 4.13 e 4.14 correspondem ao comportamento de extinção, isto é, considerando as contribuições de absorção e espalhamento. Logo, as diferenças mais significativas dos espectros experimentais com as simulações, feitas na seção 3.1, se deve a que na simulação foram considerados apenas as contribuições de absorção, sendo o parâmetro de interesse para as medidas de absorção de radiação solar.

4.3 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO SOLAR USANDO NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS COM DIFERENTES FORMAS E TAMANHOS

4.3.1. Estudos no simulador solar

Inicialmente, iluminando as amostras com o simulador solar, utilizando a montagem experimental descrita na seção 3.4.1, foram realizadas medidas da variação de temperatura em diferentes regiões dos coloides. Para comparar a eficiência de absorção, 6 amostras foram utilizadas correspondentes a:

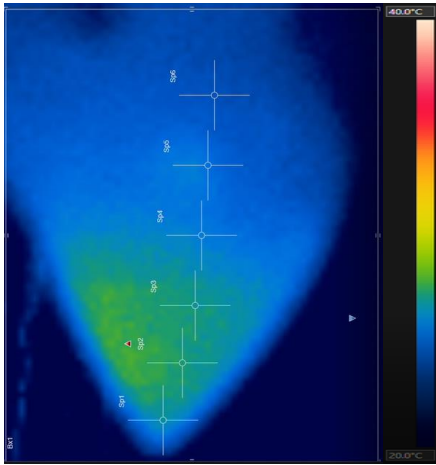
- Amostra 1: mistura de água e etanol (1:1), usado como amostra de referência;
- Amostra 2: NPs esféricas de Au com casca de SiO₂, suspensas em uma solução contendo água e etanol (1:1);

- Amostra 3 a 5: Nanobastões de Au com casca de SiO₂, com RA de 1,8; 2,8 e 3,4; suspensas em uma solução contendo água e etanol (1:1);
- Amostra 6: Nanocasca de ouro com núcleo de sílica (SiO₂@Au), suspensas em uma solução contendo água e etanol (1:1).

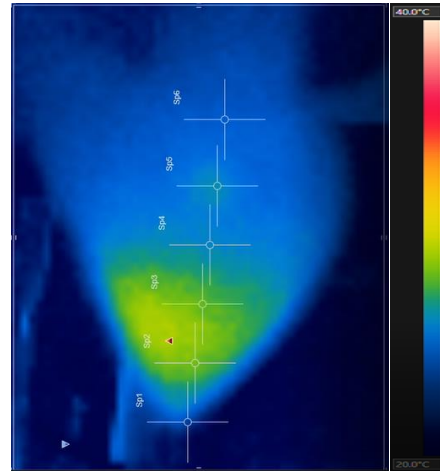
As figuras 41 e 42 mostram as imagens obtidas na câmera térmica, no qual diversas colorações são observadas em diferentes pontos (na vertical), relacionadas a temperatura atingida. Na escala de cores, os pontos com baixa temperatura apresentam uma coloração azul escuro. Na medida que a temperatura aumenta, a coloração tende para o verde, amarelo, vermelho, até chegar no branco. Para fins de comparação, as imagens de todas as amostras foram coletadas após 7 e 40 minutos de iluminação constante, e a escala de cores foi fixada entre 20° C e 40° C.

Figura 41 - Imagens térmicas das amostras 1 a 6, após 7 minutos de iluminação com radiação (simulador) solar.

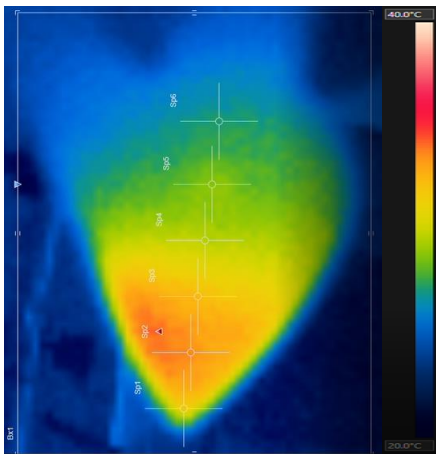
Amostra 1



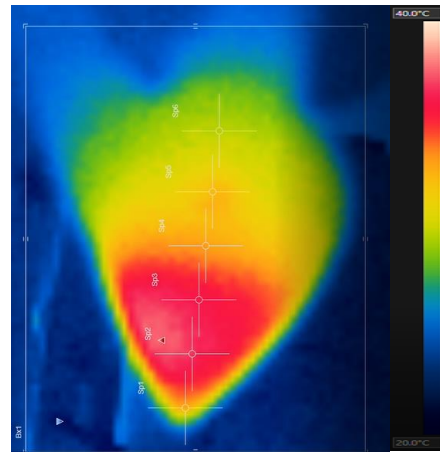
Amostra 2



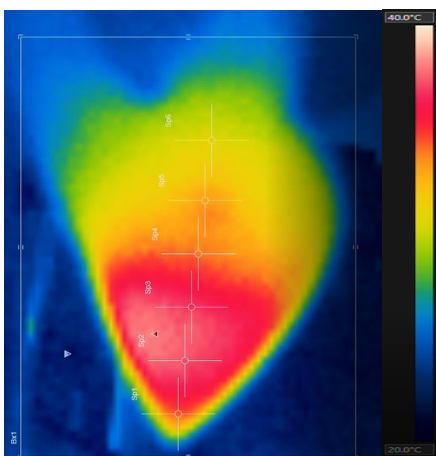
Amostra 3



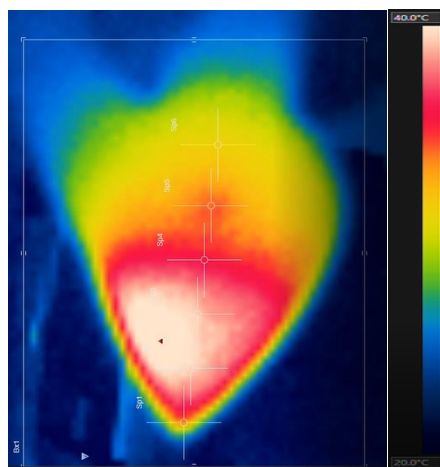
Amostra 4



Amostra 5



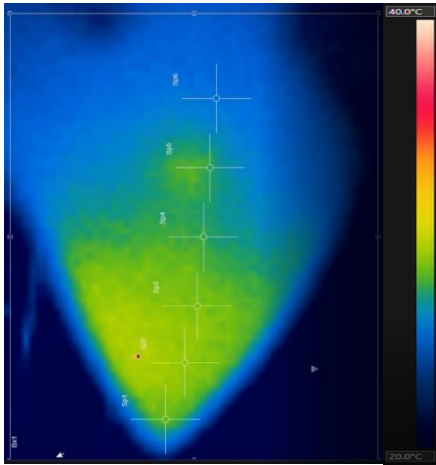
Amostra 6



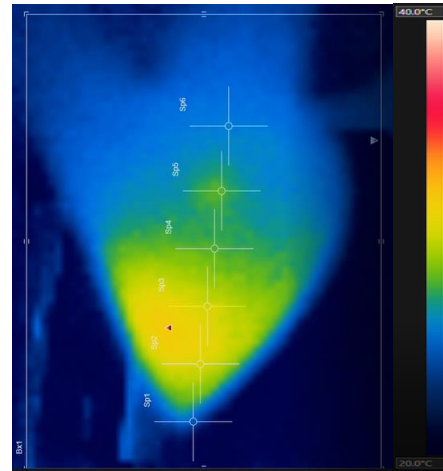
Fonte: A autora.

Figura 42 - Imagens térmicas das amostras 1 a 6, após 40 minutos de iluminação com radiação (simulador) solar.

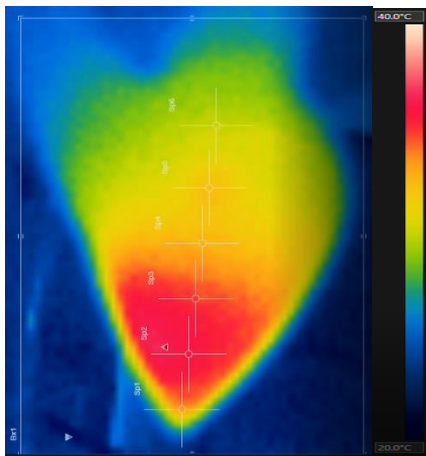
Amostra 1



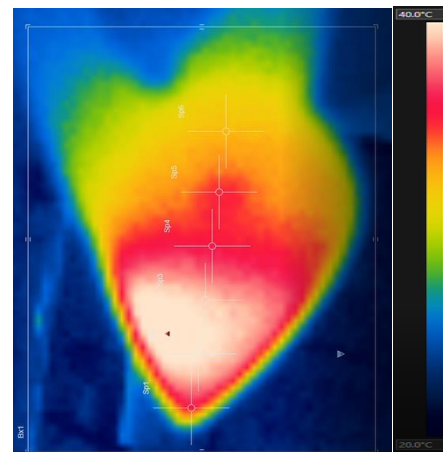
Amostra 2



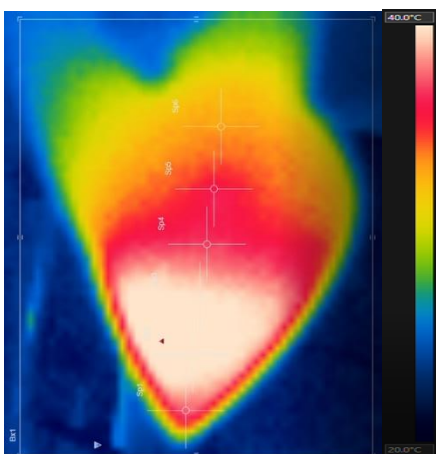
Amostra 3



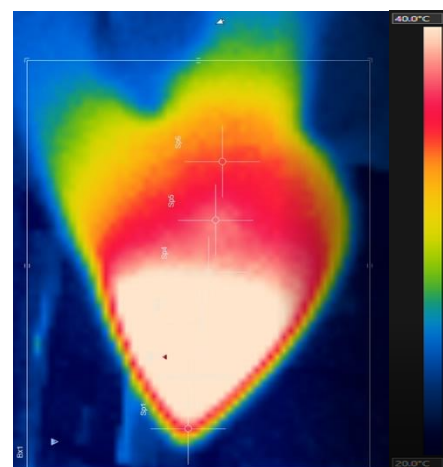
Amostra 4



Amostra 5



Amostra 6



Fonte: A autora.

