

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

Curso de Física de Materiais

Gabriel Oliveira Corrêa

Estudo da taxa de geração de vapor
em soluções coloidais contendo
nanopartículas metálicas



Uberlândia - MG

2019

GABRIEL OLIVEIRA CORRÊA

ESTUDO DA TAXA DE GERAÇÃO DE VAPOR EM SOLUÇÕES COLIDAIS CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. DJALMIR NESTOR MESSIAS

Uberlândia - MG

2019

GABRIEL OLIVEIRA CORRÊA

ESTUDO DA TAXA DE GERAÇÃO DE VAPOR EM SOLUÇÕES COLIDAIS CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. DJALMIR NESTOR MESSIAS - Orientador

UFU

Prof. JADER DE SOUZA CABRAL

UFU

Prof. JOÃO CARLOS DE OLIVEIRA GUERRA

UFU

Uberlândia - MG

2019

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família, principalmente aos meus pais, Sandra e Alessandro, por todo o apoio, amor e compreensão, e por acreditarem em mim desde o começo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Djalmir, por me acolher a cerca de 3 anos atrás e continuar me orientando desde então, provendo conhecimento e conselhos durante toda a minha graduação.

Agradeço aos professores Cristiano e Wellington Akira por abrirem as portas dos laboratórios para que fosse possível a realização dos experimentos feitos neste trabalho, além da preparação e do fornecimento das nanopartículas metálicas.

Agradeço aos alunos Marcos, Jeann e Othon por também estarem disponíveis toda vez que eu enchia a paciência pra poderem abrir os laboratórios.

Agradeço aos laboratórios multiusuário dos Institutos de Física e de Química da UFU, por disponibilizar os equipamentos necessários para a realização dos experimentos.

Agradeço aos professores do Instituto de Física da UFU, por todo o conhecimento passado e pela ajuda na minha formação.

Agradeço aos meus amigos dentro e fora da UFU, principalmente à galera que sempre me encontra no mesmo cantinho do RU à noite, vocês deixaram a experiência na universidade bem menos solitária.

Agradeço à Daniella pelo apoio e amizade durante esses anos, e por ser a pessoa que me convenceu a realmente buscar o que eu gostava, que acabou sendo a Física.

Agradeço a todo mundo que me apoiou em algum momento e acreditou que eu tinha algum potencial. Por menor que seja o apoio, muito obrigado.

Por fim, agradeço a UFU e ao CNPq pelo apoio financeiro. Aonde sou grato ao não colapso da universidade pública brasileira previamente à minha formação.

Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre as propriedades fototérmicas de soluções coloidais contendo nanopartículas metálicas em água. Foram utilizadas nanopartículas de ouro e de óxido de níquel. Sabe-se que as características termo-ópticas de solventes, como a água, sofrem variações devido à presença das nanopartículas. Na escala nanométrica estes efeitos estão relacionados à ressonância de plasmons de superfície. Para caracterizar estas soluções coloidais foram realizadas medidas de difusividade térmica e absorção óptica através da técnica de Lente Térmica e do uso da Lei de Lambert-Beer, respectivamente. Por fim, foi medida a taxa de evaporação da água na presença das nanopartículas metálicas sob as seguintes condições: diferentes concentrações, diferentes tamanhos e diferentes materiais. Observamos que existe uma concentração ótima que fornece a maior taxa de evaporação. A partir dela, a taxa começa a diminuir. Este efeito foi atribuído à competição entre a absorção e o espalhamento de luz nas amostras. Assim, demonstramos que a adição de ouro à água aumenta sua taxa de evaporação em no máximo 50%, enquanto a adição de óxido de níquel gerou um aumento máximo de 62%. Isto nos leva a considerar estas soluções como possíveis candidatas a aplicações tecnológicas, como terapia fototérmica de combate ao câncer e na esterilização de equipamentos médicos.

Palavras chave: nanopartículas metálicas, taxa de evaporação, lente térmica, espectroscopia óptica.

Abstract

In this work, a study was performed on the photothermal properties of colloidal solutions, adding metallic nanoparticles in water. Gold and nickel oxide nanoparticles were used. The thermo-optical characteristics of the solvent, water, changes due to the presence of nanoparticles. On this scale, these effects are related to the surface plasmon resonance. To characterize these colloidal solutions, thermal diffusivity and optical absorption measurements were performed using the Thermal Lens technique and the Lambert-Beer Law, respectively. Finally, the water evaporation rate in the presence of metal nanoparticles was measured under the following conditions: different concentrations, different sizes, and different materials. We observe that there is an ideal concentration that provides us the highest evaporation rate. From it, the rate starts to decrease. This effect was attributed to the competition between light absorption and scattering in the samples. Thus, we demonstrate that adding gold to water increases its evaporation rate by a maximum of 50% while adding nickel oxide generates a maximum increase of 62%. This leads us to consider these solutions as potential candidates for technological applications such as cancer photothermal therapy and sterilization of medical equipment.

Keywords: vapor generation rate, metallic nanoparticles, optical spectrometry, thermal lens

Sumário

1	Introdução	1
2	Lente Térmica	3
2.1	O efeito de Lente Térmica	3
2.2	Determinação dos parâmetros geométricos para a Lente Térmica	6
2.3	Montagem experimental da Lente Térmica	9
3	A absorção óptica	11
3.1	Lei de Lambert-Beer	11
3.2	O coeficiente de absorção	13
3.3	O espectro de absorção	14
4	Taxa de evaporação	16
4.1	Troca de calor	16
4.2	Montagem experimental	19
5	Material	22
5.1	Nanopartículas de Au	22
5.1.1	Preparação das nanopartículas de Au	22
5.1.2	O tamanho das nanopartículas de Au	23
5.1.3	As soluções coloidais contendo nanopartículas de Au	25

5.2	Nanopartículas de NiO	26
5.2.1	Preparação das nanopartículas de NiO	26
5.2.2	O tamanho das nanopartículas de NiO	26
5.2.3	As soluções coloidais de nanopartículas de NiO	28
6	Resultados	31
6.1	Amostras contendo nanopartículas de Au	31
6.1.1	Lente Térmica e a Difusividade Térmica	31
6.1.2	O coeficiente de absorção	33
6.1.3	A taxa de evaporação	35
6.2	Amostras contendo nanopartículas de NiO	37
6.2.1	O coeficiente de absorção	37
6.2.2	A taxa de evaporação	41
6.3	Análise geral da taxa de evaporação	44
7	Conclusão	46
	Referências	52

Lista de Figuras

2.1	Esquemática da distribuição da intensidade do feixe gaussiano	3
2.2	Comportamento da lente térmica de acordo com a variação do caminho óptico .	4
2.3	a) Simulação do efeito de Lente Térmica para uma amostra que representa uma lente divergente; b) Simulação do efeito de Lente Térmica para uma amostra que representa uma lente convergente.	6
2.4	Configuração dos feixes no modo descasado	7
2.5	a) Eixos das coordenadas a fim de determinar o diâmetro do feixe; b) Configuração do trilho óptico para a medida do diâmetro de feixe.	8
2.6	a) Imagem obtida através do medidor de cintura de feixe para ω_{oe} ; b) Imagem obtida através do medidor de cintura de feixe para ω_{op} ; c) Imagem obtida através do medidor do raio do feixe para ω_p	8
2.7	Configuração experimental para a realização das medidas de Lente Térmica . .	10
3.1	Ilustração da perda da intensidade do feixe de luz ao atravessar a amostra . . .	12
3.2	a) Aparato para a obtenção da potência P_{in} de entrada; b) Aparato para a obtenção da potência P_{out} de saída.	14
3.3	Diagrama simplificado do funcionamento de um espectrofotômetro	15
4.1	Ilustração simplificada da interação de uma onda eletromagnética com uma nanopartícula resultando no efeito de ressonância de plasmon de superfície. . . .	16
4.2	Ilustração da oscilação da nuvem de elétrons das nanopartículas metálicas a partir da interação com um campo elétrico.	17

4.3	Espectro da lâmpada de xenom utilizada no experimento. O espectro de emissão solar [1] mostrada no detalhe, para comparação.	19
4.4	Aparato experimental para a medida da taxa de evaporação das soluções contendo nanopartículas de Au composto por: 1) lâmpada de xenônio; 2) e 3) lentes esféricas; 4) Amostra; 5) Balança Analítica; 6) Suporte para a lâmpada e as lentes; 7) Hastes para suspender os suportes.	20
4.5	Aparato experimental para a medida da taxa de evaporação das soluções nanopartículas de NiO composto por: 1) Laser emitindo um feixe com 405 nm; 2) Lente divergente; 3) Amostra; 4) Balança Analítica.	21
4.6	Gráfico da variação da massa da água em função do tempo para os diferentes para os aparatos utilizados na evaporação das amostras com a) nanopartículas de ouro e b) nanopartículas de NiO.	21
5.1	a) Imagem das nanopartículas de ouro obtidas através do microscópio eletrônico de transmissão; b) Histograma utilizado para a obtenção do tamanho das nanopartículas da amostra 1. Ambas as figuras foram obtidas pelo GPMES da UFU.	23
5.2	Espectro de absorção normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro nas soluções coloidais.	24
5.3	Estado de algumas soluções de nanopartículas de ouro após um período de aproximadamente 2 meses, as manchas escuras são aglomerações de nanopartículas.	25
5.4	Espectro de absorção normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO.	27
5.5	Coloração das soluções contendo diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO.	29
5.6	Espectro de absorção não normalizado dos diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO, com destaque para a absorbância máxima das amostras em função do tamanho das nanopartículas.	29
6.1	Exemplo de sinal de Lente Térmica obtido para uma das amostras.	31

6.2	Gráfico da difusividade térmica em função dos diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro.	32
6.3	Gráfico da potência de saída em função da potência de entrada para o feixe de excitação para cada uma das amostras.	33
6.4	Gráfico do coeficiente de absorção em função dos diferentes tamanhos de nanopartículas de Au.	34
6.5	Espectro de absorção não normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro nas soluções coloidais.	34
6.6	Gráfico da variação de massa da amostra em função do tempo para diferentes concentrações da amostra contendo nanopartículas de ouro com diâmetro de: a) 14 nm ; b) 22 nm.	35
6.7	Gráfico da variação da massa e da temperatura em função do tempo obtido por Ishii et al. [2] para a evaporação de nanopartículas de silício.	36
6.8	Gráfico da taxa de evaporação em função da concentração das amostras contendo nanopartículas de ouro com diâmetro de: a) 14 nm ; b) 22 nm.	37
6.9	Gráficos de P_{out} em função de P_{in} para as amostras contendo diferentes concentrações de nanopartículas NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.	38
6.10	Gráficos do coeficiente de extinção em função da concentração para as amostras contendo nanopartículas de NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.	40
6.11	Gráfico do coeficiente de extinção em função do tamanho das nanopartículas de NiO para a mesma concentração de $9,07 \times 10^{-5}$ Vol%	40
6.12	Gráfico da variação de massa em função do tempo para diferentes concentrações das amostras contendo nanopartículas de NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.	42
6.13	Gráfico da taxa de evaporação em função da concentração para diferentes amostras contendo nanopartículas de NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.	43

Lista de Tabelas

2.1	Valores dos parâmetros geométricos utilizados no experimento de Lente Térmica.	9
5.1	Tamanho das nanopartículas de ouro das soluções colidais utilizadas.	24
5.2	Tamanho das nanopartículas de óxido de níquel das soluções utilizadas.	26
5.3	Concentrações obtidas para soluções contendo os diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO.	28

1. Introdução

Nanopartículas¹ metálicas, como por exemplo as de ouro e prata, contêm características importantes que as diferem de partículas com uma escala maior. A principal dessas características é o surgimento de propriedades ópticas que estão relacionadas com a ressonância de plasmon² de superfície [3, 4]. Essa ressonância é gerada a partir da interação entre as nanopartículas e o campo eletromagnético da luz. No local em que ocorre a incidência de luz, o campo eletromagnético irá gerar um dipolo elétrico nas cargas da superfície metálica que resulta em uma oscilação coletiva dos elétrons de condução dessas partículas. Esse efeito engrandece propriedades ópticas das nanopartículas, como a sua absorção e seu espalhamento em certos comprimentos de onda. Essas propriedades são importante para partículas na escala nano, pois teremos que essas partículas têm tamanho menor que o comprimento de onda da luz incidente, aonde o campo eletromagnético penetra o metal e polariza os elétrons de condução [5].

Assim, é ideal a procura de nanopartículas metálicas que contém uma boa eficiência de transdução luz-calor, de acordo com a propriedade da ressonância de plasmon de superfície. A partir dessa característica, é possível a utilização desses materiais para aplicações biológicas como a terapia fototérmica de combate ao câncer [6–8], entrega de medicamentos ao organismo [9] e imageamento celular [10, 11], além de outras importantes aplicações tecnológicas como na esterilização térmica de equipamentos médicos (autoclave solar) [12], na composição de células solares [13] e na utilização em equipamentos eletrônicos [14].

Considerando por exemplo a terapia fototérmica de combate ao câncer, a forte absorção de luz por uma nanopartícula resulta em um aquecimento fototérmico eficiente na vizinhança dessa partícula, podendo causar hipertermia e conseqüentemente a morte celular. Já na geração de bioimagens, o espalhamento de luz permite a localização de nanopartículas em materiais

¹Partículas com tamanhos entre 1×10^{-9} e 100×10^{-9} metros.

²Plasmons são oscilações coletivas de elétrons, sendo considerados quasipartículas.

biológicos. Desde que essas propriedades dependem do tamanho, formato e densidade de elétrons livres no material, é imprescindível a pesquisa de novos materiais e a caracterização de suas propriedades.

Uma maneira eficiente para determinar quais materiais apresentam uma boa transdução luz-calor é a partir do estudo do aquecimento dessas nanopartículas enquanto as mesmas estão imersas em água [15, 16]. Isto pode ser feito, por exemplo, através da análise da taxa de evaporação da água em função do tempo [2].

Outra maneira de caracterizar esses materiais, seria através da quantificação de certas propriedades termo-ópticas relacionadas à transformação de luz em calor, tais como a difusividade térmica e o seu coeficiente de absorção. Para realizar essa caracterização, foi proposto por pesquisadores [17] uma abordagem onde era monitorada a temperatura de um sistema isolado, durante as fases de aquecimento e resfriamento do fluido contendo as nanopartículas. Mesmo com essa abordagem sendo utilizada em diversos artigos [12, 18–21], esse método necessita do conhecimento prévio de diversos parâmetros do sistema, como a emissividade térmica da amostra e a condutividade térmica de partes do sistema.