Na figura 41, coletada após 7 minutos de radiação solar é possível observar um leve aumento na temperatura do nanofluido plasmônico, constituído de NPs esféricas de Au@SiO₂,

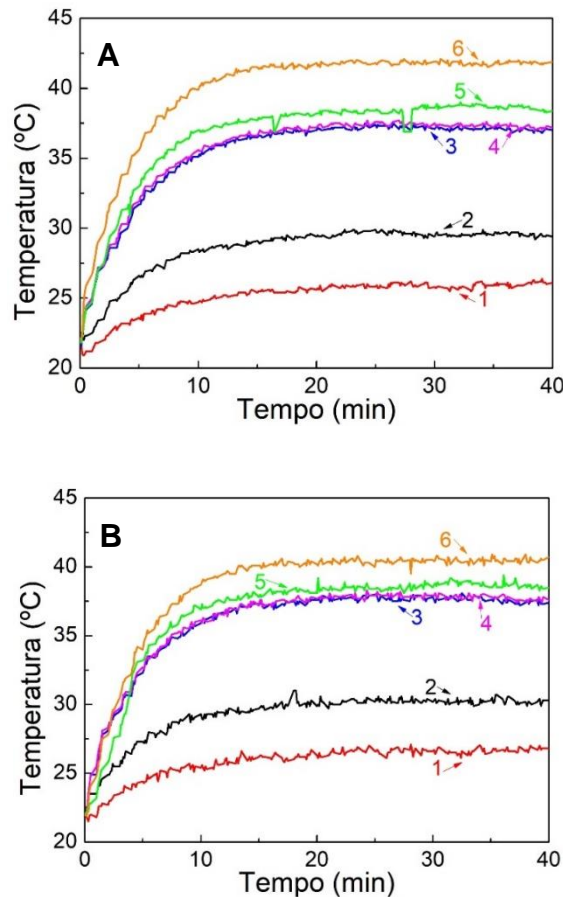
em comparação ao fluido de referência (água e etanol). No entanto, nota-se que as variações de temperatura são maiores quando as NPs plasmônicas possuem um formato de nanobastões. As imagens térmicas das amostras 3, 4 e 5, revelam que o aumento na temperatura depende fortemente da razão de aspecto dos nanobastões. Quanto maior a razão de aspecto, maior a temperatura alcançada pelo nanofluido. Com tudo, a imagem da amostra 6 da figura 4.16 indica que a absorção de radiação solar foi maior quando foram utilizados as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$.

A figura 42, correspondem a um tempo de radiação de 40 minutos, mostra um comportamento similar para as 6 amostras, porém com temperaturas mais elevadas. Neste caso, um maior tempo de radiação foi escolhido para analisar a condição de saturação de absorção de radiação solar. É importante mencionar que na interpretação das imagens, além de analisar a temperatura do nanofluido (pontos SP1 e SP2), também é possível visualizar as temperaturas do vapor gerado durante o processo de absorção de radiação solar (pontos SP4, SP5 e SP6). Assim, é possível notar que na experiência com o nanofluido baseado em nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ toda a região do balão apresenta maiores temperaturas, tanto a ocupada pelo coloide como a região ocupada pelo vapor gerado. Portanto, as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ apresentam melhor eficiência térmica, representado pelo maior ganho de temperatura no volume total do nanofluido.

A dinâmica do incremento da temperatura dos nanofluidos em função do tempo pode ser visualizada na figura 43. As partes (A) e (B), referentes às posições SP2 e SP3 no interior do nanofluido (ver descrição na seção 3.4.1), mostram comportamentos similares para as 6 amostras. Nas figuras é possível identificar um rápido incremento de temperatura durante os primeiros 5 minutos, chegando ao regime de saturação após de ser submetido a radiação solar (simulador) por 13 minutos. As curvas demonstram que a eficiência de absorção dos nanobastões de $Au@SiO_2$ é superior à das nanoesferas de $Au@SiO_2$, e que pequenas variações são observadas para as diferentes razões de aspecto, sendo ligeiramente maior para os nanobastões com maior razão de aspecto. Por tanto, embora a ressonância de LSP das nanoesferas coincida com a região de maior radiação solar, o controle sobre a resposta óptica dos nanofluidos permite atingir condições mais eficientes por otimizar o efeito plasmônico das NPs de ouro. Com tudo, as nanoesferas de ouro são altamente eficientes quando anexadas a um núcleo de sílica, como é o caso das nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ (amostra 6). A máxima absorção de radiação solar é produto da banda larga observada no espectro de extinção, o qual aborda uma ampla região de emissão de radiação solar. Neste sentido, os resultados mostram que para

aplicações em destiladores solares de soluções baseadas em água-etanol, os nanoflúidos plasmônicos podem induzir uma otimização da eficiência de absorção de radiação solar em um fator de aproximadamente 1,8.

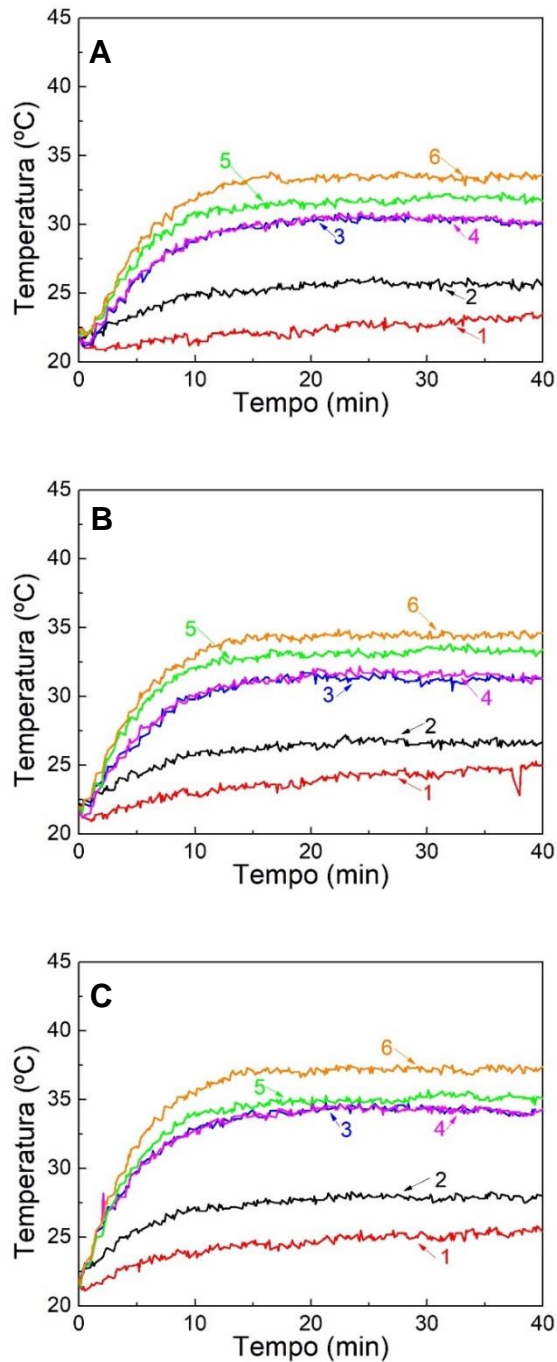
Figura 43 - Variação da temperatura dos nanoflúidos em função do tempo de iluminação com radiação solar avaliado nos pontos (A) SP2 e (B) SP3 no interior do coloide. Os números ao lado das curvas correspondem à identificação das amostras utilizadas, segundo descrito no início da seção 4.3.1.



Fonte: A autora.

Uma análise nos pontos SP4, SP5 e SP6 das figuras térmicas (ver descrição na seção 3.4.1) nos permitem conhecer a temperatura do vapor gerado durante o aquecimento com radiação solar. Embora o ponto mais próximo da interface entre o líquido e o vapor (SP4) apresente uma temperatura um pouco maior que os pontos mais afastados (SP5 e SP6), o comportamento para cada amostra é similar à temperatura no interior dos nanoflúidos. Isto é, as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ continuam apresentando uma maior eficiência para a transferência de fase do solvente de líquido para vapor, sendo ideal para as aplicações em destilação solar.

Figura 44 - Variação da temperatura em função do tempo do vapor gerado pela iluminação com radiação solar avaliado nos pontos (A) SP4, (B) SP5 e (C) SP6. Os números ao lado das curvas correspondem à identificação das amostras utilizadas, segundo descrito no início da seção 4.3.1.



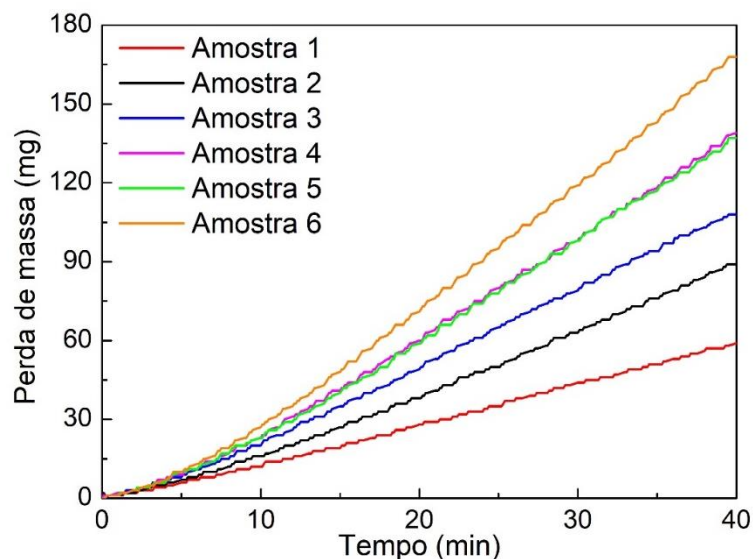
Fonte: A autora.

As variações de temperatura em função do tempo observadas durante a iluminação dos nanofluidos plasmônicos com radiação solar, podem conduzir a uma perda de massa do solvente no qual foram suspensas as NPs plasmônicas, devido a evaporação. Para monitorar isso, os nanofluidos foram colocados em um béquer, sem tampa, o qual foi iluminado durante 40 minutos usando o simulador solar. A diferença dos experimentos de medição de temperatura, o

sistema foi mantido aberto para medir a quantidade de massa que se perde como vapor para o meio externo. A figura 45 mostra os resultados de perda de massa para as 6 amostras, usando o arranjo experimental esquematizado na figura 3.10.

Devido à alta volatilidade do etanol, a solução de referência (sem a presença de NPs plasmônicas) apresenta uma leve perda de massa de 59 mg após uma exposição de radiação solar (simulador solar) de 40 minutos. No entanto, foi possível triplicar a quantidade de solvente evaporado por adicionar as NPs plasmônicas nas soluções irradiadas. A figura 45 mostra a dinâmica temporal da perda de massa, quando as NPs plasmônicas com diferente morfologia e tamanho são utilizadas. Um cálculo da derivada das curvas, considerando os últimos 25 minutos, indica que a taxa de perda de massa aumenta de 1,6 mg/min (para a amostra de referência) para 4,8 mg/min (amostra 6), como especificado na tabela 2.

Figura 45 - Evolução da perda de massa em função do tempo para a amostra de referência (amostra 1) e os diferentes nanoflúidos plasmônicos.



Fonte: A autora.

A tabela abaixo resume as temperaturas de saturação obtidas nas diferentes posições das amostras, bem como os respectivos parâmetros de perda de massa, após um tempo de 40 minutos de radiação solar (simulador).

Tabela 2 - Temperatura dos diversos pontos após o final de cada teste com os diferentes coloides e seus respectivos valores da perda de massa.