Para contornar o problema citado anteriormente, uma medida eficiente é a utilização da técnica da Lente Térmica [22, 23]. Essa técnica, descoberta em 1965 [24, 25], utiliza do fato de que ao atravessar uma amostra, o diâmetro do feixe de um laser incidido sofre uma alteração em seu tamanho. Esse efeito está relacionado ao coeficiente de variação do índice de refração da amostra com relação à temperatura, alterando assim o caminho óptico do laser. Ele é semelhante ao de uma lente esférica, dando origem ao nome desse efeito. A técnica da Lente Térmica é interessante de se trabalhar nesse contexto pois, além dela ser insensível ao espalhamento da luz [26], ela também é sensível à eficiência de transdução luz-calor, que varia de acordo com as características das nanopartículas e do solvente. E diferentemente do outro processo citado anteriormente, a técnica da Lente Térmica não possui a necessidade do isolamento térmico da amostra em relação ao ambiente ao seu redor para obtenção de propriedades como a eficiência de transdução luz-calor da amostra e de sua difusividade térmica.

Portanto, esse projeto tem como objetivo o estudo de como a adição de nanopartículas metálicas em água afeta a taxa de geração de vapor das soluções coloidais. Foi feita uma comparação da eficiência térmica das soluções contendo nanopartículas metálicas quando parâmetros como sua concentração, o tamanho das nanopartículas e o tipo de material eram variados.

2. Lente Térmica

2.1 O efeito de Lente Térmica

Tendo em vista a caracterização de propriedades termo-ópticas de um material, como sua difusividade térmica e seu coeficiente de absorção, é possível a obtenção desses parâmetros através da técnica da Lente Térmica.

O efeito de Lente Térmica é gerado quando uma amostra absorve parte da energia incidida através de um feixe de luz, chamado de feixe de excitação, e transforma essa energia em calor através de processos de decaimento não radioativo, resultando em uma distribuição de temperatura no ponto em que foi incidido o feixe de luz. A distribuição de temperatura no material segue o perfil do feixe incidido [23], levando em consideração a utilização de um laser cuja intensidade tem um perfil gaussiano, teremos então que haverá uma distribuição radial de temperatura na amostra, com essa distribuição sendo proporcional à potência absorvida. A Figura 2.1 esquematiza essa distribuição de intensidade do feixe.

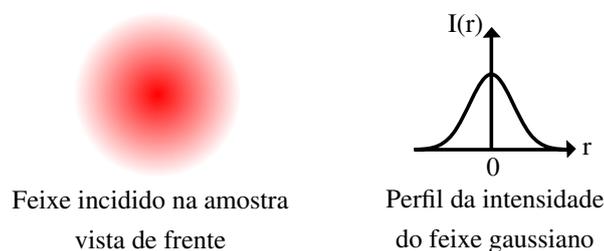


Figura 2.1: Esquematização da distribuição da intensidade do feixe gaussiano

Ao analisar a evolução temporal da variação de temperatura, teremos que ela será dada de acordo com a constante de tempo característico de formação da lente térmica (t_c), sendo dada por

$$t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D} \quad (2.1)$$

onde ω_{oe} é a cintura (menor raio) do feixe de excitação na amostra e D é a difusividade térmica da amostra [27]. A partir da variação de temperatura, teremos que se incidirmos um outro feixe de luz na amostra, chamado de feixe prova, haverá uma variação de seu caminho óptico em função da temperatura, dado pelo coeficiente $(\frac{ds}{dT})$, resultando na geração do efeito de Lente Térmica. Quando temos que a variação do caminho óptico com a temperatura for menor do que zero, $\frac{ds}{dT} < 0$, o efeito será análogo ao de uma lente divergente, e quando for maior que zero, $\frac{ds}{dT} > 0$, seu efeito será análogo ao de uma lente convergente, ilustrado na Figura 2.2. É dado o nome de Lente Térmica a esse efeito por ser possível essa comparação com uma lente esférica. Com isso podemos definir que o coeficiente de desvio óptico relacionado à temperatura descreve a distorção do feixe de prova induzida termicamente quando esta passa pela amostra. Como temos que na maioria das amostra líquidas sua densidade decrescerá em função do aumento da temperatura, e como o índice de refração é proporcional à densidade, logo o coeficiente $\frac{ds}{dT}$ geralmente é negativo.

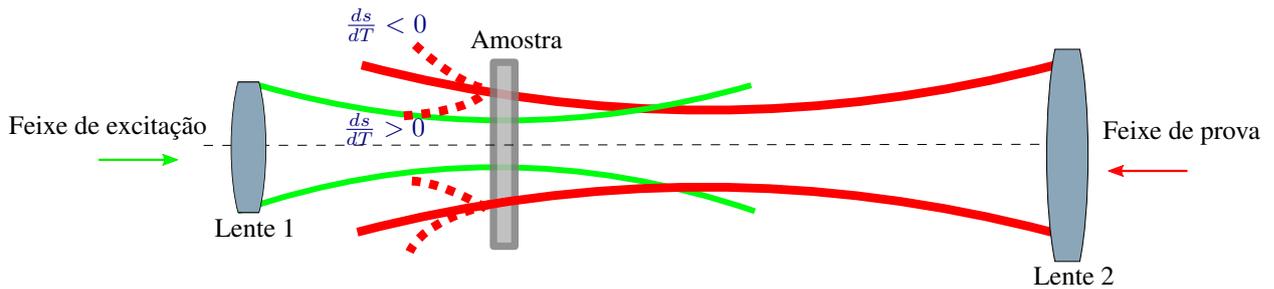


Figura 2.2: Comportamento da lente térmica de acordo com a variação do caminho óptico

Para amostras sólidas, temos que no coeficiente $\frac{ds}{dT}$ está contido termos que são dependentes de parâmetros como a variação do índice de refração da amostra de acordo com a temperatura ($\frac{dn}{dT}$), além de de parâmetros dependentes da geometria do material e de sua dilatação térmica [23]. Mas como pretendemos trabalhar apenas com soluções líquidas, então teremos que

$$\frac{ds}{dT} \propto \frac{dn}{dT} \quad (2.2)$$

ou seja, a variação do caminho óptico da amostra será proporcional à variação de seu índice de refração, sendo ambas dependentes da temperatura.

Ao analisar a propagação do feixe do laser de prova utilizado no experimento através do efeito de Lente Térmica, teremos que haverá uma variação de sua intensidade, $I(t)$, em seu eixo de propagação. Utilizando a teoria de difração de Fresnel, podemos obter uma expressão

analítica para a intensidade do feixe do laser de prova [28], dado por

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (2.3)$$

onde

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{oe}} \right)^2 \text{ e } V = \frac{z_1}{z_c} \quad (2.4)$$

com V levando em consideração que $z_2 \gg z_c$, onde z_1 é distância entre a cintura do feixe de prova (ω_{op}) e a amostra, z_2 é a distância entre a amostra e o detector e z_c é a distância confocal do feixe de prova (Comprimento de Rayleigh), dada por $z_c = \frac{\pi\omega_{op}^2}{\lambda_p}$, onde λ_p é o comprimento de onda do laser de prova e ω_p o raio do feixe na posição da amostra.

Assim, também temos que o termo θ que aparece na Equação 2.3 (fator relacionado com a diferença de fase induzida pela Lente Térmica) é expresso por

$$\theta = -\frac{P_e \alpha_{abs} l_{eff}}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \phi. \quad (2.5)$$

onde teremos que K é a condutividade térmica da amostra, ϕ é a fração de energia absorvida pela amostra transformada em calor, P_e é a potência do laser de excitação, α_{abs} é o coeficiente de absorção da amostra em relação ao feixe de excitação e l_{eff} é o comprimento efetivo da amostra, dado por $l_{eff} = [1 - e^{-\alpha_{abs} l_o}] / \alpha_{abs}$, sendo l_o a espessura real da amostra.

Para o cálculo da condutividade térmica, utilizamos o valor obtido da difusividade térmica dada pela Equação 2.1, com isso temos que a relação entre essas duas propriedades térmicas da amostra será dada por

$$K = D\rho c_p \quad (2.6)$$

onde ρ é a densidade da amostra e c_p é o calor específico da amostra.

Sendo uma característica específica do material, a condutividade térmica quantifica a habilidade dos materiais de conduzir calor, descrevendo o transporte de energia através de seu corpo. Já a difusividade térmica, relacionada com a condutividade térmica através da Equação 2.6, expressa o quão rapidamente a amostra reage às mudanças de temperatura no seu entorno, onde teremos que quando um material conter uma difusividade baixa, ele será um material que conduz mal e que necessita de muita energia térmica para difundir calor em seu entorno. Também temos que a variação do caminho óptico com relação à temperatura $\left(\frac{ds}{dT} \right)$ é dependente

do material que está sendo analisado. A partir da Equação 2.3 é possível obter um valor de θ positivo ou negativo que irá ditar a convergência ou divergência da amostra. Na Figura 2.3 está ilustrado sinais exemplos de Lente Térmica obtidos para amostras divergentes e convergentes.

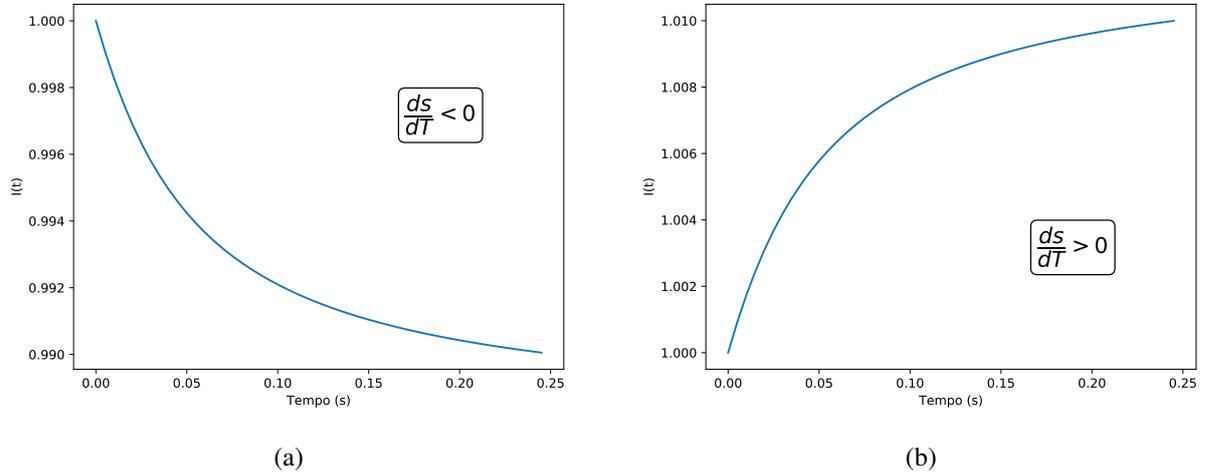


Figura 2.3: a) Simulação do efeito de Lente Térmica para uma amostra que representa uma lente divergente; b) Simulação do efeito de Lente Térmica para uma amostra que representa uma lente convergente.

2.2 Determinação dos parâmetros geométricos para a Lente Térmica

Para a melhor observação do efeito de Lente Térmica, é necessária a determinação prévia de valores que caracterizam a posição de cada material utilizado no experimento, como a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra z_1 e a distância confocal z_c , além dos raios dos feixes (ω_{oe} , ω_{op} e ω_p).

Assim, utilizando um laser que emite um feixe com perfil gaussiano (que opera no modo fundamental TEM_{00}), teremos que o raio do feixe irá variar ao longo do eixo em que ele se propaga (eixo z), sendo relacionados de acordo com a Equação 2.7,

$$\omega^2(z) = \omega_o^2 \left[1 + \frac{M^4}{z_c^2} (z - z_o)^2 \right] \quad (2.7)$$

onde temos que λ será o comprimento de onda do feixe, z_o será a distância para qual o raio do feixe será mínimo (ω_o) e M^2 será um fator de qualidade de propagação do feixe, que indicará

o quão gaussiano ele é (compara a divergência de um feixe com uma certa distribuição com a divergência do feixe no modo fundamental). A disposição dos lasers para a configuração da Lente Térmica em modo descasado (na amostra o diâmetro do feixe de prova é maior do que o do feixe de excitação) está mostrada na Figura 2.4

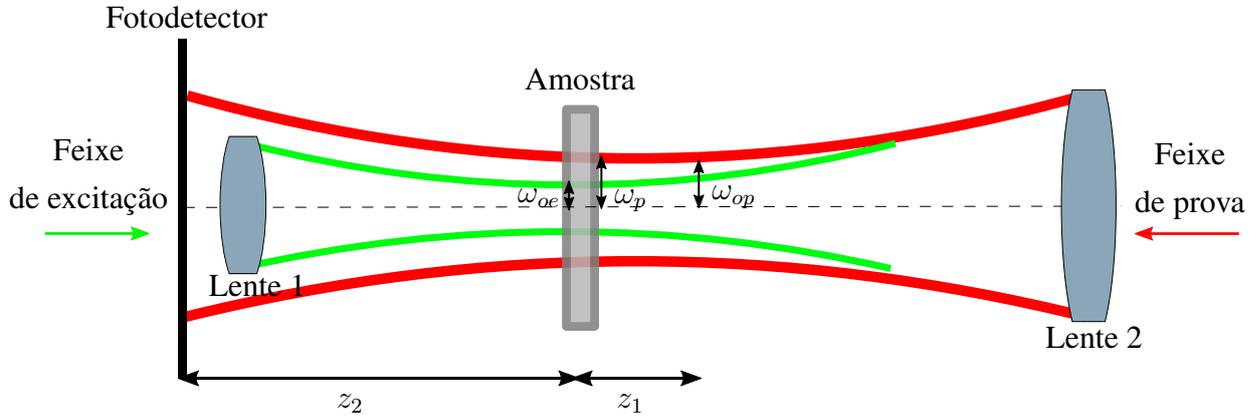


Figura 2.4: Configuração dos feixes no modo descasado

Após encontrarmos o ponto z_o , poderemos ajustar a Equação 2.7 para que a cintura do feixe esteja no ponto 0 do eixo z , fazendo com que ω^2 seja função de α , onde $\alpha = z - z_o$, logo teremos que

$$\omega^2(\alpha) = \omega_o^2 + \left(\frac{M^4 \lambda^2}{\pi^2 \omega_o^2} \right) \alpha^2. \quad (2.8)$$

Assim, o feixe é propagado ao longo de um eixo z logo após ser colimado por duas lentes. Esse eixo z é paralelo a um trilho óptico milimetrado onde se poderá mover um detector que envia a imagem da seção transversal do feixe para um computador, onde será medido os diâmetros em x e em y do laser¹, especificado na Figura 2.5a, com o aparato experimental ilustrado na Figura 2.5b. Com isso poderemos variar a distância entre o detector e a lente, percebendo assim que o raio ao quadrado do feixe será proporcional ao quadrado da distância, de acordo com a Equação (2.7).

¹É realizado uma média sobre os valores em cada dimensão para determinar o valor do diâmetro dos feixes.

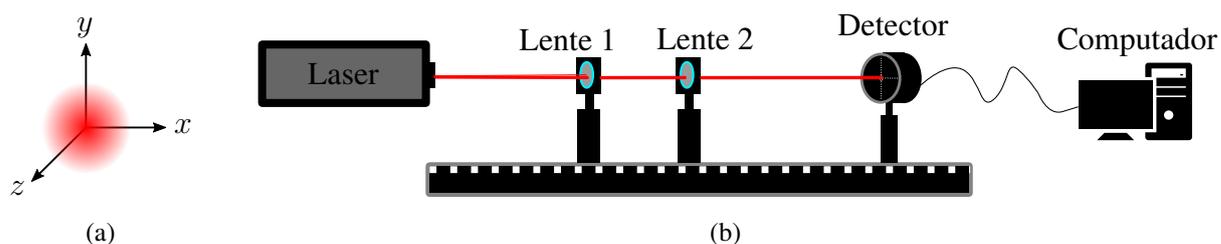


Figura 2.5: a) Eixos das coordenadas a fim de determinar o diâmetro do feixe; b) Configuração do trilho óptico para a medida do diâmetro de feixe.

Após realizar as medidas do raio do feixe para várias distâncias diferentes, são assim obtidos pontos suficientes para se observar a relação entre o quadrado do raio e a distância, que ao serem organizados em um gráfico é possível o seu ajuste a partir de uma equação de segundo grau. Ao obter essa equação quadrática, analisamos aonde essa equação é mínima ($\frac{d\omega^2}{dz} = 0$), para o caso do feixe de excitação encontramos z_0 , que nos indicará o valor de ω_{oe} e conseqüentemente será o local aonde a amostra estará localizada, além de também nos dar a distância confocal z_c . Já para o caso do feixe de prova nós encontramos o valor onde a equação é mínima e determinamos ω_{op} , e a partir da equação encontrada nós determinamos ω_p utilizando que $\omega^2(z_0) = \omega_p$.

Inicialmente, para determinar o raio da cintura dos feixes de excitação e de prova utilizados no experimento é necessário o uso de um medidor de cintura de feixe, que por sua vez é conectado a um computador e dessa maneira é possível ver a distribuição da intensidade do feixe e também obter o seu tamanho. Fazendo isso para os dois feixes, obtemos as imagens a) e b) da Figura 2.6, de onde é possível observar que essas cinturas estão localizadas aproximadamente nos focos das duas lentes em que os feixes passam antes de serem medidos.

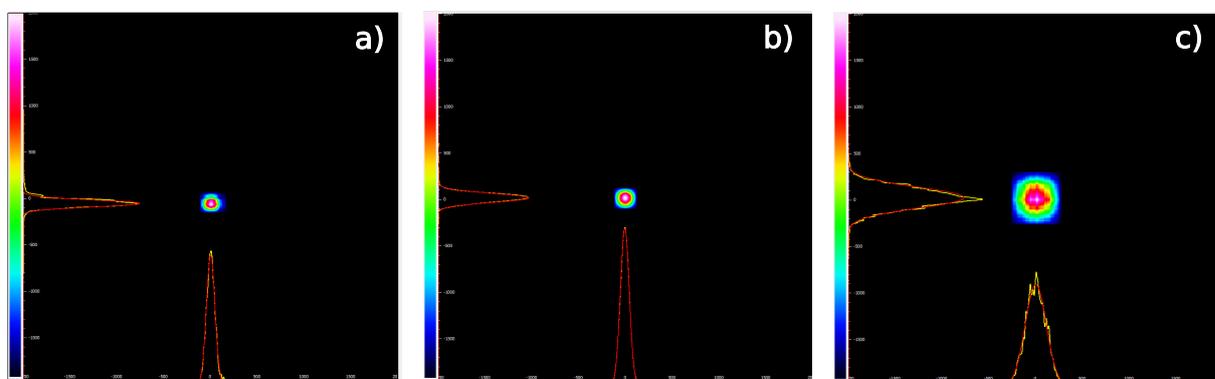


Figura 2.6: a) Imagem obtida através do medidor de cintura de feixe para ω_{oe} ; b) Imagem obtida através do medidor de cintura de feixe para ω_{op} ; c) Imagem obtida através do medidor do raio do feixe para ω_p .

Com isso, a amostra é posicionada na posição em que se é obtida o menor raio do feixe de excitação, e a partir disso é possível estabelecer também a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova, que é dada pelo parâmetro z_1 . Com essa posição estabelecida, também é possível obter o valor do parâmetro ω_p que está localizado no mesmo ponto que ω_{oe} , e portanto ao posicionar o medidor de cintura do feixe obtemos a imagem c) da Figura 2.6. Outra maneira de obter esse parâmetro é através da Equação 2.7, sendo viável após obter valores o suficiente para ser possível ajustar os dados à curva. Por fim, ao obter os parâmetros dados pelos raios dos feixes, é então possível a determinação dos parâmetro m e V dados pela Equação 2.4. Assim, obtemos os parâmetros geométricos organizados na Tabela 2.1.

ω_{op} (μm)	ω_{oe} (μm)	ω_p (μm)	z_c (cm)	z_1 (cm)	V	m
97 ± 2	85 ± 3	231 ± 9	$4,7 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,2$	1,7	$7,4 \pm 0,5$

Tabela 2.1: Valores dos parâmetros geométricos utilizados no experimento de Lente Térmica.

2.3 Montagem experimental da Lente Térmica

Agora que já estão determinados os valores de ω_{oe} , ω_{op} , ω_p , z_1 e z_c , e conseqüentemente os valores de m e V , o próximo passo será realizar as medidas de Lente Térmica.

Assim, utilizando um laser de Argônio operando com comprimento de onda igual a 514 nm como o feixe de excitação, e um laser de HeNe com comprimento de onda igual a 632 nm como o feixe de prova, podemos então definir a trajetória dos feixes até a amostra. Primeiramente teremos que o feixe de excitação passará por duas lentes, sendo então colimado, aonde entre essas lentes estará posicionado um chopper, que irá operar em uma frequência de acordo com o tempo de resposta das amostras analisadas. Após ser colimado, esse feixe passará paralelamente ao trilho óptico, incidindo no centro da amostra, que por sua vez estará localizada aonde o raio do feixe de excitação é mínimo. Analisando o caminho pelo qual percorre o feixe de prova, teremos que primeiramente ele passará por uma lente em uma posição e com um foco tal que o deixe descasado (focos em locais diferentes) com o feixe de excitação, logo após ele também irá incidir na amostra, mais especificamente se encontrando com o feixe de excitação. Eles se cruzam com um ângulo que é suficientemente grande para que seja possível o isolamento do feixe de prova após se coincidirem e que também é pequeno o suficiente para que

se obtenha um efeito de Lente Térmica mais preciso. Por fim, após o feixe de prova ser isolado do feixe de excitação, manipularemos seu caminho percorrido para que chegue ao fotodetector, que terá seu sinal enviado a um osciloscópio, que por sua vez terá seus dados analisados em um computador. A esquematização da montagem do aparato experimental da Lente Térmica está ilustrado na Figura 2.7.

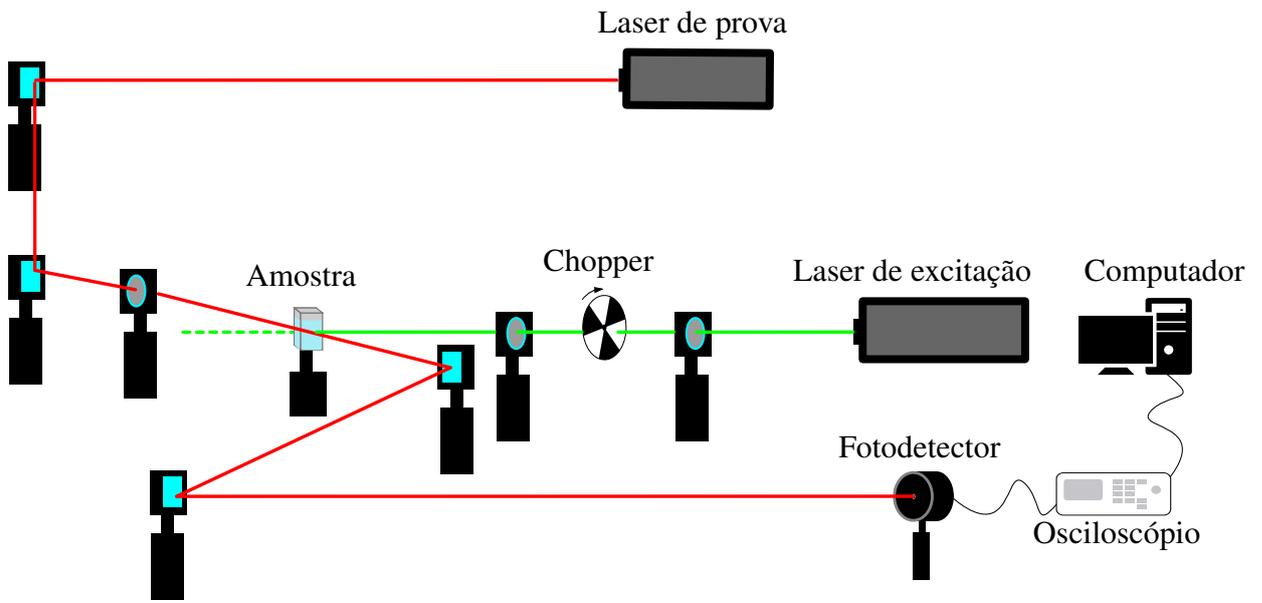


Figura 2.7: Configuração experimental para a realização das medidas de Lente Térmica

Ao ser obtida a curva característica da Lente Térmica, será então possível fazer o seu ajuste de acordo com a Equação 2.3 e obter os parâmetros θ e t_c . Assim será possível a determinação das características da amostra, tais como sua difusividade térmica, seu coeficiente de variação do caminho óptico e seu coeficiente de absorção.

3. A absorção óptica

3.1 Lei de Lambert-Beer

Uma outra maneira de se obter o coeficiente de absorção óptico da amostra, além da Equação 2.5 através da técnica da Lente Térmica, é a partir da Lei de Lambert-Beer, que relaciona o quanto a intensidade incidida na amostra é perdida ao atravessá-la. Analisando o que acontece com o feixe ao atravessar a amostra, teremos que o decaimento de sua intensidade será devido à luz que é espalhada e também à luz que é absorvida pela amostra, além de levar em consideração as reflexões internas e externas no seu caminho óptico. Assim, temos que o espalhamento é devido a processos elásticos e inelásticos (como o caso da espectroscopia Raman). Já a absorção acontece pela ressonância entre a frequência do feixe de luz incidente com a frequência necessária para excitar os elétrons de seu estado fundamental para algum estado excitado.

Experimentos mostram que um feixe de luz se torna atenuado ao passar através de um material, com a atenuação da sua intensidade dI ao atravessar uma certa distância dx dada por [29]

$$dI = -\alpha_{\text{ext}} I dx \quad (3.1)$$

onde α leva em consideração a redução da intensidade do feixe causada pelo material. E assim chegamos à uma expressão para a intensidade do feixe

$$I = I_0 e^{-\alpha_{\text{ext}} l_0} \quad (3.2)$$

onde I_0 é a intensidade incidente, I é a intensidade transmitida, l_0 é a espessura da amostra e α_{ext} é o coeficiente de extinção da amostra, que depende do comprimento de onda que está sendo incidido. E assim temos que a intensidade do feixe irá decair exponencialmente ao atravessar

a amostra, com essa lei sendo conhecida como a lei de Lambert-Beer [29]. O decaimento da intensidade do feixe está esquematizado na Figura 3.1.

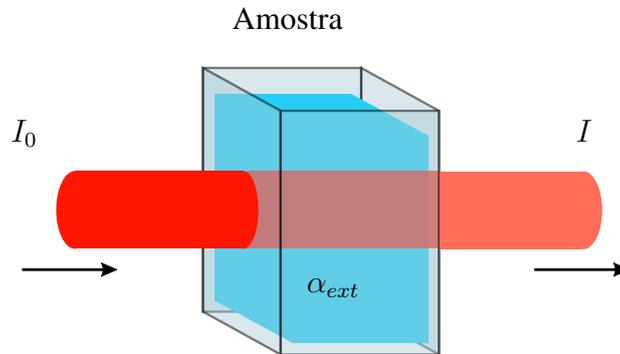


Figura 3.1: Ilustração da perda da intensidade do feixe de luz ao atravessar a amostra

Uma outra maneira de se analisar quanta energia um material absorve dado um comprimento de onda é através de uma grandeza chamada absorvância A . Ela é uma grandeza adimensional definida pelo logaritmo da razão entre a intensidade do feixe incidido I_0 e o feixe transmitido I . Através dessa grandeza, podemos enxergar a lei de Lambert-Beer de uma outra maneira:

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (3.3)$$

onde o coeficiente de absorção de uma amostra e a sua absorvância em um certo comprimento de onda se relacionam via [30]

$$\alpha_{\text{ext}}(\lambda) = \frac{\ln(10)}{l_0} A(\lambda). \quad (3.4)$$

Utilizando um espectrofotômetro, é possível obter o espectro de absorção de uma amostra, ou seja, a sua absorvância em cada comprimento de onda. Assim, ao obter para uma amostra o seu coeficiente de absorção em um comprimento de onda específico, podemos utilizar o seu espectro de absorção e a sua relação com a absorvância para obtermos o seu coeficiente de absorção em qualquer comprimento de onda que esteja representado nesse espectro.

Considerando o coeficiente de extinção α_{ext} representado na Equação 3.2, temos que ele é um parâmetro que leva em consideração o que está sendo perdido através da absorção do material e do espalhamento da luz. Assim, podemos defini-lo como

$$\alpha_{\text{ext}} = \alpha_{\text{abs}} + \alpha_{\text{esp}} \quad (3.5)$$

onde α_{abs} é o coeficiente de absorção da amostra e α_{esp} é o coeficiente de espalhamento.

Devido à proporcionalidade existente entre a intensidade da luz e a potência luminosa incidente, podemos reescrever a Equação 3.2, considerando as reflexões nas interfaces ar-vidro/vidro-água e água-vidro/vidro-ar na cubeta, como:

$$P_{\text{out}} = (1 - R_{ar,v})^2(1 - R_{v,ag})^2 e^{-\alpha_{\text{ext}}l_0} P_{\text{in}}, \quad (3.6)$$

onde P_{in} é a potência do feixe incidente na amostra, P_{out} é a potência do feixe após atravessar a amostra e R_{ij} é o coeficiente de reflexão de Fresnel que leva em conta as reflexões nas interfaces e que é dado por

$$R_{ij} = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2, \quad (3.7)$$

onde n_i (ou n_j) é o índice de refração do meio i (ou j) em que o feixe se propaga. Com isso, levando em conta que o feixe incide do ar e atravessa uma cubeta de vidro preenchida com um líquido com um índice de refração equivalente ao da água, chegamos à Equação 3.6.