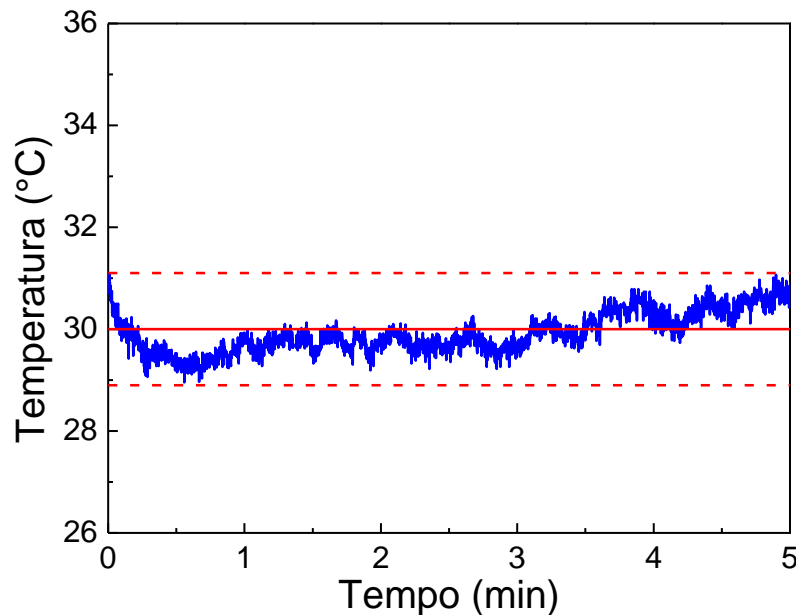
Amostras	Temperatura (°C)						Perda de Massa	
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	Massa (mg)	Taxa (mg/min)
1	27	29.1	26.8	25.4	26	23.5	59	1,6
2	23.3	32.4	30.3	28	27.7	25.5	89	2,5
3	33.5	40	37.4	34.3	32.3	30.1	108	3,0
4	33.6	40.2	37.6	34.3	32.3	30.2	139	3,9
5	35.1	41.4	38.5	35.1	34.4	31.7	137	3,9
6	34.4	44.9	40.7	37.4	35.6	33.6	168	4,8

Fonte: A autora

4.3.2. Estudos em campo

Experimentos em campo, usando a radiação direta do sol com todas as amostras citadas acima, foram realizadas para vencer o limite de potência de radiação gerada pela lâmpada de xenônio, o qual foi de 1 Watt. Nos experimentos em campo, a potência de radiação concentrada pela lente de Fresnel foi de 5 Watts. A figura 46 mostra uma medida da temperatura do meio externo durante o tempo que foi realizado as medições com os nanoflúidos plasmônicos. A temperatura média foi de 30° C, e se manteve oscilando entre $\pm 1,1^{\circ}\text{C}$ (linhas tracejadas). Todos os experimentos foram realizados na mesma faixa de oscilação de potência de radiação.

Figura 46 - Variações de temperatura externa usadas nos experimentos de radiação solar em campo. A linha vermelha representa a temperatura média (30°C) e as linhas tracejadas a oscilação máxima de temperatura ($\pm 1,1^\circ\text{C}$).



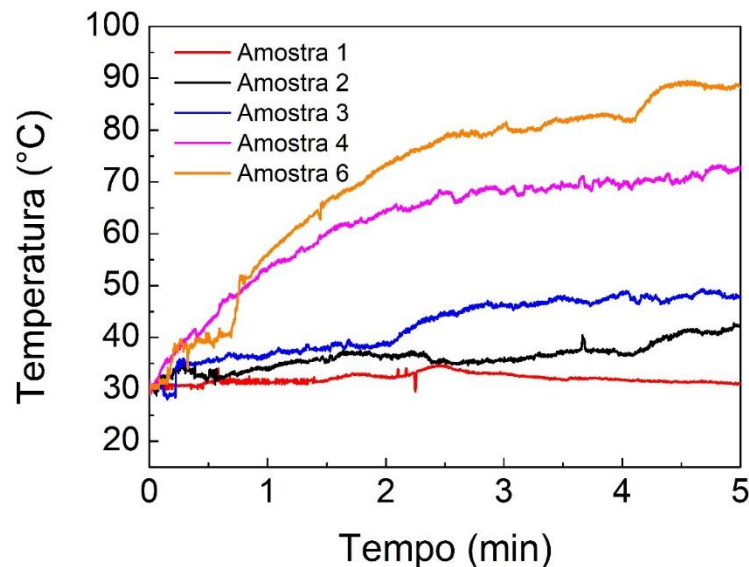
Fonte: A autora.

A figura 47 mostra o aumento de temperatura medidos para cada um dos nanoflúidos plasmônicos, nos experimentos de radiação solar em campo. A amostra de referência (curva vermelha) mostra um baixo incremento na temperatura durante o experimento. No fluido contendo as nanoesferas de Au@SiO_2 (curva preta) a temperatura aumentou rapidamente em 5°C durante os primeiros 15 segundos, e após exibiu pequenos incrementos de temperatura até atingir o máximo de $42,3^\circ\text{C}$, após de 5 minutos. A quantidade máxima de radiação absorvida, durante 5 minutos, foi otimizada em fatores de 1,13 e 1,72 vezes por utilizar nanobastões de Au@SiO_2 , com razões de aspecto de 1,8 e 2,8; respectivamente. Os nanoflúidos contendo os nanobastões com razão de aspecto 2,8 (curva magenta), além de aproximadamente duplicar a temperatura atingida, a absorção de radiação acontece rapidamente desde os primeiros segundos, atingindo a saturação nos primeiros dois minutos.

Em concordância com os resultados do simulador solar, os melhores resultados de absorção de radiação solar são observados para os nanoflúidos contendo as nanocascas de Au@SiO_2 . O resultado é suportado pela medida de espectroscopia de absorção, medida na seção 4.2, que mostra uma curva de absorção larga na região visível, explorando uma maior região do espectro de radiação solar. Nesses nanoflúidos, observa-se que a temperatura final atingida foi de $88,4^\circ\text{C}$. Uma análise simples de distribuição de energia revela que durante nos primeiros 5 minutos

de iluminação com radiação solar, as nanoconchas de $\text{SiO}_2@Au$ (amostra 6) causam um aumento na temperatura do nanofluido (volume de mistura etanol/água: 2 mL) de $59,5^\circ\text{C}$, correspondendo a um consumo de energia de, $E_{\Delta T} = C_{e,e-a} m \Delta T = 345 \text{ J}$, onde $C_{e,e-a}$ (calor específico da mistura de água e etanol) $= 3,3 \text{ J}/(\text{g } ^\circ\text{C})$ $m = 1,79 \text{ g}$ (2 mL) $\Delta T = 58,4^\circ\text{C}$. Foram realizados o calculo de energia também para a perda de massa e foi observado que no mesmo tempo de exposição a radiação solar a energia gasta foi $E_{\Delta m} = H_{v,e-a} \Delta m = 1,7 \text{ kJ}$, onde a constate de vaporização é $H_{v,e-a} = 1,57 \text{ kJ}/\text{g}$ e $\Delta m = 1,12 \text{ g}$. Assim 17% da energia absorvida é utilizada para aquecimento do fluido e 83% é gasta para geração de vapor.

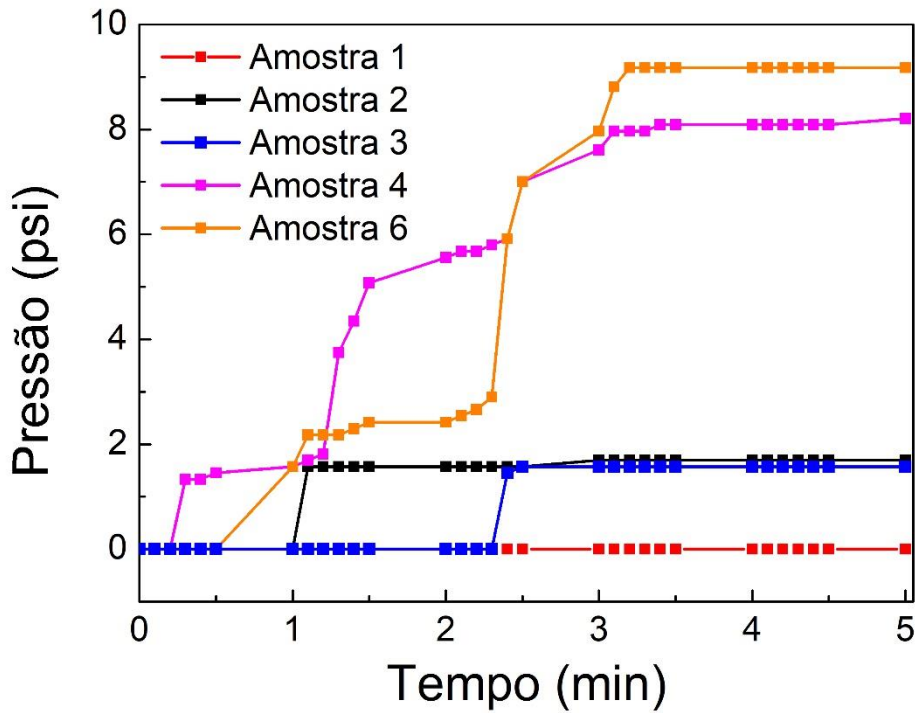
Figura 47 - Variação de temperatura dos nanofluidos plasmônicos nos experimentos com radiação solar, em campo.



Fonte: A autora.

A potência maior do sol, atingida nos experimentos em campo, permitiu além de medir a temperatura, monitorar a pressão de vapor gerada no interior do balão que continha os nanofluidos plasmônicos. Como esperado, a evolução da pressão (figura 48) acompanha o incremento de temperatura observado na figura 47, obtendo o melhor resultado para o nanofluido composto de nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$. Novamente é possível visualizar que embora as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ sejam mais eficientes ao atingir a saturação, os nanobastões com razão de aspecto 2,8 iniciam a geração de vapor ligeiramente mais rápido, em concordância com o aumento de temperatura da figura 47.

Figura 48 - Incremento de pressão de vapor em função do tempo, gerado a partir da exposição dos nanofluidos plasmônicos a radiação solar.



Fonte: A autora.