Portanto, podemos obter o valor do coeficiente de absorção através da Equação 2.5 e o coeficiente de extinção através da Equação 3.6. Ao levar em conta a utilização de amostras com um coeficiente de espalhamento desprezível, obtemos que $\alpha_{\text{ext}} \approx \alpha_{\text{abs}}$, e portanto a Equação 3.6 pode ser utilizada como uma maneira direta de se medir o coeficiente de absorção da amostra.

3.2 O coeficiente de absorção

Buscando obter o coeficiente de extinção (ou absorção, se o espalhamento for desprezível) das amostras utilizadas, analisamos a potência do feixe de excitação antes e depois de atravessar a amostra. Desse modo, é montado o equipamento em um trilho óptico que está paralelo ao eixo de propagação do feixe provindo do laser de excitação. O equipamento consiste basicamente em um suporte para a amostra utilizada e um suporte para a fixação do medidor de potência, sendo esse movido a fim de se obter a potência imediatamente antes e depois de atravessar a amostra. Assim, havendo uma relação linear entre a potência de entrada e potência de saída, podemos determinar o coeficiente de extinção (ou absorção) da amostra a partir da Equação 3.6. O aparato experimental para esta medida está ilustrado na Figura 3.2.

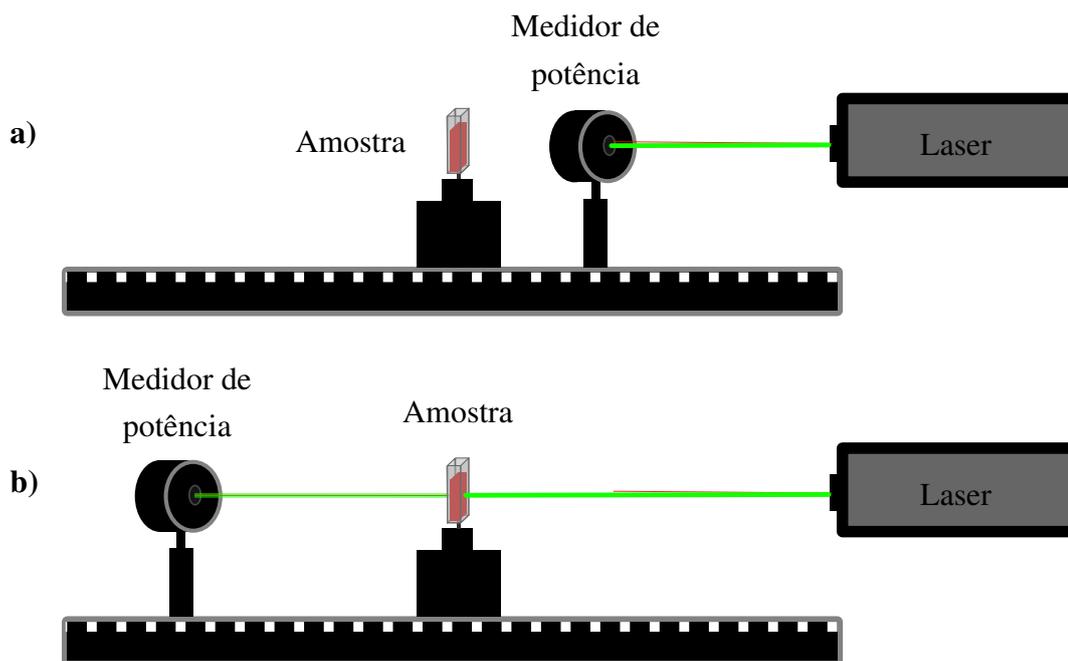


Figura 3.2: a) Aparato para a obtenção da potência P_{in} de entrada; b) Aparato para a obtenção da potência P_{out} de saída.

3.3 O espectro de absorção

Para obter os espectros de absorção das amostras utilizadas, foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu UV-2501PC que opera na faixa entre o ultravioleta e o visível, disponibilizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Ele tem como princípio de funcionamento a emissão de luz através de lâmpadas que emitem nessa faixa do espectro, assim, ao passar por uma rede de difração que decompõe a luz em diferentes comprimentos de onda, um certo comprimento de onda é selecionado através de uma fenda e é incidido na amostra desejada. A luz restante após atravessar essa amostra é medida por um fotodetector, de modo que é possível fazer uma análise do quanto foi absorvido pela amostra. Com a rede de difração se movendo de tal modo que diferentes comprimentos de onda passem pela fenda, conseguimos então varrer a amostra de uma maneira tal que obtemos o seu espectro de absorção. Esse esquema de funcionamento do espectrofotômetro está ilustrado no diagrama da Figura 3.3.

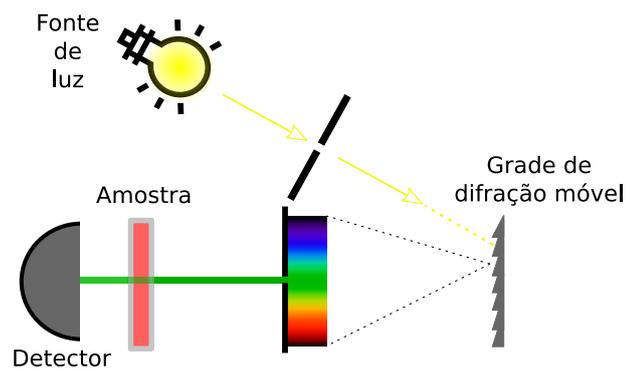


Figura 3.3: Diagrama simplificado do funcionamento de um espectrofotômetro

Dessa maneira, primeiramente estabelecemos a medida de base que será do solvente utilizado (água), de modo que esse seu espectro é subtraído do espectro obtido para a amostra completa, resultando em um espectro de absorção composto apenas pela absorção das nanopartículas metálicas.

4. Taxa de evaporação

4.1 Troca de calor

O efeito físico relacionado com o aquecimento de nanopartículas metálicas através da incidência de luz é a ressonância de plasmons de superfície. Temos que um plasmon é definido como a oscilação coletiva da densidade de elétrons livres, sendo considerado uma quasipartícula, assim temos que esse efeito funciona basicamente através da oscilação coletiva desses elétrons livres em um metal após a sua excitação por via da incidência de um campo eletromagnético na matéria. Em particular para nanopartículas metálicas, que tem um tamanho comparável com a profundidade de penetração do metal, ao incidir uma onda eletromagnética no material haverá uma polarização dos elétrons de condução da nanopartícula devido à presença do campo elétrico externo. Essa interação entre a partícula e o campo está ilustrada nas Figuras 4.1 e 4.2.

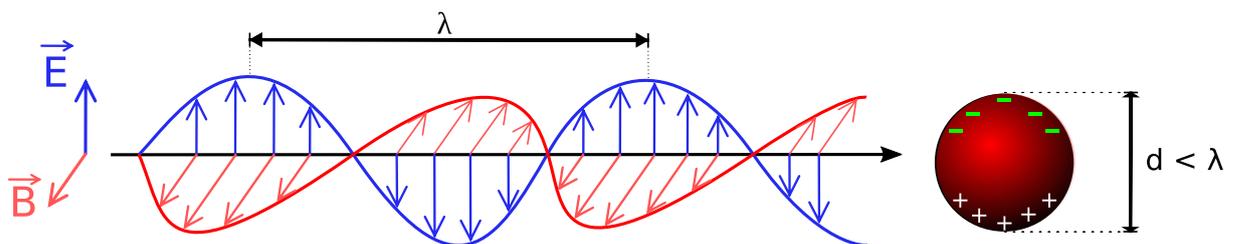


Figura 4.1: Ilustração simplificada da interação de uma onda eletromagnética com uma nanopartícula resultando no efeito de ressonância de plasmon de superfície.

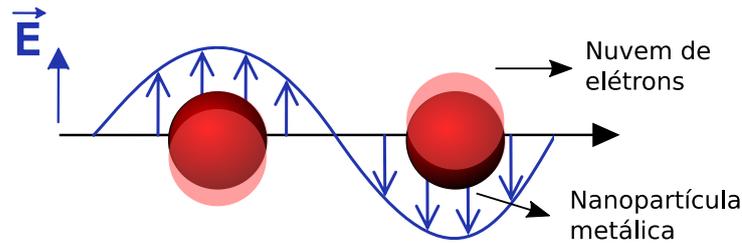


Figura 4.2: Ilustração da oscilação da nuvem de elétrons das nanopartículas metálicas a partir da interação com um campo elétrico.

Assim, temos que os plasmons nas nanopartículas metálicas (com um diâmetro muito menor que o comprimento de onda λ da luz incidente) são excitações que não se propagam, sendo chamados de plasmon de superfície localizados [5], pois sua oscilação está distribuída sobre todo o volume da nanopartícula. Essas oscilações geram uma força restauradora que puxa os elétrons de volta para a posição inicial. É possível pensar nesse sistema como um sistema massa-mola [31], aonde pensamos na nuvem de elétrons oscilando paralelamente ao campo elétrico como um dipolo elétrico oscilante, de tal maneira que apenas a frequência da onda ressonante é capaz de excitar os plasmons de superfície. Nessa ilustração, a massa do sistema seria representada pelos elétrons oscilando e a constante da mola seria representada para força de Coulomb.

Pensando no nível atômico, temos que a luz irá excitar os átomos que compõe a substância, e com isso a energia eletromagnética será convertida em calor através de transições não radioativas. Átomos que compõe a matéria podem ter vibrações suficientemente altas tal que sua energia vibracional seja igual a da energia dos fótons absorvidos, gerando o efeito de ressonância citado anteriormente. Logo esta transição de excitação eletrônica para a excitação vibracional é o que chamamos da transdução de luz em calor, onde o calor está relacionado com essa vibração dos átomos, ou seja, com a sua energia cinética.

Como as nanopartículas estão em contato direto com a água, teremos que se a radiação incidente estiver em ressonância com os plasmons de superfície, haverá a formação de uma camada de vapor ao seu redor [20], alterando a taxa de evaporação da água. Considerando materiais com uma alta absorção, estando localizados no espectro desde a faixa do ultravioleta até o infravermelho, podemos analisar a eficiência desses materiais na utilização da luz solar para a produção de calor.

Desse modo, pensando que através da incidência de fótons em uma nanopartícula ocor-

rerá uma absorção de energia, teremos que após esse processo haverá uma transferência dessa energia para o seu redor na forma de calor. Com isso, a distribuição de temperatura ao redor de uma nanopartícula estimulada opticamente é descrita pela equação de transferência de calor [15]

$$\rho(\mathbf{r})c(\mathbf{r})\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla K(\mathbf{r})\nabla T(\mathbf{r}, t) + Q(\mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

onde \mathbf{r} é a coordenada espacial, $T(\mathbf{r}, t)$ é a temperatura local, $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de massa, $c(\mathbf{r})$ é o calor específico e $K(\mathbf{r})$ é a condutividade térmica, com a função $Q(\mathbf{r}, t)$ sendo a energia gerada pela dissipação da energia da luz absorvida pelas nanopartículas. A Equação 4.1 pode ser resolvida analiticamente para uma única partícula ao considerar $r > R_{NP}$ [32], onde R_{NP} é o raio da nanopartícula. Com isso chegamos ao aumento de temperatura ao redor de uma única nanopartícula:

$$\Delta T(\mathbf{r}) = \frac{V_{NP}Q}{4\pi K_0 r} \quad (r > R_{NP}) \quad (4.2)$$

onde K_0 é a condutividade térmica do meio em que está a nanopartícula e V_{NP} é o volume da nanopartícula, com o calor gerado Q , ao considerar o comprimento de onda da luz incidente muito maior que o raio da nanopartícula, sendo dado por

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im} \varepsilon_{NP} \quad (4.3)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica do meio, ε_{NP} é a constante dielétrica da nanopartícula e E_0 é a amplitude da radiação incidente. E para a temperatura máxima quando $r = R_{NP}$

$$\Delta T_{\max}(I_0) = \frac{R_{NP}^2}{3K_0} \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im} \varepsilon_{NP} \frac{8\pi \cdot I_0}{c\sqrt{\varepsilon_0}}. \quad (4.4)$$

onde I_0 é a intensidade da luz dentro da nanopartícula.

Analisando as equações anteriores, temos que a partir da Equação 4.4 a temperatura máxima é proporcional ao quadrado do raio das nanopartículas, já indicando uma dependência com o tamanho das partículas, onde quanto maior a partícula, mais ela esquenta e portanto deve gerar vapor com mais eficiência.

Dessa maneira, levamos em consideração o efeito da ressonância de plasmon de superfície que ocorre para a interação das nanopartículas metálicas com a onda eletromagnética incidente, além da transferência de calor entre a nanopartícula aquecida e o meio em que ela

está imersa. Temos como objetivo estudar a maneira com que diferentes soluções contendo diferentes tamanhos e concentrações de nanopartículas metálicas se comportam ao incidir uma luz que têm o comprimento de onda na faixa de absorção das nanopartículas, focando em como se comporta a taxa de evaporação das soluções coloidais em função do tempo.

4.2 Montagem experimental

Portanto, para medir a taxa de evaporação das amostras contendo nanopartículas de ouro foi preparado um aparato que consiste em uma lâmpada de xenom (usada como um simulador solarque emite luz na faixa do visível), cobrindo a faixa de absorção das nanopartículas de ouro. Ao chegar na amostra, a potência da lâmpada é de aproximadamente 85 mW. O espectro da lâmpada está ilustrado na Figura 4.3.

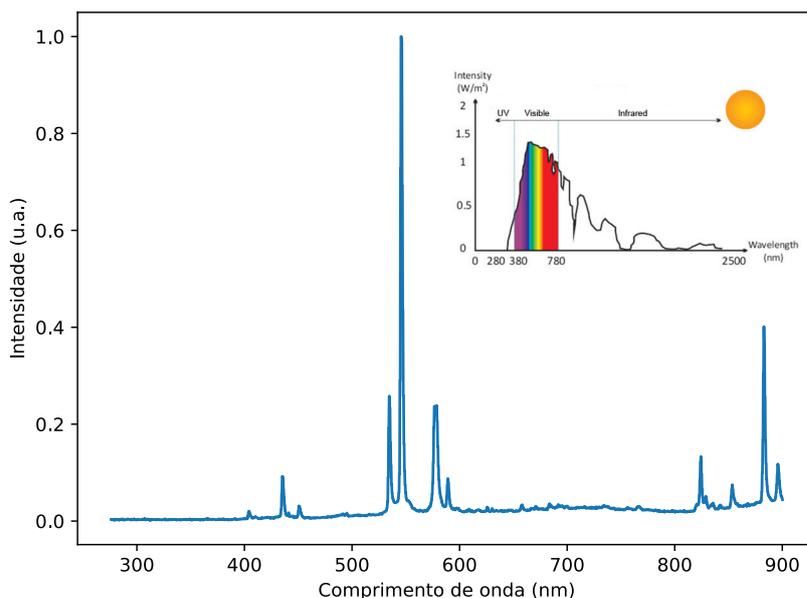


Figura 4.3: Espectro da lâmpada de xenom utilizada no experimento. O espectro de emissão solar [1] mostrada no detalhe, para comparação.

Esse aparato contém um suporte de tal maneira que a luz emitida pela lâmpada chegue perpendicularmente à superfície da amostra. Para a medição da massa que foi transformada em vapor na amostra foi utilizada uma balança analítica¹ com precisão de 0,1 mg. O aparato experimental utilizado para o experimento da taxa de evaporação das amostras está esquematizado na Figura 4.4.

¹Agradeço ao professor Cristiano A. Guarany por disponibilizar a balança e o laboratório para a realização deste experimento.

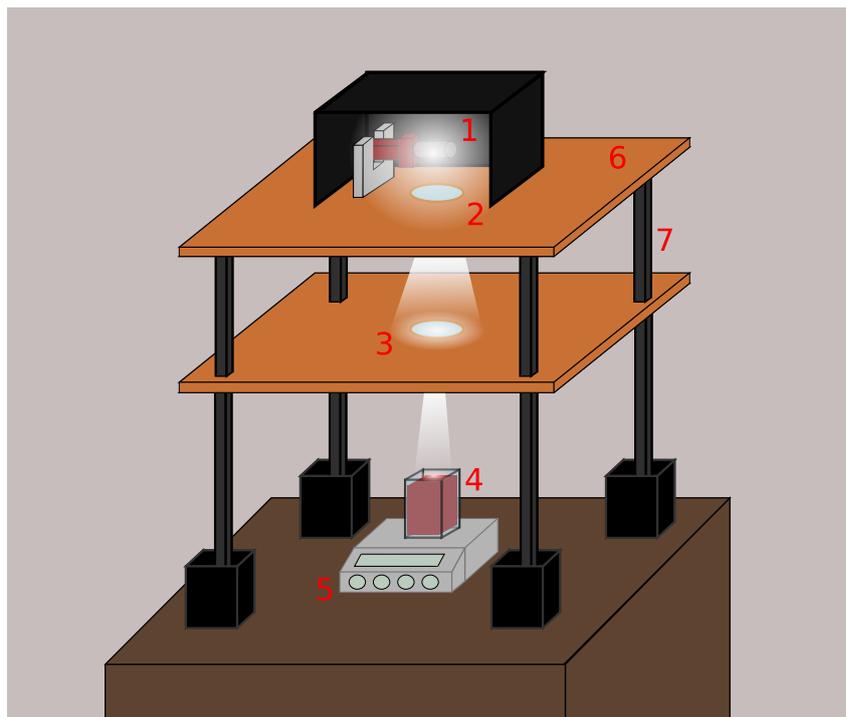


Figura 4.4: Aparato experimental para a medição da taxa de evaporação das soluções contendo nanopartículas de Au composto por: 1) lâmpada de xenônio; 2) e 3) lentes esféricas; 4) Amostra; 5) Balança Analítica; 6) Suporte para a lâmpada e as lentes; 7) Hastes para suspender os suportes.

Para obter uma análise de como a concentração de nanopartículas de ouro na solução afeta a taxa de evaporação, foram separadas as amostras originais e a partir delas houve a diluição das mesmas em água. Desse modo foi realizado o experimento para diferentes concentrações de diferentes amostras com diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro. Para coletar os dados durante o processo de evaporação, a amostra foi colocada dentro de um béquer em cima da balança analítica. Em seguida, a amostra foi deixada sob a luz da lâmpada de xenônio. Com isto, a perda de massa por evaporação pôde ser medida como função do tempo de iluminação. Esse processo foi realizado durante uma hora para cada concentração de nanopartículas, sendo medida a sua variação de massa a cada cinco minutos. Para cada medida foram anotadas as condições de temperatura, umidade e pressão atmosférica.

Para a medição da taxa de evaporação das nanopartículas de NiO, foi utilizado um laser operando com 405 nm e uma balança analítica² com uma incerteza de 0,1 mg, onde também foi utilizado uma lente para que o feixe abrangesse a maior parte possível da amostra. O aparato experimental está ilustrado na Figura 4.5.

²Agradeço ao grupo GPMES e ao professor Wellington Akira por disponibilizar a balança e o laboratório para a realização do experimento.

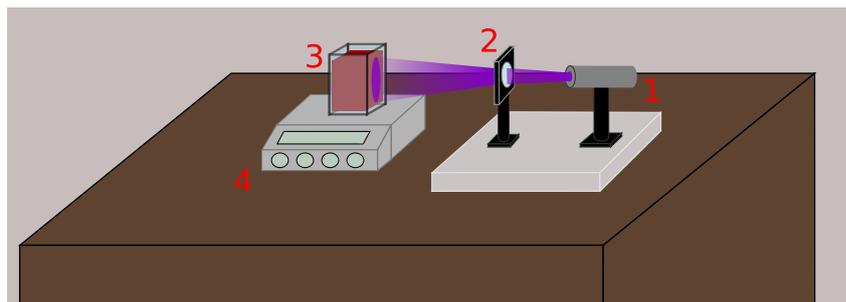


Figura 4.5: Aparato experimental para a medida da taxa de evaporação das soluções nanopartículas de NiO composto por: 1) Laser emitindo um feixe com 405 nm; 2) Lente divergente; 3) Amostra; 4) Balança Analítica.

Com uma potência de aproximadamente 75 mW chegando na amostra, foi medido a taxa de evaporação das amostras colocadas em um béquer durante 30 minutos cada. Foi medido a massa evaporada a cada 5 minutos, sendo anotadas ao começo de cada medida a temperatura, umidade e pressão atmosférica no momento.

Antes das medidas de evaporação das amostras contendo nanopartículas metálicas, foram realizadas medidas de evaporação para amostras contendo apenas água, com os dados obtidos ilustrados na Figura 4.6.

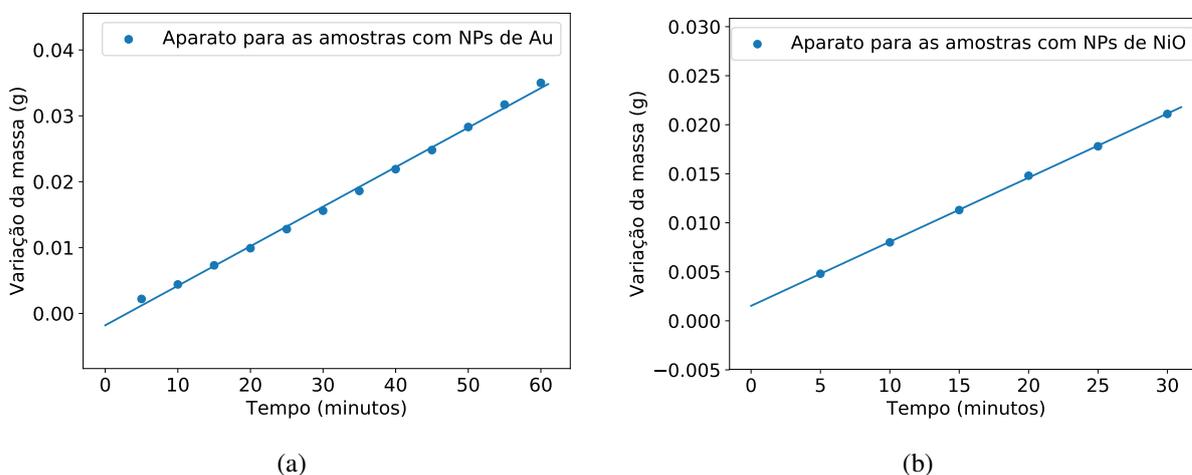


Figura 4.6: Gráfico da variação da massa da água em função do tempo para os diferentes para os aparatos utilizados na evaporação das amostras com a) nanopartículas de ouro e b) nanopartículas de NiO.

A partir destes gráficos, foi medida a taxa de evaporação para a amostra base, obtendo o valor de $0,60 \pm 0,04$ mg/min para o aparato experimental ilustrado na Figura 4.4 e o valor de $0,654 \pm 0,004$ mg/min para o aparato ilustrado na Figura 4.5.

5. Material

5.1 Nanopartículas de Au

5.1.1 Preparação das nanopartículas de Au

As nanopartículas de ouro utilizadas neste trabalho foram confeccionadas pelo Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos (GPMES), do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia através do método de redução dos íons de ouro pela ação de agentes redutores [33]. Foram obtidas imagens das amostras através de um microscópio eletrônico de transmissão (MET), de onde foi possível obter a distribuição de tamanhos para cada amostra. As imagens e distribuições foram feitas pelo próprio GPMES. Para a síntese das nanopartículas de ouro, foram utilizados os reagentes ácido tetracloroáurico 99% (HAuCl_4) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), de onde foi aquecida 50,0 mL de uma solução de 3×10^{-4} mol/L de HAuCl_4 até a sua ebulição em um frasco de Erlenmeyer. Logo após foi adicionado um certo volume de uma solução 1% de citrato de sódio, a variação desse volume irá fazer com que haja a variação do tamanho das nanopartículas na solução final. Assim, foram utilizados os volumes 1,75; 1,00; 0,75; 0,50; 0,30 e 0,21 mL de citrato de sódio. Desse modo, é mantida a solução tampada com um vidro, deixando-a em ebulição e sendo agitada durante dez minutos. Após o decorrer desse tempo, o aquecimento do sistema é interrompido, com a sua agitação sendo mantida por mais quinze minutos por outra placa de agitação. Por fim, a barra magnética utilizada para a agitação é retirada, deixando então a solução ser resfriada à temperatura ambiente.

Após o término da confecção das soluções coloidais contendo nanopartículas de ouro, também é possível realizar testes de estabilidade visando verificar se as soluções coloidais são estáveis, uma vez que as nanopartículas metálicas possuem uma alta energia superficial facilitando a sua agregação [33]. Logo, para evitar a agregação das nanopartículas são adiciona-

dos certos estabilizadores às soluções, que formam uma camada que impede sua agregação na amostra. Os estabilizadores utilizados na confecção das nanopartículas são os polímeros poli(vinilpirrolidona) (PVP) e o poli(álcool vinílico) (PVA). Portanto, após a confecção das amostras é realizado um teste de estabilidade ao adicionar à solução certas substâncias como a cistamina ($C_4H_{12}N_2S_2$), que possui centros de Lewis que criam uma espécie de ponte que favorece a agregação das nanopartículas de ouro [34].

5.1.2 O tamanho das nanopartículas de Au

Para obter o tamanho das nanopartículas de ouro em cada solução coloidal confeccionada, foi utilizado um MET para se obter imagens dessas amostras, e a partir dessas imagens é possível se obter uma distribuição do tamanho das nanopartículas e a partir dessa distribuição podemos obter um valor médio de seu tamanho. Um exemplo de imagem obtida através do MET e um histograma que acompanha as imagens obtidas para uma das amostras está ilustrado na Figura 5.1.

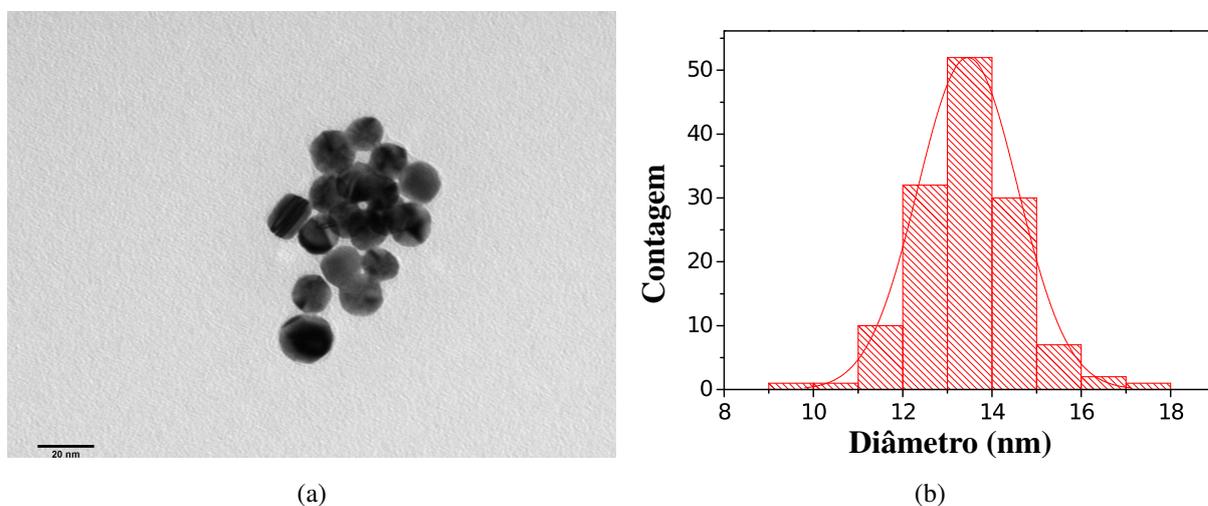


Figura 5.1: a) Imagem das nanopartículas de ouro obtidas através do microscópio eletrônico de transmissão; b) Histograma utilizado para a obtenção do tamanho das nanopartículas da amostra 1. Ambas as figuras foram obtidas pelo GPMES da UFU.

Dessa maneira, realizando a confecção de seis soluções coloidais diferentes a partir da variação do volume V do citrato de sódio, obtemos então através das imagens do MET os tamanhos das nanopartículas de ouro para cada amostra, organizados na Tabela 5.1.

Temos então que a partir da variação do acréscimo de citrato de sódio na solução con-

Amostra	$V_{(\text{HAuCl}_4)}$ (mL)	$V_{(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)}$ (mL)	Diâmetro (nm)
1	50,00	1,75	(14 ± 1)
2	50,00	1,00	(16 ± 2)
3	50,00	0,75	(22 ± 3)
4	50,00	0,50	(36 ± 4)
5	50,00	0,30	(51 ± 6)
6	50,00	0,21	$(6 \pm 1) \times 10$

Tabela 5.1: Tamanho das nanopartículas de ouro das soluções coloidais utilizadas.

tendo ácido tetracloroáurico 99% é possível o controle do tamanho das nanopartículas de ouro obtido nas soluções coloidais. Então, como temos diferentes tamanhos para diferentes amostras na escala nanométrica, e como também temos que a ressonância de plasmon de superfície está diretamente relacionada com o tamanho das nanopartículas, podemos então analisar como se comporta a sua absorção de acordo com a mudança no tamanho das partículas. Desse modo, foi obtido através de um espectrofotômetro na região do UV-Vis o espectro de absorção normalizado para as seis amostras, conforme ilustrado na Figura 5.2, com os picos de absorção sendo destacados.