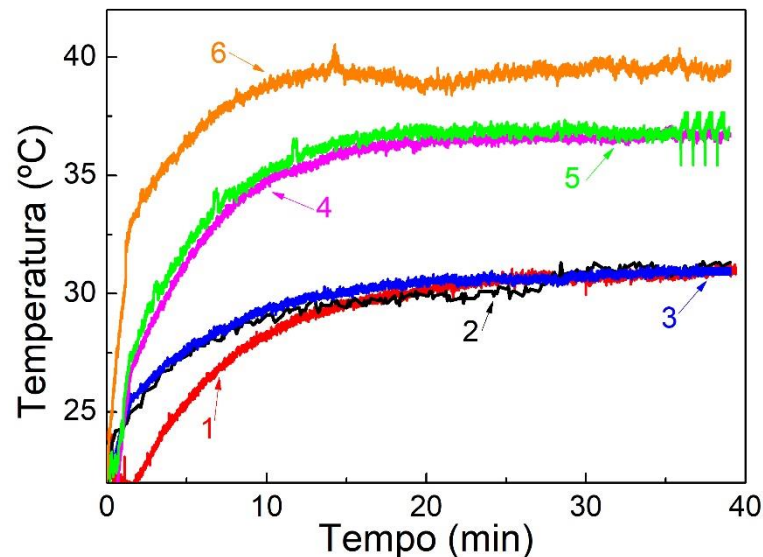
4.4 DESTILAÇÃO DE BIOETANOL USANDO NANOFLUÍDOS PLASMÔNICOS

Com o intuito de aplicar nossos nanofluidos plasmônicos em testes de destilação solar de bioetanol, foram realizados experimentos no simulador solar e em campo com o caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho), doado por uma usina, localizada no município do Cabo de Santo Agostinho/PE. Os experimentos foram análogos aos realizados com as NPs plasmônicas suspensas na mistura de água e etanol, porém desta vez sendo suspensas no vinho. Todos os parâmetros dos experimentos, tais como: temperatura externa, potência de radiação e posição de todos pontos monitorados foram mantidos iguais aos experimentos anteriores.

A figura 49 mostra o incremento da temperatura em função do tempo de exposição à radiação solar (simulador) nas amostras contendo apenas o vinho amostra 1, e as 5 NPs plasmônicas sintetizadas previamente suspensas no vinho. Algumas mudanças podem ser notadas em comparação aos experimentos que utilizavam como solvente a mistura de água e etanol. Por exemplo, é possível notar que as amostras contendo as nanoesferas e nanobastões de ouro com menor tamanho ($RA = 1,8$) não apresentam uma melhora em comparação ao fluido

sem NPs plasmônicas. No entanto, com a adição de nanobastões de ouro com maiores razões de aspecto, um incremento na absorção de radiação pode ser observada mediante o aumento da temperatura de 30° C para 37° C. Como esperado, as nanocascas de SiO₂@Au apresentam a melhor eficiência de absorção de radiação, principalmente devido a seu amplo espectro de absorção de luz.

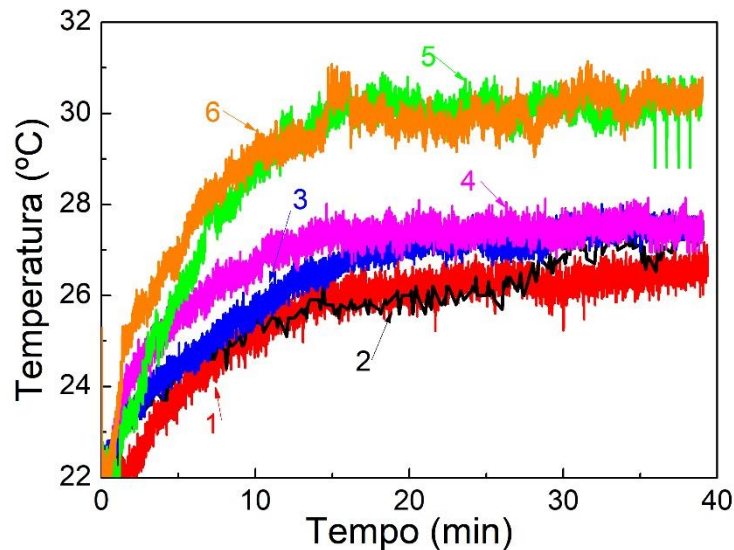
Figura 49 - Comportamento temporal das variações de temperatura dos nanofluidos compostos pelas NPs plasmônica suspensas no caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho).



Fonte: A autora.

As medidas de temperatura também foram realizadas na região ocupada pelo vapor gerado durante o aquecimento, correspondente ao vapor de etanol, como mostra a figura 50. Neste caso, as temperaturas maiores foram atingidas para os coloides contendo nanobastões de ouro, com RA = 3,4, e nanocascas de SiO₂@Au, com a mesma eficiência. Vale notar que as medidas correspondentes ao ponto (SP5) não apresentam diferenças significativas aos da figura 4.18(B), para as amostras 5 e 6, indicando o bom comportamento óptico das NPs plasmônicas para experiências reais com matéria prima industrial.

Figura 50 - Comportamento temporal das variações de temperatura no vapor de etanol gerado pela iluminação com radiação solar dos nanofluidos compostos pelas NPs plasmônica suspensas no caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho).



Fonte: A autora.

Finalmente, foi realizado um experimento completo de destilação solar com as NPs plasmônicas suspensas no vinho, onde o objetivo foi coletar o bioetanol, após os processos de evaporação e condensação. Para isto, foram utilizados três tipos de NPs plasmônicas, as quais apresentaram menor, intermediária e maior eficiência quando monitorado tanto no teste com a mistura de etanol-água como com o vinho. As NPs utilizadas foram as nanoesferas de Au@SiO₂, nanobastões de Au@SiO₂ com RA = 3,4, e nanocascas de SiO₂@Au. A tabela 3 mostra o volume da solução inicial (vinho contendo as NPs plasmônicas) e o volume destilado em cada experimento. Como observado, as nanocascas de SiO₂@Au são capazes de destilar um volume aproximadamente duas vezes maior que a solução de referência, contendo apenas o vinho puro, exposto a radiação solar. Dos resultados da tabela 3 é possível visualizar que os volumes de líquido destilado são altos, chegando a atingir o 62.5% do volume inicial. Desde que a quantidade de álcool no vinho é de aproximadamente 38%, nós podemos afirmar que durante a destilação, além de vaporizar etanol, foi possível vaporizar e condensar uma porção de água, o que levou ao aumento no volume destilado. Isto é um resultado relevante, pois indica que as NPs possuem o potencial suficiente para vaporizar água (que tem um ponto de ebulição maior que o etanol) usando radiação solar, e podem ser usados para aplicações em purificação de água. Para corroborar esta informação, uma perspectiva deste trabalho consiste em realizar a análise de pureza e teor alcoólico das amostras recolhidas.

Tabela 3 - Resultados do teste de destilação solar do bioetanol a partir do uso de NPs plasmônicas

Amostra	Volume Inicial	Volume do destilado
Vinho com NPs		
1 (Vinho puro)	2 mL	700 μ L
2	2 mL	800 μ L
5	2 mL	1050 μ L
6	2 mL	1250 μ L

Fonte: A autora.

Vale ressaltar que embora a temperatura do nanofluido aumente em até 2 vezes, a temperatura local ao redor das NPs, pode atingir valores muito acima da temperatura de ebulição dos solventes (etanol e água), como discutido por (NEUMANN, 2013). Nesses casos, o líquido que encontram-se em contato com a superfície das NPs pode vaporizar rapidamente formando uma camada de vapor que reveste a NP. Sob continua exposição à radiação solar, o volume de vapor incrementa deslocando a NP para a interface entre o líquido-ar (no interior do balão), onde o vapor é liberado e as NPs voltam à solução para repetir o processo de vaporização. A volta das NPs à solução foi monitorado por realizar várias medições consecutivas (10 vezes em nossos experimentos), medindo o espectro de absorção (UV-visível) no final de cada uma delas, apresentando em todas elas o mesmo espectro. Tal resultado garante a reutilização dos nanofluidos plasmônicos em novos processos de destilação, tornando o processo viável. Portanto, as NPs plasmônicas se tornam eficientes para destilação devido a que não precisam aquecer o fluido onde elas se encontram por completo, para vaporizar o solvente ao redor das NPs, permitindo uma melhor eficiência no aproveitamento de absorção de energia solar.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os trabalhos desenvolvidos nesta dissertação abordam desde a projeção de diversas morfologias e tamanhos de NPs plasmônicas, sua fabricação e caracterizações, até sua aplicação em sistemas de captação e absorção de energia solar que podem ser utilizados em coletores e destiladores solares. Para isso, foram estudadas NPs plasmônicas com três morfologias diferentes: nanoesferas de Au@SiO₂, nanobastões de Au@SiO₂ e nanocascas de SiO₂@Au, com diferentes tamanhos e proporções núcleo/casca.

Nos capítulos 1 e 2 foi introduzido a importância do uso de NPs plasmônicas em diferentes sistemas de captação de energia solar, bem como foi realizado um levantamento bibliográfico e discussões sobre os tópicos referentes a energia solar, nanotecnologia plasmônica, sínteses e caracterizações das propriedades químicas e físicas das NPs plasmônicas. A revisão da bibliografia foi de extrema importância para construir as bases do desenvolvimento de toda a pesquisa descrita nesta dissertação.

No início do capítulo 3 foram realizadas simulações numéricas das propriedades de absorção de radiação das NPs plasmônicas, com objetivo de conhecer as melhores dimensões para as diferentes morfologias estudadas nesta dissertação. Após conhecer o tamanho ideal das NPs, foram detalhados as diferentes rotas sínteses usadas para fabricar as NPs plasmônicas, e foram discutidos os métodos de caracterização das diferentes morfologias e dimensões das NPs. Por último, foram descritos os aparatos experimentais usados para realizar os experimentos de absorção de radiação solar usando os nanoflúidos plasmônicos, bem como os experimentos de destilação solar de bioetanol.

O capítulo 4 apresenta os resultados das caracterizações morfológicas, composicionais e estruturais das NPs plasmônicas sintetizadas com diferentes morfologias e tamanhos, a partir das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IFTR) e difração de raios-X (DRX). As imagens e espectros obtidos pelas técnicas de caracterização mostram um bom controle sobre a morfologia e distribuição de tamanho das NPs, bem como sua estabilidade analisada a partir da técnica de potencial Zeta. Além disso, como uma das principais caracterizações contribuindo às aplicação das NPs plasmônicas para aproveitamento

de energia solar, realizou-se medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS-infravermelho, onde foi possível identificar as regiões do espectro de irradiância solar que serão exploradas por cada tipo de nanofluido sintetizado.

Finalmente, foram apresentados os resultados referentes aos experimentos de absorção de radiação solar, em laboratório (simulador) e em campo, a partir do monitoramento da variação de temperatura dos nanofluidos, e do vapor, a perda de massa e a pressão de vapor gerado durante a exposição à radiação solar. Como previsto pela caracterização dos espectros de absorção, os nanofluidos contendo as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ apresentaram melhor desempenho, seguido pelos nanobastões de $Au@SiO_2$ e por último as nanoesferas de $Au@SiO_2$. As NPs com desempenho maior, intermediário e menor foram aplicados em testes de destilação solar, usando o caldo de cana-de-açúcar fermentado (vinho) cedido por uma usina localizada no Cabo de Santo Agostinho – PE, para a extração do bioetanol. Os resultados favoráveis mostram o alto potencial de uso das NPs plasmônicas em processos de destilação, movidos a energia solar, para produzir bioetanol e bebidas alcoólicas, substituindo assim o processo convencional os seus respectivos prejuízos gerados ao meio ambiente.