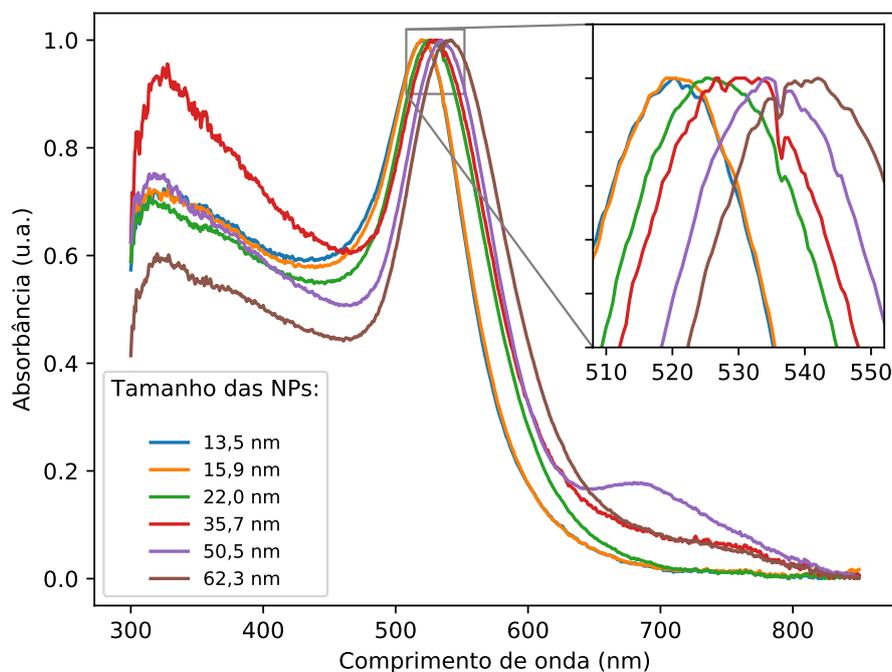


Figura 5.2: Espectro de absorção normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro nas soluções coloidais.

Analisando a Figura 5.2, conseguimos perceber inicialmente que há um pico claro de absorção para as nanopartículas de ouro na região do verde do espectro visível (520 – 550 nm), o que confere com o valor esperado através da literatura para um meio aquoso [35]. Podemos também analisar que com o aumento no tamanho das nanopartículas, há um deslocamento no espectro de absorção para a região menos energética do vermelho, um efeito já esperado conforme a literatura [4], onde temos que o tamanho das nanopartículas está relacionado com o coeficiente de extinção ao utilizar a aproximação de dipolo.

5.1.3 As soluções colidais contendo nanopartículas de Au

Através do método de redução de íons pela ação de agentes redutores para a confecção das nanopartículas de ouro, temos que o resultado dessa produção irá gerar uma solução contendo as nanopartículas diluídas em água, e portanto não há um conhecimento de qual porcentagem do volume total que é composto pelas nanopartículas e conseqüentemente não há como fazer uma padronização a fim de comparar soluções com diferentes tamanhos de nanopartículas. Neste trabalho optamos por rotular as amostras de acordo com a razão entre o volume das nanopartículas metálicas e o volume total da solução (nanopartículas metálicas mais a água).

Um outro problema encontrado, foi devido ao tempo esperado entre as medidas de absorção (e de Lente Térmica) das nanopartículas de ouro e as medidas da taxa de evaporação. Durante o intervalo entre estas medidas (aproximadamente dois meses) foi observado que em algumas amostras houve a aglomeração de nanopartículas de ouro (algumas amostras estão ilustradas na Figura 5.3), tornando as amostras inúteis para as medidas de evaporação.



Figura 5.3: Estado de algumas soluções de nanopartículas de ouro após um período de aproximadamente 2 meses, as manchas escuras são aglomerações de nanopartículas.

Mesmo ao utilizar um agitador magnético as amostras não se dissolviam totalmente. Dessa maneira, foi apenas possível realizar as medidas de evaporação com as amostras 1 e 3, e

a partir delas foram obtidas outras soluções.

5.2 Nanopartículas de NiO

5.2.1 Preparação das nanopartículas de NiO

Para obter as nanopartículas de óxido de níquel, primeiramente foi preparado um precursor de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) que foi preparado a partir da mistura de uma solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) cuja solução estava com um pH aproximadamente igual a 12 à uma temperatura de 296 K [36]. Essa mistura resulta em um gel verde que é lavado diversas vezes com uma água destilada livre de íons de nitrato, e logo após a mistura foi centrifugada e secada ao ar à uma temperatura de 383 K. Para obter as nanopartículas finais de NiO, foi utilizado um processo de calcinação em porções do gel seco durante 3 h a diversas temperaturas, com a variação dessa temperatura gerando a variação desejada no tamanho das nanopartículas, aonde as menores nanopartículas são obtidas a temperaturas menores. Tanto a confecção das nanopartículas de NiO quanto a medida de seu tamanho foram realizadas pelo GPMES do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

5.2.2 O tamanho das nanopartículas de NiO

Utilizando temperaturas diferentes no processo de calcinação, foram obtidos conjuntos de nanopartículas metálicas com tamanhos diferentes. Os diâmetros das amostras foram estimados à partir da técnica da difração de raio-x. Assim, chegou-se aos seguintes resultados:

Amostra	Diâmetro (nm)
1	$5,93 \pm 0,02$
2	$10,30 \pm 0,02$
3	$15,52 \pm 0,03$
4	$17,1 \pm 0,3$
5	$22,07 \pm 0,05$
6	$23,33 \pm 0,06$
7	$24,97 \pm 0,07$

Tabela 5.2: Tamanho das nanopartículas de óxido de níquel das soluções utilizadas.

Pela mesma razão explicada na Seção 5.1.2, teremos que nanopartículas com tamanhos diferentes conterão picos de absorção diferentes. Ao utilizar um espectrofotômetro que opera na faixa entre o ultravioleta e o espectro visível, obtemos o espectro de absorção normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO, ilustrado na Figura 5.4, com seus picos de absorção sendo destacados.

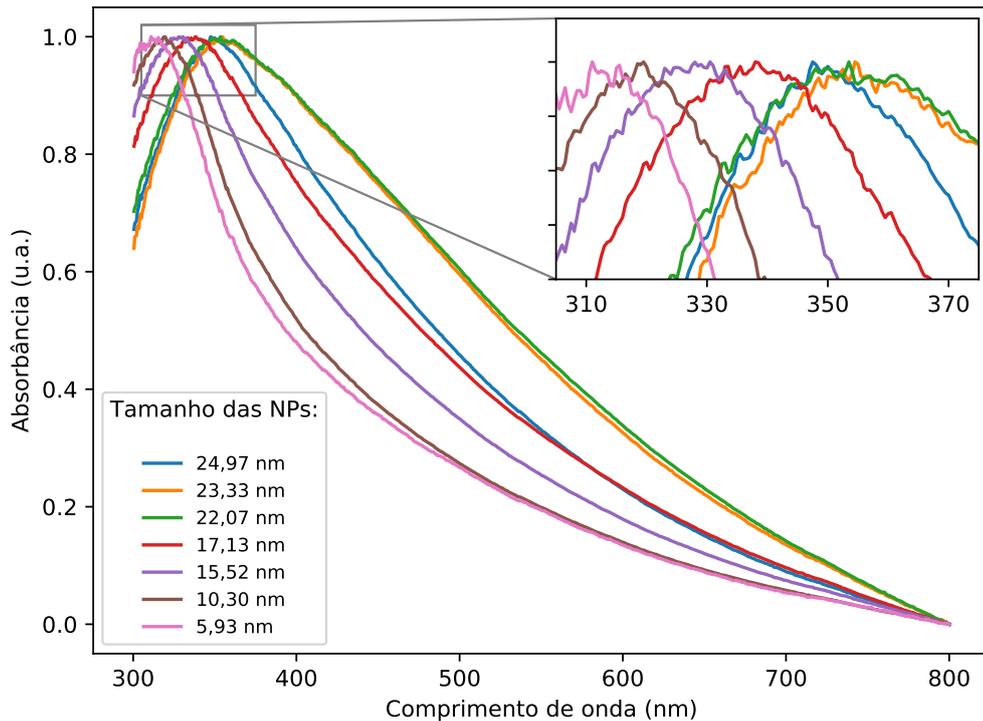


Figura 5.4: Espectro de absorção normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO.

À partir da Figura 5.4, podemos observar que o pico de absorção das nanopartículas de NiO está na faixa do ultravioleta, variando entre 315 nm e 355 nm, onde quanto maior a nanopartícula, mais deslocado para o vermelho está o seu pico de absorção, de forma similar às nanopartículas de ouro. Também é possível perceber que essas nanopartículas possuem uma larga banda de absorção. Logo isto nos possibilita o uso de fontes de luz nessa faixa do espectro tanto para a excitação das amostras no experimento da Lente Térmica, quanto para a utilização de lâmpadas nas medidas de evaporação.

5.2.3 As soluções coloidais de nanopartículas de NiO

Como o resultado da confecção das nanopartículas de NiO especificado na Seção 5.2.1 nos entrega apenas o pó contendo esse material, então temos um maior conhecimento da composição das soluções finais utilizados, nos dando uma liberdade maior para padronizar os parâmetros iniciais, como a concentração das amostras e o seu volume para os diferentes tamanhos de nanopartículas.

Assim, foi estabelecida inicialmente uma concentração para a amostra contendo nanopartículas com 10,30 nm de diâmetro. Foi então relacionado a porcentagem do volume de nanopartículas de NiO que compunham a solução final (contendo as nanopartículas e a água). Com isso, foi medida a massa de $48,5 \pm 0,1$ mg dessa amostra de NiO e dissolvendo-a em um volume de 80 ± 1 mL de água, chegamos à uma amostra inicial que contém aproximadamente $9,07 \times 10^{-5}$ Vol% de nanopartículas na solução (foi considerado que a densidade do óxido de níquel é de $6,67 \text{ g/cm}^3$). A partir dessa amostra inicial foi retirada metade de seu volume, transferindo-a para um recipiente onde foi adicionado o mesmo volume em água, obtendo então uma solução com uma concentração duas vezes menor que a solução anterior. Realizando então esse processo mais duas vezes, terminamos com quatro soluções para um único tamanho de nanopartícula. Dessa maneira, foi realizado o mesmo processo para o restante das amostras, com exceção da amostra 1, onde foi obtida apenas a solução original com $9,07 \times 10^{-5}$ Vol%. Assim, para uma Amostra i foi obtido aproximadamente as seguintes soluções organizadas na Tabela 5.3

Solução	Concentração (Vol%)
$i.1$	$9,07 \times 10^{-5}$
$i.2$	$4,54 \times 10^{-5}$
$i.3$	$2,27 \times 10^{-5}$
$i.4$	$1,13 \times 10^{-5}$

Tabela 5.3: Concentrações obtidas para soluções contendo os diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO.

Tendo em vista a primeira solução obtida (com concentração $9,07 \times 10^{-5}$ Vol%) para cada tamanho de nanopartícula de NiO, foi possível perceber durante a confecção das amostras a variação no tom das soluções ao variar o tamanho das nanopartículas, aonde obtivemos que soluções contendo nanopartículas menores têm uma cor mais escura e soluções contendo

nanopartículas maiores contêm uma cor mais clara, como ilustrado na Figura 5.5.

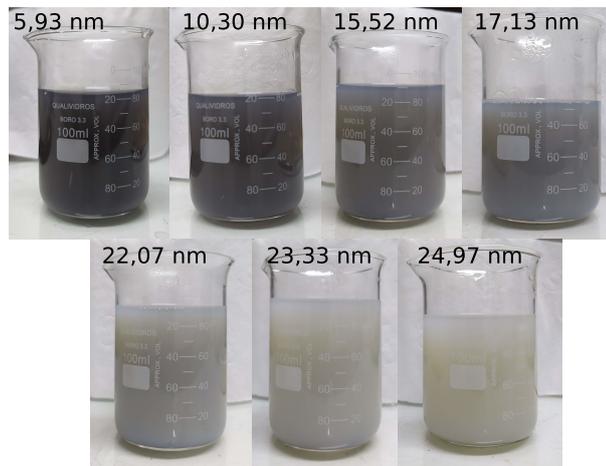


Figura 5.5: Coloração das soluções contendo diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO.

Podemos perceber que as amostras contendo nanopartículas maiores estão mais "leitosas", nos indicando que a seção de choque de espalhamento da partícula se torna mais relevante para estes tamanhos. Podemos analisar a absorbância dessas amostras através do espectro de absorção não normalizado, dado pela Figura 5.6.

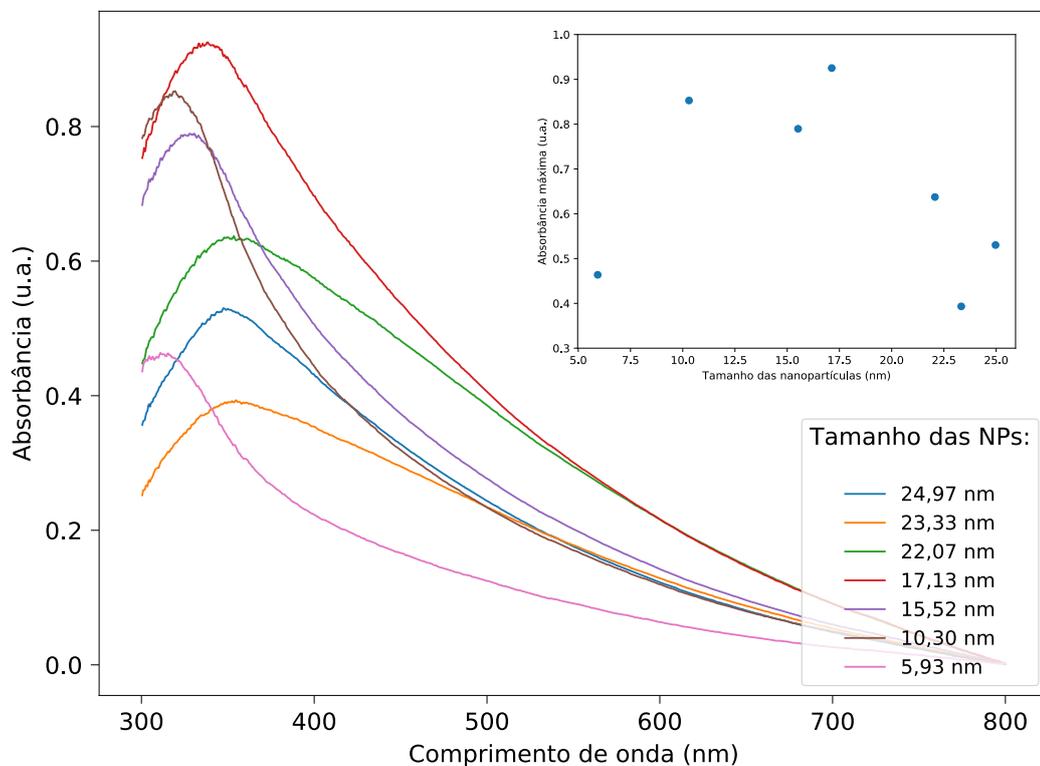


Figura 5.6: Espectro de absorção não normalizado dos diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO, com destaque para a absorbância máxima das amostras em função do tamanho das nanopartículas.

Podemos ver que existe uma tendência de aumento do coeficiente de extinção com a diminuição do tamanho da nanopartícula. Isto parece indicar que tanto o coeficiente de absorção quanto o de espalhamento variam com o tamanho. Uma investigação sobre a origem deste comportamento será feita em uma oportunidade futura.

6. Resultados

6.1 Amostras contendo nanopartículas de Au

6.1.1 Lente Térmica e a Difusividade Térmica

Através da realização do experimento de Lente Térmica, foram obtidas diversas curvas que foram ajustadas de acordo com a Equação 2.3, de tal maneira que foi variada a potência de entrada diversas vezes para uma mesma amostra e realizado esse experimento para as amostras com tamanhos diferentes de nanopartículas de ouro. Um exemplo de uma curva obtida nesse experimento com seus respectivos parâmetros está ilustrado na Figura 6.1.

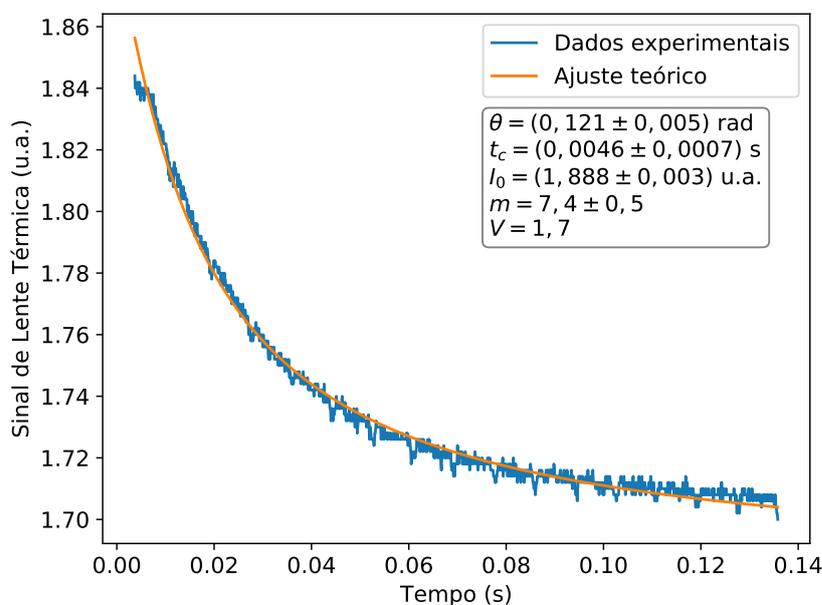


Figura 6.1: Exemplo de sinal de Lente Térmica obtido para uma das amostras.

Analisando as curvas de Lente Térmica, podemos observar que seu sinal decai com o tempo, onde teremos que $\frac{ds}{dT} < 0$, significando que as amostras se comportam como lentes

divergentes. A partir das curvas obtidas experimentalmente, podemos determinar o valor do tempo característico t_c e a diferença de fase θ ao ajustá-las à função dada pela Equação 2.3.

A partir do valor obtido para o tempo característico, é possível determinar o valor da difusividade térmica para cada amostra com tamanhos diferentes de nanopartículas através da Equação 2.1. Ao realizar uma média entre os valores de t_c obtidos através da incidência do feixe de excitação com potências diferentes, podemos então utilizar esse valor para encontrar a difusividade térmica das amostras¹, organizadas na Figura 6.2.

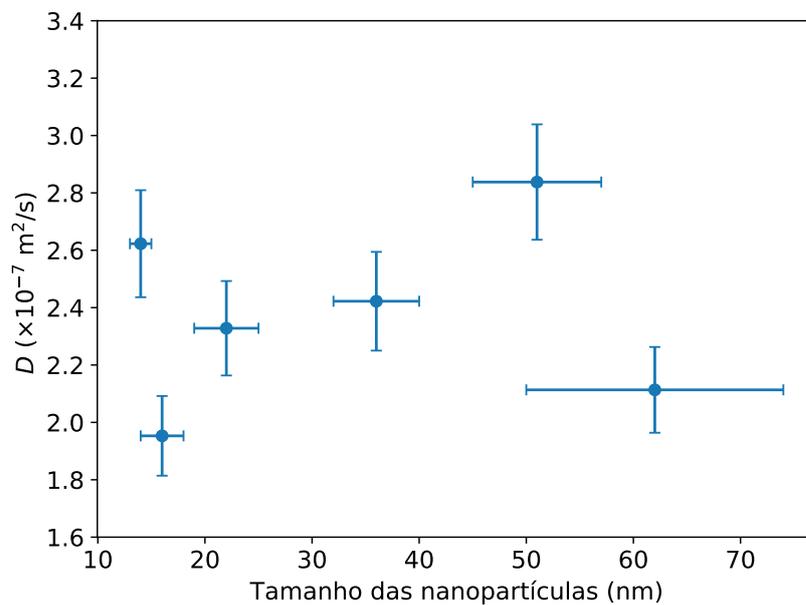


Figura 6.2: Gráfico da difusividade térmica em função dos diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro.

Realizando primeiramente uma análise mais general, podemos perceber que o valor da difusividade térmica varia entre $2,0$ e $3,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, onde podemos ver que há um acréscimo na difusividade térmica da solução ao comparar com a amostra que contém apenas água, cuja difusividade térmica é de $1,43 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ com a temperatura a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Podemos concluir então que o acréscimo de nanopartículas de ouro afeta a difusividade térmica da amostra. Temos que a difusividade do ouro em bulk é de aproximadamente $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ [37], mostrando que ainda estamos longe desse valor, mas é o diferencial para as nossas soluções terem uma difusividade térmica significativamente maior que a da água. Por fim, resta estabelecer se há uma relação direta entre o tamanho das nanopartículas e a difusividade térmica da amostra. Mas como

¹As concentrações utilizadas para os experimentos de Lente Térmica e da Lei de Lambert-Beer para as nanopartículas de ouro foram as obtidas logo após a preparação das mesmas.

não temos um controle sobre a concentração das amostras, que também têm um efeito sobre a difusividade térmica, não nos foi possível determinar com precisão essa relação no momento. Ainda assim, excluindo-se a maior e a menor concentração, é possível ver um aumento no valor da difusividade térmica em função do aumento do tamanho da nanopartícula

6.1.2 O coeficiente de absorção

A partir da montagem esquematizada na Figura 3.2, podemos medir a potência da luz incidente antes e depois de atravessar a amostra. Realizando esse processo para as seis amostras iniciais organizadas na Tabela 5.1, obtemos o seguinte gráfico ilustrado na Figura 6.3 para um feixe com comprimento de onda igual a 514 nm.

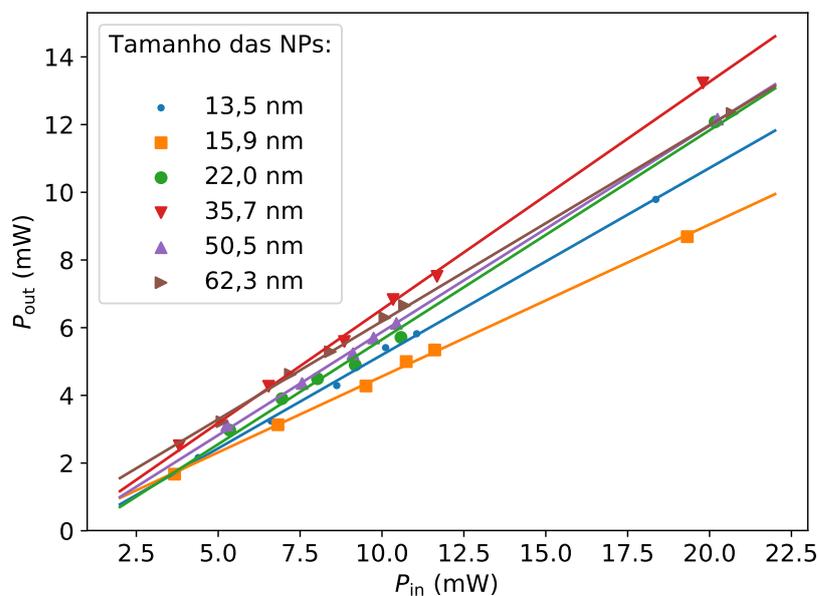


Figura 6.3: Gráfico da potência de saída em função da potência de entrada para o feixe de excitação para cada uma das amostras.

A partir do gráfico anterior e observando a relação entre a potência de entrada e de saída dada pela lei de Lambert-Beer representada pela Equação 3.6, conseguimos obter o coeficiente de absorção para cada uma das amostras (com a aproximação de que $\alpha_{ext} \approx \alpha_{abs}$). Levando em consideração que os índices de refração do ar, do vidro e da água são dados por $n_{ar} = 1,00$, $n_v = 1,50$ e $n_{ag} = 1,33$ e que o comprimento real da amostra é dado por $l_0 = 0,44$ cm, então ao obter o coeficiente angular da melhor reta traçada levando em conta os dados de P_{in} e P_{out} , chegamos aos coeficientes de absorção α_{abs} das amostras organizados na Figura 6.4.

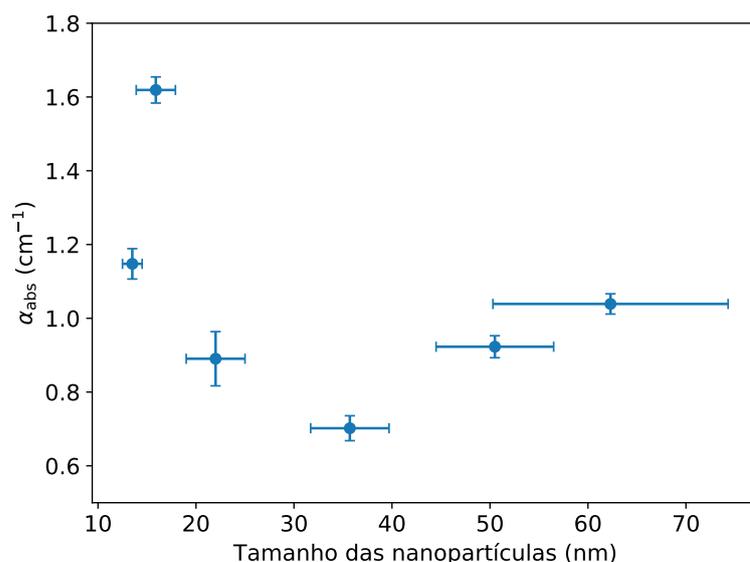


Figura 6.4: Gráfico do coeficiente de absorção em função dos diferentes tamanhos de nanopartículas de Au.

Portanto, levando em consideração que os coeficientes de absorção obtidos são referentes ao comprimento de onda do feixe de excitação de 514 nm, a variação dos valores dos coeficientes de absorção para as amostras pode ser devido à variação do tamanho das nanopartículas de ouro ou também à possível variação da concentração dessas soluções. Também é possível fazer uma comparação com o gráfico obtido para o espectro de absorção das amostras enquanto o mesmo não estava normalizado, ilustrado na Figura 6.5

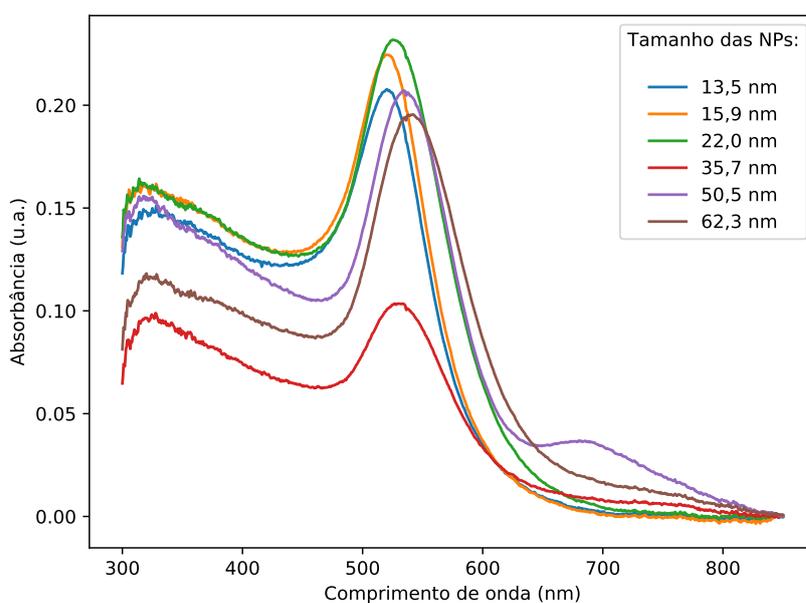


Figura 6.5: Espectro de absorção não normalizado para os diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro nas soluções coloidais.

Temos que por exemplo para as amostras 1 e 2 o seu alto coeficiente de absorção corresponde à uma maior absorbância no comprimento de onda definido, enquanto para a amostra 4 por exemplo, contém o menor coeficiente de absorção e o menor pico de absorção. Como não temos um comportamento linear do coeficiente de absorção em relação ao tamanho das nanopartículas de ouro, é possível que essa variação esteja acontecendo devido à mudança de suas concentrações.

6.1.3 A taxa de evaporação

Como não há o conhecimento da concentração das amostras após a sua confecção, foram rotuladas as amostras seguintes a partir de uma porcentagem da amostra inicial. Como o objetivo era obter diferentes concentrações para um mesmo tamanho de nanopartícula, foi tomada a amostra inicial (com uma concentração desconhecida) e a partir dela foram feitas diluições. Cada solução obtida a partir dessas diluições foi rotulada pela porcentagem do volume da amostra inicial que compunha o volume da amostra final. Os gráficos que estabelecem como a massa da amostra varia de acordo com o tempo estão ilustrados na Figura 6.6.

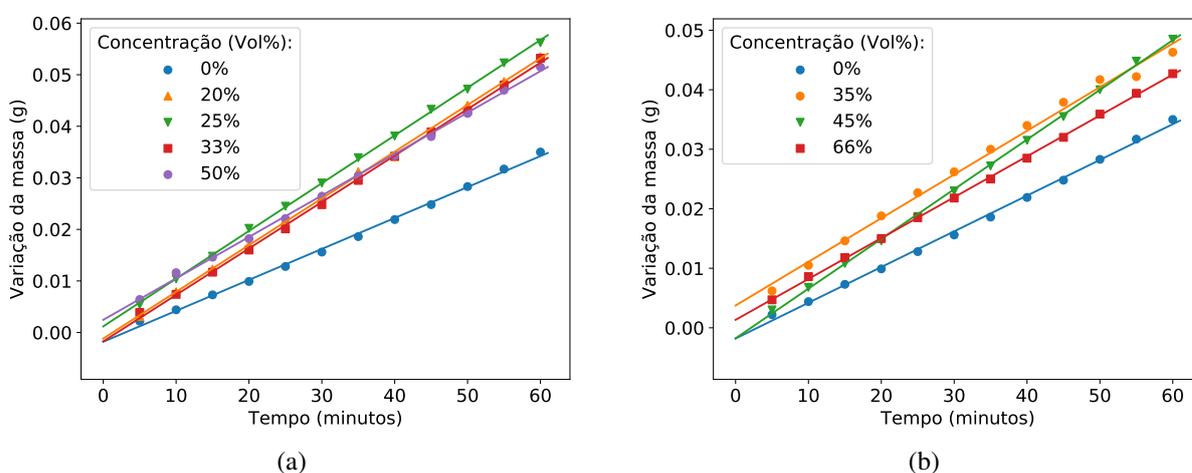


Figura 6.6: Gráfico da variação de massa da amostra em função do tempo para diferentes concentrações da amostra contendo nanopartículas de ouro com diâmetro de: a) 14 nm ; b) 22 nm.