As perspectivas do presente trabalho consistem em caracterizar as propriedades fundamentais do bioetanol destilado, como o grau de pureza, além de realizar inúmeras repetições dos experimentos para comprovar a viabilidade econômica da proposta para fins industriais. Tendo resultado favoráveis, propõe-se a projeção e fabricação de um protótipo de destilador solar que usa nanofluidos plasmônicos para ser implementado em processos industriais, de pequena escala, na obtenção de bioetanol e/ou bebidas alcoólicas, como a cachaça.

REFERÊNCIAS

- ABDAL, A. D. *et al.* The role of reactive oxygen species (ROS) in the biological activities of metallic nanoparticles. **International journal of molecular sciences**, v. 18, n. 1, p. 120, 2017.
- ADITIYA, H. B. *et al.* Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 66, p. 631-653, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. 2015. **Energia solar**. Disponível em: [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar\(3\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar(3).pdf). Acesso em: 15 dez. 2020.
- Al-harabsheh, M., Abu-Arabi, M. , Mousa, H. , & Alzghoul, Z. (2018). Dessalinização solar com uso de energia solar ainda melhorada por coletor solar externo e PCM . **Engenharia Térmica Aplicada** , 128 , 1030-1040.
- AL-HAYEKA, Imad; BADRAN, Omar O. The effect of using different designs of solar stills on water distillation. **Desalination**, v. 169, n. 2, p. 121-127, 2004.
- ALMEIDA, C. H. A. *et al.* Estudo da viabilidade energética da energia solar no sertão da Paraíba em comparação as principais formas de geração de energia elétrica. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, v. 2, n. 3, p. 23-37, 2019. ISSN: 2448-0959. Disponível em: <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/meio-ambiente/viabilidade-energetica?pdf=26884>. Acesso em: 15 nov. 2020.
- AMENDOLA, V. *et al.* Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**: IOP, Padova, Itália, 2017. DOI 10.1088/1361-648X/aa60f3J. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aa60f3/meta?casa_token=TSh1W4mThU4AAAAA:zUF68zhM8FqSmHn3l-BB6Lg-YfuBVZXnAfKILYvdXO7QII7mCBv8APg2Eibzncu6Duzxztb5gPUz1gA. Acesso em: 15 nov. 2020.
- ARO, Eva-Mari. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. **Ambio**, v. 45, n. 1, p. 24-31, 2016.
- AVILA, H. *et al.* Nanopartículas de prata y oro funcionalizadas in situ con el polímero conjugado fluorescente pPET₃OC₁₂-sqS: Síntesis, propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas. **Superficies y vacío**, v. 21, n. 1, p. 20-25, 2008.
- BARRANCO, Lina Mercedes Daza. **Nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amônio e polímeros aniônicos para estabilização de emulsões Pickering contendo repelente de insetos**. 2018. 101 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- BIRD, L. *et al.* Wind and solar energy curtailment: A review of international experience. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 577-586, 2016.
- BOUIT, P. A. *et al.* Infrared non-linear absorption chromophores with optical limiting properties in telecommunication wavelengths. **Chemistry of Materials** , v. 19, n. 22, pág. 5325-5335, 2007.

CELLESI, F.; TIRELLI, N. Sol-gel synthesis at neutral pH in W/O microemulsion: a method for enzyme nanoencapsulation in silica gel nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 288, n. 1-3, p. 52-61, 2006.

CHAUDHARY, A. *et al.* Morphological effect of gold nanoparticles on the adsorption of bovine serum albumin. **Physical Chemistry**, v. 16, n. 38, pág. 20471-20482, 2014.

CLAYTON, R. Desalination for Water Supply FR/R0013 (35p), Review of Current Knowledge, **Foundation for Water Research**, U.K, Feb. 2006.

CRUZ, A. F. S. *et al.* Eficiência de Extinção em Nanopartículas Metálicas do Tipo Core-Shell Isoladas e Acopladas. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TELECOMUNICAÇÕES, XXXIV.*, 2016, Santarém. **Anais eletrônicos [...]**. Santarém: SBrT, 2016. Disponível em: <https://biblioteca.sbrt.org.br/articles/1375>. Acesso em: 20 out. 2020.

CUSHING, S. K.; WU, N. Progress and perspectives of plasmon-enhanced solar energy conversion. **The journal of physical chemistry letters**, v. 7, n. 4, p. 666-675, 2016.

DAMASCENO, Ana Paula Alves Barreto. **Desinfecção de águas servidas através de tratamento térmico utilizando coletor solar**. 2015. 76 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Piracicaba.

DE OLIVEIRA, P. C.; SANTOS, W. Q.; OLIVEIRA, I. N.; JACINTO, C. Random laser and stimulated Raman scattering in liquid solutions of rhodamine dyes. **Laser Phys. Lett.** 2019.

DEIMINIAT, B. *et al.* Um novo sensor de impressão eletroquímica para ácido acetilsalicílico baseado em polipirrol, sol-gel e SiO₂Nanopartículas @Au core-shell. **Sensors and Actuators B: Chemical** , v. 244, p. 785-795, 2017.

DU, M.; TANG, G. H. Plasmonic nanofluids based on gold nanorods/ nanoellipsoids/nanosheets for solar energy harvesting. **Solar Energy**, v. 137, p. 393-400, 2016.

ELAVAZHAGAN, T.; ARUNACHALAM, K. D. Memecylon edule leaf extrato mediou a síntese verde de nanopartículas de prata e ouro. **International Journal of Nanomedicine** , v. 6, p. 1265, 2011.

FANG, Z. *et al.* Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle. **Nano letters**, v. 13, n. 4, p. 1736-1742, 2013.

FERREIRA, C. S. *et al.* Uso de Nanobastões De Ouro Para O Desenvolvimento De Aulas Práticas De nanotecnologia. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 594-601, 2017.

FILIPIC, M. *et al.* CH₃NH₃PbI₃ perovskite/silicon tandem solar cells: characterization based optical simulations. **Optics express**, v. 23, n. 7, p. A263-A278, 2015.

GOEL, N.; TAYLOR, R. A.; OTANICAR, T. Uma revisão dos coletores solares de absorção direta baseados em nanofluidos: considerações de projeto e experimentos com coletores fotovoltaicos / térmicos híbridos e de geração direta de vapor. **Energia renovável** , v. 145, p. 903-913, 2020.

GORJI, T. B.; RANJBAR, A. A. Uma revisão sobre propriedades ópticas e aplicação de nanofluidos em coletores solares de absorção direta (DASCs). **Revisões sobre energia renovável e sustentável**, v. 72, p. 10-32, 2017.

GUERRA, Maria Izabel da Silva. **Análise do desempenho elétrico de um gerador fotovoltaico com o auxílio da tecnologia PVT**. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis), João Pessoa.

GUERRINI, L.; GRAHAM, D. Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7085-7107, 2012.

GUIVAR, J. A. *et al.* Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized Fe₃O₄ nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 158-166, 2015.

GUO, Chuan Fei. *et al.* Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices. **Light: Science & Applications**, v. 3, n. 4, p. e161-e161, 2014.

HANSEN, J. E.; TRAVIS, L. D. Espalhamento de luz em atmosferas planetárias. **Revisões da ciência espacial**, v. 16, n. 4, pág. 527-610, 1974.

HEMMER, E. *et al.* Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, v. 1, n. 3, p. 168-184, 2016.

HERIZCHI, R. *et al.* Current methods for synthesis of gold nanoparticles. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 596-602, 2016.

HOGAN, N. J. *et al.* Nanoparticles heat through light localization. **Nano letters**, v. 14, n. 8, p. 4640-4645, 2014.

HUANG, Kai *et al.* Direct immobilization of an atomically dispersed Pt catalyst by suppressing heterogeneous nucleation at -40° C. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 45, p. 25779-25784, 2019.

JANKIEWICZ, B. J. *et al.* Silica-metal core-shell nanostructures. **Advances in colloid and interface science**, v. 170, n. 1-2, p. 28-47, 2012.

JASWIR, Irwandi; SUBARA, Deni. Gold Nanoparticles: Synthesis and application for Halal Authentication in Meat and Meat Products. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology**, Malaysia, v. 8, n. 4, p. 1633-1641, 2018.

JULURI, Bala Krishna; JENSEN, Jun Huang Lasse (2016), "Eficiências de extinção, dispersão e absorção de nanopartículas de uma ou várias camadas", (DOI : 10.4231 / D3TH8BP1C). Disponível em: <https://nanohub.org/resources/nmie>. Acesso em: 02 de jun. de 2020.

KANDPAL, D.; KALELE, S.; KULKARNI, S. K. Synthesis and characterization of silica-gold core-shell (SiO₂@ Au) nanoparticles. **Pramana**, v. 69, n. 2, p. 277-283, 2007.

KANNAN, N.; VAKEESAN, D. Solar energy for future world:-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1092-1105, 2016.

KARAMI, M. et al. Propriedades termo-ópticas de nanofluidos de óxido de cobre para absorção direta da radiação solar. **Materiais de energia solar e células solares**, v. 144, p. 136-142, 2016.

KHAN, M. M. *et al.* Evaluation of solar collector designs with integrated latent heat thermal energy storage: a review. **Solar Energy**, v. 166, p. 334-350, 2018.

KHANADEEV, V. A.; KHLEBTSOV, B. N.; KHLEBTSOV, N. G. Optical properties of gold nanoshells on monodisperse silica cores: Experiment and simulations. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 187, p. 1-9, 2017.

KRAJCZEWSKI, J. *et al.* A Role of various nanoparticles in photodynamic therapy and detection methods of singlet oxygen. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 26, p. 162-178, 2019.

KUMAR, K. S. *et al.* Recent advances in two-dimensional nanomaterials for supercapacitor electrode applications. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 2, p. 482-495, 2018.

LEWIS, N. S. Research opportunities to advance solar energy utilization. **Science**, v. 351, n. 6271, 2016.

LI, J.; YU, H *et al.* Design guidelines of periodic Si nanowire arrays for solar cell application. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 24, p. 243113, 2009.

LIN, M. *et al.* "Elastic" Property of Mesoporous Silica Shell: For Dynamic Surface Enhanced Raman Scattering Ability Monitoring of Growing Noble Metal Nanostructures via a Simplified Spatially Confined Growth Method. **American Chemical Society**, v. 7, p. 7516-7525, 2015.

LOHMUELLER, T.; BOCK, E.; SPATZ, J. P. Synthesis of quasi-hexagonal ordered arrays of metallic nanoparticles with tuneable particle size. **Advanced Materials**, v. 20, n. 12, p. 2297-2302, 2008.

LUO, Q. *et al.* Plasmonic effects of metallic nanoparticles on enhancing performance of perovskite solar cells. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 40, p. 34821-34832, 2017.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: uma breve revisão. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 1, p. 126-143, 2015.

MEHRALI, M.; GHATKESAR, M. K.; PECNIK, R. Full-spectrum volumetric solar thermal conversion via graphene/silver hybrid plasmonic nanofluids. **Applied energy**, v. 224, p. 103-115, 2018.

MODI, A. *et al.* A review of solar energy based heat and power generation systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1047-1064, 2017.

MOREIRA, A. F. *et al.* Gold-core silica shell nanoparticles application in imaging and therapy: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 270, p. 168-179, 2018.

- NASCIMENTO, L. R. B. A. **Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e aplicação das mesmas em reações de reduções químicas de p- nitrofenol**. 2019. 78 f. Monografia (Química tecnológica e industrial)- Universidade Federal de Alagoas, Alagoas.
- NASCIMENTO, Lucas Rafael Bezerra de Araújo. **Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e aplicação das mesmas em reações de redução química do p-nitrofenol**. Maceió, 2019. 78f.
- NEUMANN, O. *et al.* Solar vapor generation enabled by nanoparticles. **ACS nano**, v. 7, n. 1, p. 42-49, 2013.
- NIKABADI, H. Rezvani et al. Crescimento gradual de nanossedidos de ouro em sílica para aplicações de núcleo / casca homogênea de SiO₂ @ gold pelo método de redução química. **Physica Scripta** , v. 87, n. 2, p. 025802, 2013.
- NIKOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparação e mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro (NRs) usando o método de crescimento mediado por sementes. **Chemistry of Materials** , v. 15, n. 10, p. 1957-1962, 2003.
- NOTARIANNI, M.; VERNON, K.; CHOU, A.; AJIDA, M.; LIU, J.; MOTTA, N. Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. **Solar Energy**, v. 106, p. 23-37, 2014.
- OCAS, Albert Stevens Reyna. **Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em coloides metálicos**. Orientador: Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Pernambuco, Universidade Federal de Pernambuco, 2012. f. 118.
- OLIVEIRA, Alzira Marques et al. Uma Avaliação das Projeções da ANEEL para Avanço da Energia Solar Fotovoltaica no Brasil em Área Rural. *In: Encontro Nacional de Pós Graduação*, VIII., São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Ed. UNISANTA; São Paulo, SP, 2019. p. 68-72.
- OLIVEIRA, Matheus Antônio Teixeira de. **Desenvolvimento industrial de coletor solar flexível**. 2019. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial)- Escola Superior de Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico de Bragança, Bragança.
- OLIVEIRA, N. T. C. *et al.* Light disorder as a new degree of randomness for taming random lasers. Submitted to **Nat. Photonics**.
- OSORIO, B. L. L.; ECHEVERRI, M.; GIRALDO, L. F. Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. **Scientia et Technica**, v. 4, n. 36, p. 169-173, 2007.
- OTANICAR, T. P. *et al.* Nanofluid-based direct absorption solar collector. **Journal of renewable and sustainable energy**, v. 2, n. 3, p. 033102, 2010.
- PARK, T. H.; JANG, D. J. Laser-induced fabrication of porous gold nanoshells. **Nanoscale**, v. 10, n. 43, p. 20108-20112, 2018.
- PEREIRA, L. F. S.; ROZZA, B. Processo automático para limpeza de sistemas fotovoltaico. **Engenharia Elétrica-Pedra Branca**, 2019.

PEREIRA, N. X. Desafios e perspectivas da energia solar fotovoltaica no Brasil: geração distribuída vs geração centralizada. 2019.

PETKOV, Valeri et al. Surface atomic structure and functionality of metallic nanoparticles: a case study of Au–Pd nanoalloy catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 7854-7866, 2017.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, J. U. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing - A review. **Analytica Chimica Acta**, Canadá, n. 706, p. 8-24, 5 ago. 2011. DOI 10.1016/j.aca.2011.08.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267011011196>. Acesso em: 20 jul. 2020.

PILENI, M. P. Supra-and nanocrystallinities: a new scientific adventure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 50, p. 503102, 2011.

QAZI, U. Y.; JAVAID, R. A review on metal nanostructures: preparation methods and their potential applications. **Advances in Nanoparticles**, v. 5, n. 1, p. 27-43, 2016.

RAMOS, João Paulo Augusto. **Calibração e avaliação de modelos para estimativa da radiação solar global para o Brasil**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Sistemas Agrícolas) - Universidade de São Paulo, Piracicaba.

RAVAL, D. *et al.* Solar to chemical energy conversion using titania nanorod photoanodes augmented by size distribution of plasmonic Au-nanoparticle. **Materials Chemistry and Physics**, v. 231, p. 322-334, 2019.

RECH, C.; SOARES, C. Metodologia de dimensionamento de um gerador fotovoltaico para sistemas autônomos. **Seminário de Iniciação Científica**, v. 15, 2007.

REHBOCK, C. *et al.* Size control of laser-fabricated surfactant-free gold nanoparticles with highly diluted electrolytes and their subsequent bioconjugation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 9, p. 3057-3067, 2013.

REILLY, D.; WARDE, C. Características temporais da radiação de dispersão única. **JOSA**, v. 69, n. 3, pág. 464-470, 1979.

REIS, M. A. F.; PROCHNOW, T. R.; NETO, A. S. A. Ciências e matemática em pesquisas com células fotovoltaicas de silício em engenharia. **Revista de Ensino de Engenharia**, v. 39, 2020.

RENUKA, H. *et al.* Plasmonic gold nanorods mediated p-BFCrO/n-rGO heterojunction in realizing efficient ferroelectric photovoltaic devices. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 109, p. 104937, 2020.

RODRIGUES, Felipe Pereira. Obtenção e estudo de uma superfície seletiva para coletores solares térmicos a partir de resíduos de granito. 2014.

ROSSETO, R. E. *et al.* Panorama do etanol brasileiro. **Acta Iguazu**, v. 6, n. 5, p. 13-22, 2017.

RUTHER, R.; COLLE, S.; ABREU, S. L. Economic evaluation and optimization of hybrid diesel/photovoltaic systems integrated to utility grids. **Solar Energy**, v. 76, n. 1-3, p. 295-299, 2004.

SAKTHISABARIMOORTHY, A.; DHAS, S. A. M. B.; JOSE, M. Fabrication and nonlinear optical investigations of SiO₂@ Ag core-shell nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, p. 69-75, 2017.

SANTOS, J. F. L. *et al.* Ressonância De Plasmon De Superfície Localizado E Aplicação Em Biossensores E Células Solares. **Química Nova**, Porto Alegre- RS, v. 39, n. 9, p. 1098-1111, 15 jul. 2016.

SAPIENZA, Riccardo. Determining random lasing action. **Nature Reviews Physics**, p. 1-6, 2019.

SATO, Y.; NAYA, S.; TADA, H. A new bimetallic plasmonic photocatalyst consisting of gold (core)-copper (shell) nanoparticle and titanium (IV) oxide support. **APL Materials**, v. 3, n. 10, p. 104502, 2015.

SCACHETTI, M. T. *et al.* A RenovaCalc aplicada ao biocombustível etanol de cana-de-açúcar. *In: Congresso Brasileiro Sobre Gestão Do Ciclo De Vida*, 6., 2018, Brasília. **Anais [...]**. Brasília: Ed. IBICT; Brasília, DF: 2018. p. 150-154.

SILVA, J. *et al.* Environmental impacts caused by solar energy photovoltaics in Brazil/Impactos ambientais causados por energia solar fotovoltaica no Brasil. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 11, p. 22757-22762, 2017.

SILVA, Juliana Almerino. **Investigação de diferentes condições de cultivo beauveria bassiana para micossíntese de nanopartículas de prata**. 2019. 58 f. Dissertação (Ciências Farmacêuticas)- Universidade Federal de Alagoas, Alagoas.

SILVA, Renato Barbosa. **Materiais Micro e Nanoestruturados para Aplicações Fotônicas**. 2015. 192f. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SMITH, D. K.; KORGEL, B. A. The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods. **Langmuir**, v. 24, n. 3, p. 644-649, 2008.

SOUTINHO, L. C.; ROSÁRIO, F. J. P.; DE LIMA, A. A. Mapeamento de rotas tecnológicas do setor sucro energético brasileiro. Mudança tecnológica na produção de etanol derivado da cana de açúcar. **Revista Economia Política do Desenvolvimento**, v. 6, n. 18, p. 80-89, 2019.

SOUZA TERRA, J. C. **Sílica mesoporosa funcionalizada com grupos nitrogenados como suporte para a entrega e sequestro de espécies de cobre cataliticamente ativas na reação de acoplamento A3**. 2017. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SOUZA, Rui Barbosa *et al.* Influencia das variants atmosfericas na degradação dos materias na construção civil. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, São Paulo, v.13, n.1, p 1-19, JAN-JUN 2017.

SUMNER, Ryan et al. Analysis of optical losses in high-efficiency CuInS₂-based nanocrystal luminescent solar concentrators: balancing absorption versus scattering. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 6, p. 3252-3260, 2017.

SUN, Y. *et al.* Coherent plasmonic random laser pumped by nanosecond pulses far from the resonance peak of silver nanowires. **JOSA B**, v. 30, n. 9, p. 2523-2528, 2013.

SZYCHOWSKI, B.; PELTON, M.; DANIEL, M. C. Preparation and properties of plasmonic-excitonic nanoparticle assemblies. **Nanophotonics**, v. 8, n. 4, p. 517-547, 2019.

THANH, N.T.K; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.

TIGHE-NEIRA, R. *et al.* I. Nanopartículas metálicas influenciam a estrutura e função do aparato fotossintético das plantas. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 130, p. 408-417, 2018.

VAN RIJN, Rick et al. Techno-economic evaluation of cellulosic ethanol production based on pilot biorefinery data: a case study of sweet sorghum bagasse processed via L+SScF. **BioEnergy Research**, v. 11, n. 2, p. 414-425, 2018.

VAQUEIRO-CONTRERAS, Michelle et al. Identification of the mechanism responsible for the boron oxygen light induced degradation in silicon photovoltaic cells. **Journal of Applied Physics**, v. 125, n. 18, p. 185704, 2019.

VENKATESH, Nagasamy et al. Metallic nanoparticle: a review. **Biomedical Journal of Scientific & Technical Research**, v. 4, n. 2, p. 3765-3775, 2018.

VIEIRA, A. M. *et al.* Influence of light disorder on the spatial coherence of the coupled regime of stimulated Raman scattering and random lasing. Submitted to **The Journal of Physical Chemistry C**.

VIJAYARAGHAVAN, K.; ASHOKKUMAR, T. Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: a review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 5, p. 4866-4883, 2017.

WANG, M.; YE, M.; LOCOZZI, J.; LIN, C.; LIN, Z. Plasmon-Mediated Solar Energy Conversion via Photocatalysis in Noble Metal/Semiconductor Composites. **Advanced Science**, v. 3, n. 6, p. 1600024, 2016.

WANG, Z. *et al.* Nanolasers enabled by metallic nanoparticles: from spasers to random lasers. **Laser & Photonics Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1700212, 2017.

WANI, S. N.; SANGANI, A. S. Absorption and scattering coefficients for metallic nanospheres near a substrate. **OSA Continuum**, v. 2, n. 2, p. 279-297, 2019.

WERNER, Jérémie et al. Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with cell area > 1 cm². **The journal of physical chemistry letters**, v. 7, n. 1, p. 161-166, 2016.

WON, K. H.; LEE, B. J. Effect of light scattering on the performance of a direct absorption solar collector. **Frontiers in Energy**, v. 12, n. 1, p. 169-177, 2018.

- XUE, H. *et al.* Boosting the Sensitivity of a Photoelectrochemical Immunoassay by Using SiO₂@polydopamine Core–Shell Nanoparticles as a Highly Efficient Quencher. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 3, pág. 1579-1588, 2019.
- YANG, P.; PORTALÈS, H.; PAULE PILENIA, M. Dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal quasispherical nanoparticles on their crystallinity-related morphologies. **The Journal of Chemical Physics**, Paris, França, n. 134, p. 024-507, 11 jan. 2011. DOI <https://doi.org/10.1063/1.3523645>. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3523645>. Acesso em: 21 abr. 2020.
- YASHCHUK, V. P. Coupled effect of stimulated Raman scattering and random lasing of dyes in multiple scattering medium. **Laser Phys.** 2015.
- YE, X. *et al.* Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods. **Nano letters**, v. 13, n. 2, p. 765-771, 2013.
- YOSHIKAWA, K.; KAWASAKI, H.; YOSHIDA, W.; KONISHI, T. I. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. **Nature energy**, v. 2, n. 5, p. 17032, 2017.
- YU, P. *et al.* Effects of plasmonic metal core-dielectric shell nanoparticles on the broadband light absorption enhancement in thin film solar cells. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2017.
- ZANGANEH, Peyman *et al.* Efficiency improvement of solar stills through wettability alteration of the condensation surface: An experimental study. **Applied Energy**, v. 268, p. 114923, 2020.
- ZAPATA, M. H. *et al.* G. Plasmon response and electron dynamics in charged metallic nanoparticles. **Langmuir**, v. 32, n. 11, p. 2829-2840, 2016.
- ZHANG, N. *et al.* Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles. **Nature Photonics**, v. 10, n. 7, pág. 473-482, 2016.
- ZHENG, D. *et al.* Unconventional route to hairy plasmonic/semiconductor core/shell nanoparticles with precisely controlled dimensions and their use in solar energy conversion. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 15, p. 5271-5278, 2015.
- ZUFFO, Antônio Carlos. O Sol, o motor das variabilidades climáticas. **Revista DAE**, v. 63, n. 198, p. 6-24, 2015.

APÊNDICE A- NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS EM LASERS ALEATÓRIO.

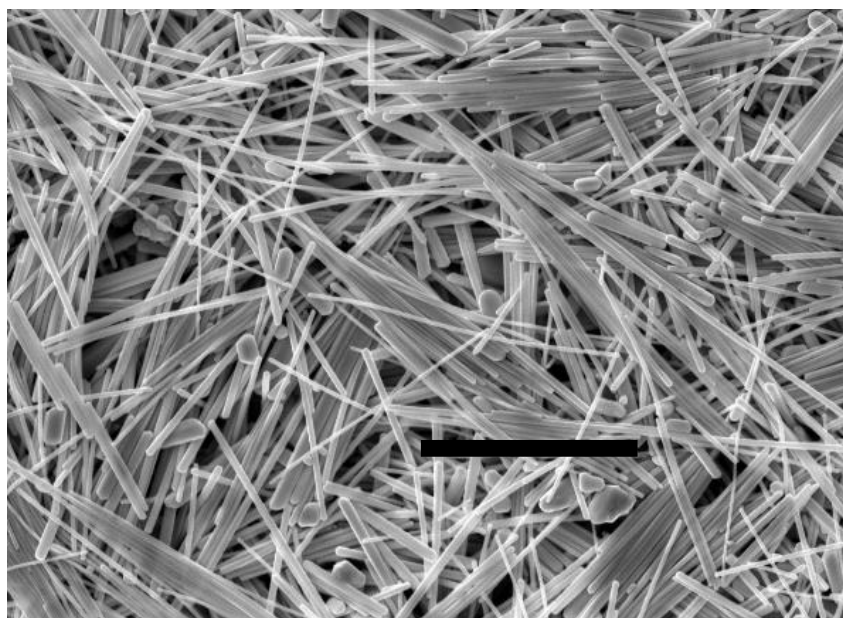
Em paralelo ao estudo principal de nanoflúidos plasmônicos para absorção e aproveitamento de energia solar, desenvolvido nessa dissertação, NPs plasmônicas também foram fabricadas para serem aplicadas em estudos de lasers aleatório (LA). Como sabemos, LASER é um acrônimo para Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação (do inglês Light Amplification Stimulated Emission of Radiation). Lasers convencionais possuem três componentes básicos: (i) O meio de ganho composto por átomos ou moléculas que devem ser excitados a estados de maior energia que o seu estado fundamental; (ii) A fonte de bombeamento que insere a energia necessária para excitar os átomos do meio de ganho; (iii) A cavidade óptica, composto por dois espelhos com o principal objetivo de refletir os fótons emitidos pelo meio ativo no próprio meio, e assim dar origem ao fenômeno de amplificação da emissão estimulada (SMITH, 2008 e WANG, 2017). Os LAs utilizam os mesmos elementos básicos, porém a cavidade óptica é substituída por um meio composto de partículas espalhadoras que são responsáveis pela retroalimentação de e amplificação da luz (SAPIENZA, 2019). Os LAs apresentam diversas vantagens em comparação com lasers convencionais, sendo a principal aplicação o uso como fontes de iluminação de sistemas de imagens, devido a sua baixa coerência espacial. Em nossos estudos, dois tipos de morfologias de NPs plasmônicas foram utilizadas como partículas espalhadoras aplicadas em LAs: as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$, descrita na seção 3.2.4, e nanofios de prata, cuja procedimento de síntese e suas caracterizações são descritos a seguir.

Os nanofios de Ag foram fabricados através do método poliol (SUN, 2013), mediante uma reação assistida por PVP (massa molar: 55000) em etileno glicol (EG) e empregando NaCl como aditivo promotor de crescimento. Inicialmente, uma solução contendo 334 mg de PVP em 20 mL de EG foi aquecido a 180 °C, em banho de areia. Durante todo o processo de síntese, a mistura reacional foi mantida sob temperatura constante, agitação magnética moderada e refluxo de água. Após a solução passar 5 minutos a temperatura de 180 °C, 50 µL de NaCl (0,43 M) e 50 µL de AgNO_3 (0,43 M), ambos em EG, foram simultaneamente injetados na mistura quente, resultando na formação instantânea de um precipitado branco, constituído por nanocubos de AgCl. As quantidades equimolares previamente adicionadas de NaCl e AgNO_3 permitiram atingir uma concentração final de AgCl de 1,1 mM. A reação foi mantida em agitação por 25 minutos, então pequenas quantidades de Ag metálico são formadas na superfície dos nanocubos de AgCl. A formação de nanopartículas de Ag, nesse período, faz com que a reação mude de cor de branco para amarelo cremoso, que escurece gradativamente. Posteriormente, 10 mL de AgNO_3 (0,12 M) foram adicionados gota a gota usando uma bomba

de seringa, a uma taxa de 25 mL/h para os primeiros 8,33 mL, e os 1,67 mL restantes foram gotejados em 1 minuto. Durante este estágio, mudanças na cor de reação da mistura de oliva para marrom claro e finalmente cinza-prata foram observadas indicando a formação completa dos nanofios de Ag. A mistura foi mantida nas mesmas condições durante 15 minutos e em seguida colocada para esfriar até chegar à temperatura ambiente. Por fim, para a remoção dos subprodutos, 100 mL de água foram adicionados ao coloide, para ser lavados e centrifugados a 3000 rpm durante 20 min. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e o precipitado, contendo os nanofios de Ag, foram redispersos em metanol.

Para garantir a formação dos nanofios de Ag, foram realizadas caracterizações morfológica, estrutural e óptica da amostra. A forma e o tamanho dos nanofios foram caracterizados através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A metodologia de preparação da amostra e o microscópio utilizado para a caracterização são os mesmos descritos na seção 3.3.2. A figura 51 mostra uma imagem MEV dos nanofios de prata os quais apresentam uma alta razão de aspecto. Algumas partículas com menor tamanho (subprodutos) são observados devido ao crescimento não homogêneo dos nanofios. Entretanto, a quantidade de subprodutos é baixa e não afeta os resultados de LA.

Figura 51 - Imagem MEV dos nanofios de prata. A barra em preto representa a escala de 5 μm na imagem.

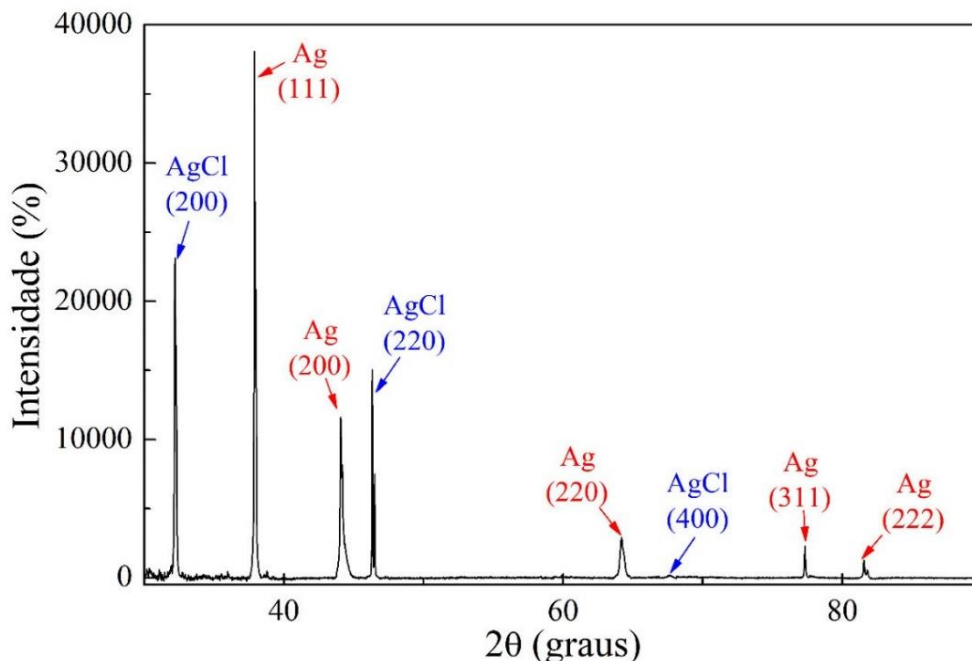


Fonte: A autora.

A figura 52 mostra o espectro de difração de Raios X realizado para as amostras dos nanofios de prata. O difratograma exibe picos com uma intensidade relevante em $2\theta = 32,2^\circ$, $47,4^\circ$ e 67° referentes aos nanocubo de AgCl. Já os picos encontrados $2\theta = 38^\circ$ e $44,4^\circ$, $64,4^\circ$,

77,4° e 81,5 °, são referentes as orientações dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) justificando a estrutura cubica de face centrada da prata (SUN, 2002).

Figura 52 - DRX dos nanofios de prata.

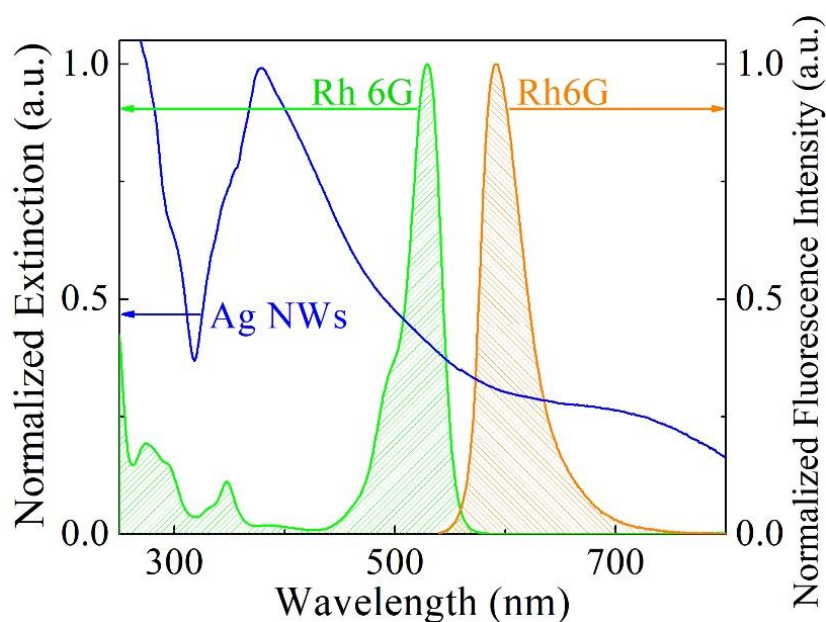


Fonte: A autora.

O espectro de extinção (UV-VIS- infravermelho) do coloide contendo os nanofios de Ag é mostrado na figura 53 (espectro em azul). O pico mais predominante em 378 nm corresponde à ressonância (dipolar) de LSP ao longo do eixo transversal dos nanofios de Ag. A banda pequena em 350 nm é atribuído à ressonância de LSP quadrupolar, excitada nas facetas transversais dos nanofios, como discutido em (Yashchuk, 2015). A banda de LSP longitudinal, que é comumente observada em maiores comprimentos de onda para NPs em forma de nanobastões (ver figura 4.13), não é claramente observada no espectro devido ao longo comprimento dos nanofios de Ag.

As curvas verde e laranja da figura A3 ilustram os espectros de absorção e emissão de uma solução etanólica de Rodamina 6G (Rh6G) usada como meio de ganho nos experimentos de LAs.

Figura 53 - Espectro de extinção dos nanofios de Ag (azul) e espectros de absorção (verde) e emissão (laranja) da Rodamina 6G.

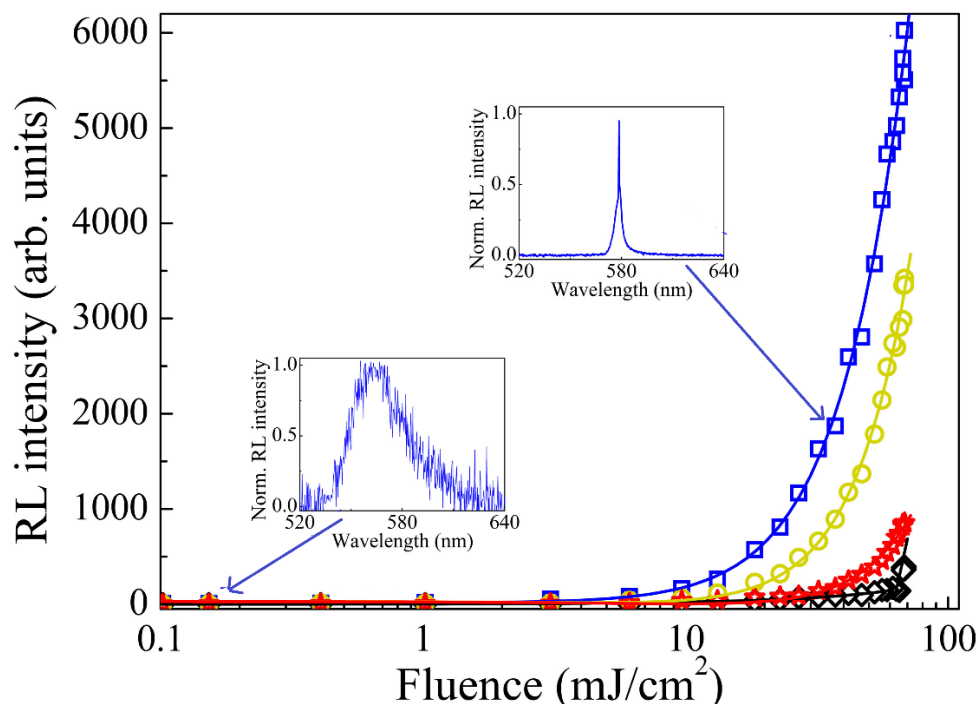


Fonte: A autora.

Para os experimentos de LA, as nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$ e os nanofios de Ag foram suspensos em soluções de Rodamina 6G, dissolvidas em etanol e metanol, respectivamente. No primeiro caso, a concentração das nanopartículas espalhadoras (nanocascas de $\text{SiO}_2@Au$) foi de $8,8 \times 10^{10}$ partículas/mL e a de Rodamina 6G (2 mM), injetadas em uma cubeta de quartzo de 10 mm de espessura. Para excitar as amostras foi utilizado um laser que emite pulsos em 532 nm, com tempo de duração de 7 ns e taxa de repetição de 10 Hz. Entretanto, uma nova metodologia foi utilizada para otimizar a eficiência dos LAs que consiste em introduzir uma desordem na luz que bombeia o meio de ganho. Desde que o presente Apêndice corresponde a um trabalho complementar da dissertação, a seguir são brevemente mencionados os resultados mais relevantes dos experimentos de LA. Maiores detalhes podem ser encontrados em (Oliveira *et al*; Vieira *et al*).

A figura 54 mostra que a partir do bombeamento com diferentes padrões de luz desordenados, a intensidade emitida pelos LAs pode ser otimizada em até 15,7 vezes (curva azul) se comparada ao bombeamento tradicional com feixes que apresentam uma distribuição de intensidade uniforme (curva preta). Além disso, uma diminuição de 6 vezes no limiar de intensidade para geração de LA também é observado.

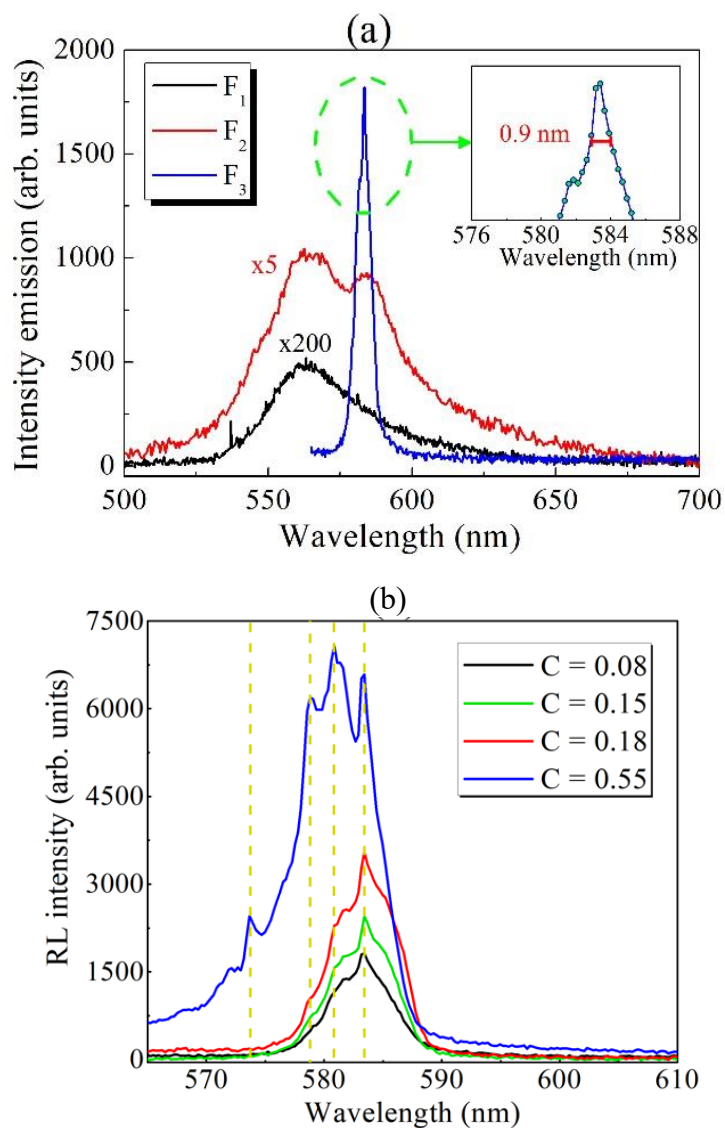
Figura 54 - Intensidade de emissão de RL em função da fluência de excitação, a partir do bombeamento com feixes de luz desordenados. O grau de desordem foi definido pelo contraste de intensidade do feixe correspondente a: 0,08 (losango preto), 0,15 (estrelas vermelhas), 0,37 (círculos amarelos) e 0,55 (quadrados azuis).



Fonte: A autora.

Um estudo de LA similar foi realizado utilizando os nanofios de Ag como partículas espalhadoras. Neste caso, a concentração de Rodamina 6G foi de 17 mM e dos nanofios de 5.2 mg/mL. A figura 55(a) mostra que para uma baixa fluência (energia do pulso por unidade de área) incidente, o espectro de emissão corresponde a uma ampla fotoluminescência (da Rodamina), com uma largura de linha de emissão de 46 nm. Com o aumento da fluência incidente o espectro de emissão se estreita até exibir picos de 0.9 nm, indicando um comportamento de LA. A figura A5(b) mostra que além de otimizar a intensidade de emissão dos LAs em 583,41 nm, outros picos podem ser visualizados no topo da banda de emissão, correspondente a novos modos de LA. Os picos em 573.71 nm, 578.81 nm, 580.81 nm, 583.41 nm são referentes aos modos de ressonância Raman da Rodamina 6G em 1366 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} , respectivamente (DE OLIVEIRA, 2019). Por tanto usando os nanofios de Ag, foi possível excitar um regime acoplado entre o fenômeno de RL e espalhamento Raman estimulado.

Figura 55 - a) Espectros de emissão de nanofios de Ag suspensos em uma solução metanólica de Rh 6G, bombeada por diferentes fluências incidentes $F_1 = 4 \text{ mJ/cm}^2$, $F_2 = 50 \text{ mJ/cm}^2$ e $F_3 = 100 \text{ mJ/cm}^2$. (b) Espectro de emissão LA bombeado por luz desordenada com diferentes contrastes de intensidade.



Fonte: A autora.