Antes de realizar as medidas de evaporação utilizando uma lâmpada de xenônio, foi estabelecida uma curva inicial correspondente a uma amostra contendo apenas água para efeito de comparação. A partir dos gráficos da Figura 6.6, é possível perceber que com a adição de nanopartículas de ouro, há um acréscimo na inclinação da reta que corresponde ao ajuste dos

dados. Esse comportamento linear observado é diferente do obtido em outros trabalhos [2], aonde era possível perceber que há um aumento na taxa de evaporação de acordo com o tempo (Figura 6.7). Temos que a evaporação da água (e a não evaporação das nanopartículas metálicas) resulta em um aumento na concentração das soluções de acordo com o tempo, aumentando assim a sua taxa de evaporação. Quanto ao comportamento linear obtido no experimento com as nanopartículas de ouro, supomos que a diferença pode ser explicada devido à menor potência da luz incidente na amostra, e no fato de que a lâmpada de xenônio não emite eficientemente em toda a região de absorção das nanopartículas de ouro. Vale também notar em [2] foi utilizado nanopartículas de silício com um tamanho médio de 80 nm, que possui uma banda de absorção larga comparada com as nanopartículas de ouro utilizadas neste trabalho, além de um simulador solar como fonte de excitação. Também na Figura 6.7, é possível perceber que há uma variação significativa de temperatura da amostra de acordo com o tempo, o que não foi obtido para os experimentos realizados neste trabalho.

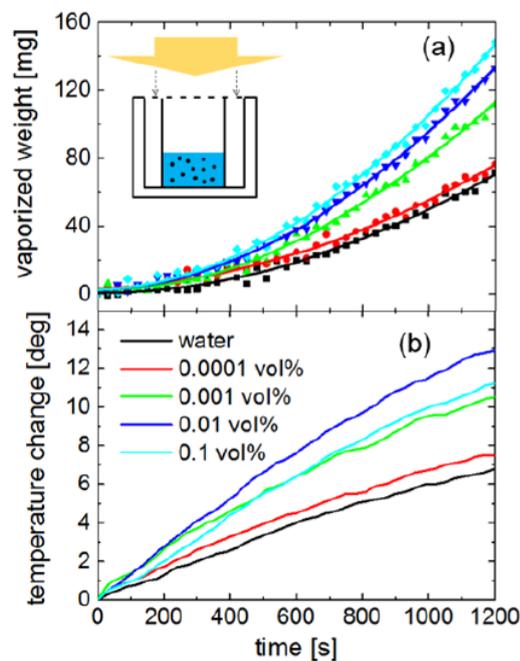


Figura 6.7: Gráfico da variação da massa e da temperatura em função do tempo obtido por Ishii et al. [2] para a evaporação de nanopartículas de silício.

Analisando a Figura 6.8, temos que não foi observado uma diferença significativa ao variar a concentração das amostras, aonde foi possível apenas distingui-las da amostra contendo apenas água, com esse efeito também podendo ser devido à potência baixa da luz incidida na amostra. Outro efeito que não foi considerado inicialmente, mas pode ter um papel importante na evaporação das amostras, é a taxa de evaporação sendo proporcional ao volume das amostras,

aonde a variação do volume também pode ser relacionado com a precisão da balança analítica utilizada.

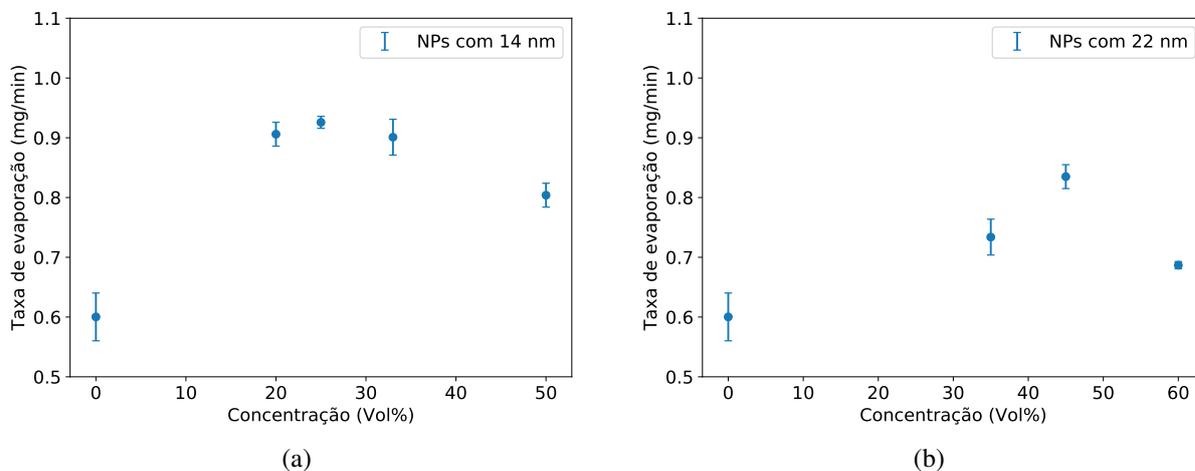


Figura 6.8: Gráfico da taxa de evaporação em função da concentração das amostras contendo nanopartículas de ouro com diâmetro de: a) 14 nm ; b) 22 nm.

Comparando os dois gráficos obtidos, 6.8a e 6.8b, podemos ver que as concentrações contendo a menor nanopartícula (de 14 nm) têm uma maior taxa de evaporação comparada às concentrações contendo nanopartículas com 22 nm de diâmetro, que está em desacordo com a Equação 4.4, podendo indicar que a constante dielétrica pode ter uma variação mais importante que o diâmetro na geração de vapor.

6.2 Amostras contendo nanopartículas de NiO

6.2.1 O coeficiente de absorção

Diferentemente dos experimentos feitos para as amostras contendo nanopartículas de ouro, dessa vez nós temos o valor da concentração de nanopartículas de NiO na solução. Com isso, será possível ao final do trabalho realizar uma comparação tanto entre as amostras contendo tamanhos diferentes de nanopartículas quanto para as amostras contendo concentrações diferentes de um mesmo tamanho de nanopartícula.

Considerando as amostra de NiO, foi utilizando um laser cujo o feixe tem um comprimento de onda igual a 405 nm. Assim, realizando as medidas de P_{in} e P_{out} para as diferentes

concentrações de diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO, chegamos aos gráficos² ilustrados na Figura 6.9.

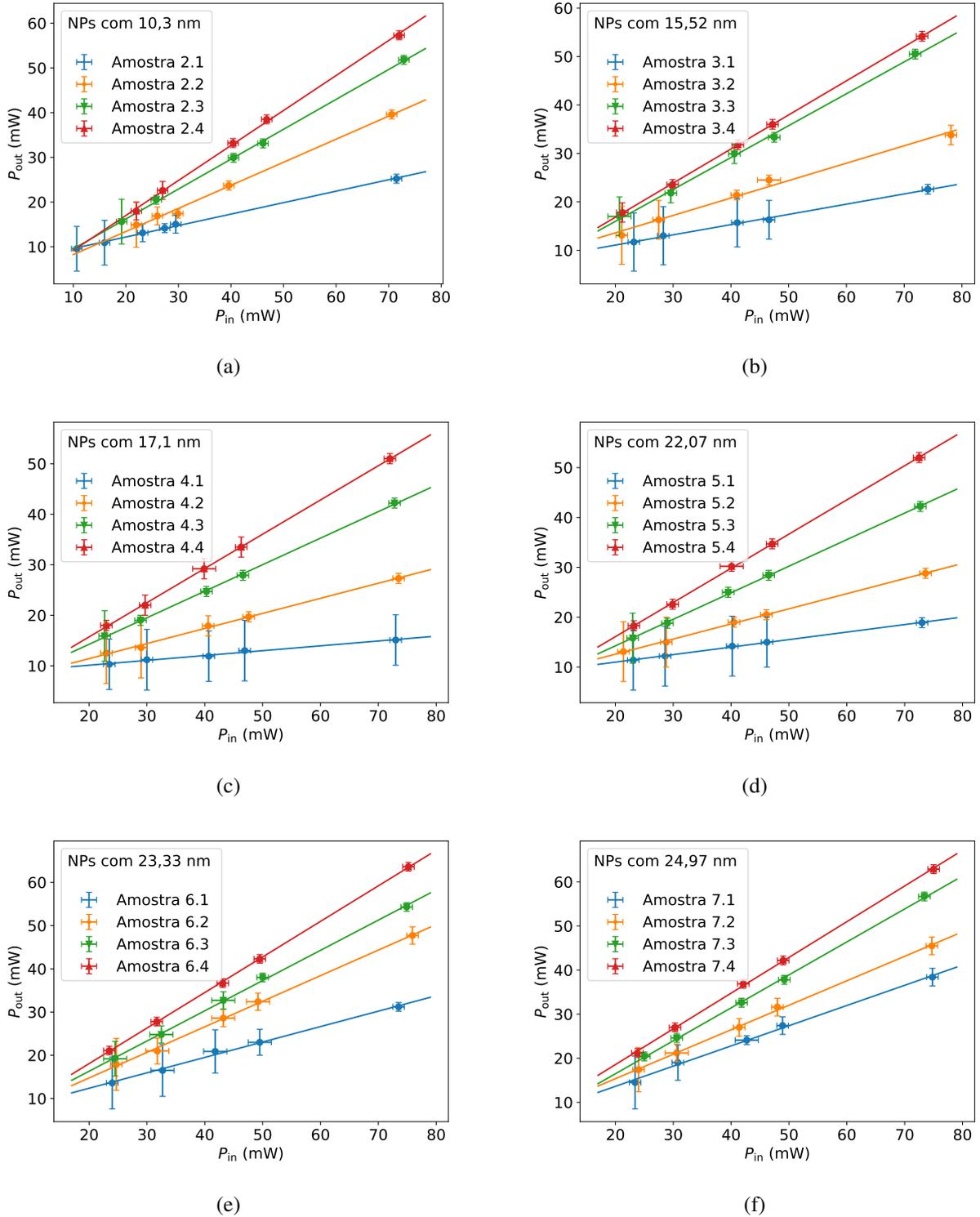
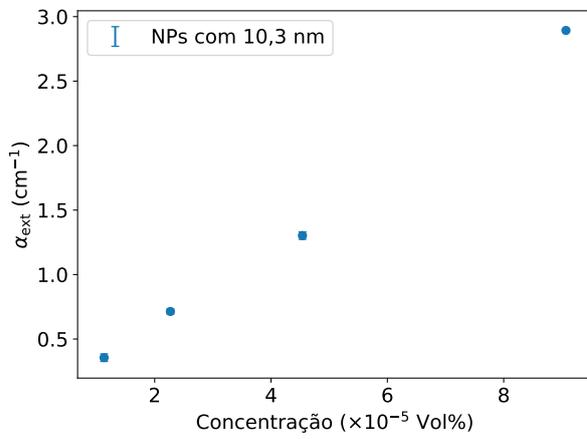


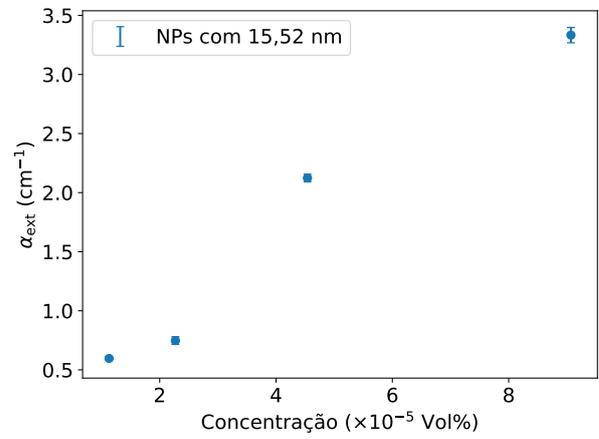
Figura 6.9: Gráficos de P_{out} em função de P_{in} para as amostras contendo diferentes concentrações de nanopartículas NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.

²Note que a notação utilizada para as diferentes concentrações é dada pela Tabela 5.3

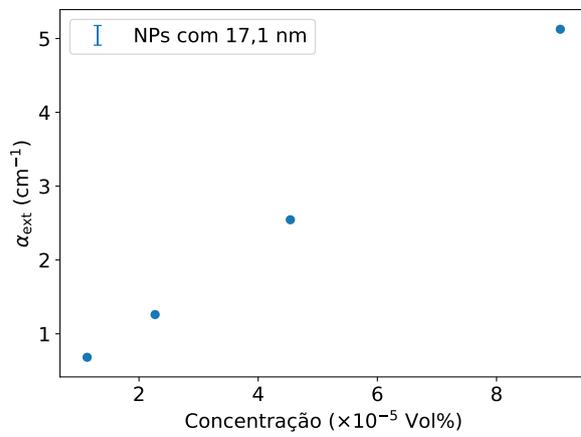
Para a maioria das amostras de NiO, foi observado que não era possível desprezar o efeito de espalhamento das amostras. Com isso, se torna necessário a utilização do parâmetro α_{ext} na Equação 3.6. Assim, tendo em vista o comportamento linear de P_{out} em função de P_{in} , podemos utilizar os dados obtidos na Figura 6.9 para calcular o coeficiente de extinção para as amostras com diferentes concentrações de diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO. Os valores obtidos estão organizados na Figura 6.10.



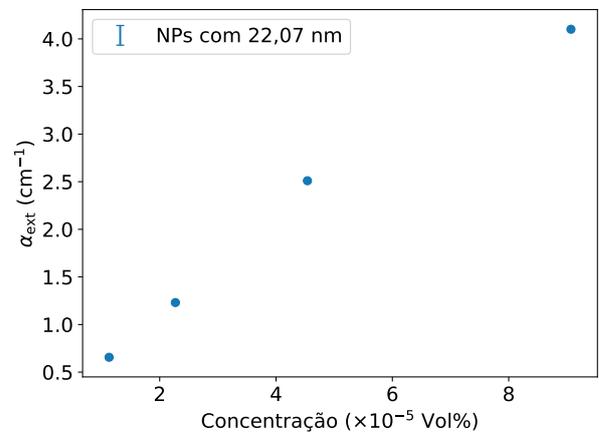
(a)



(b)



(c)



(d)

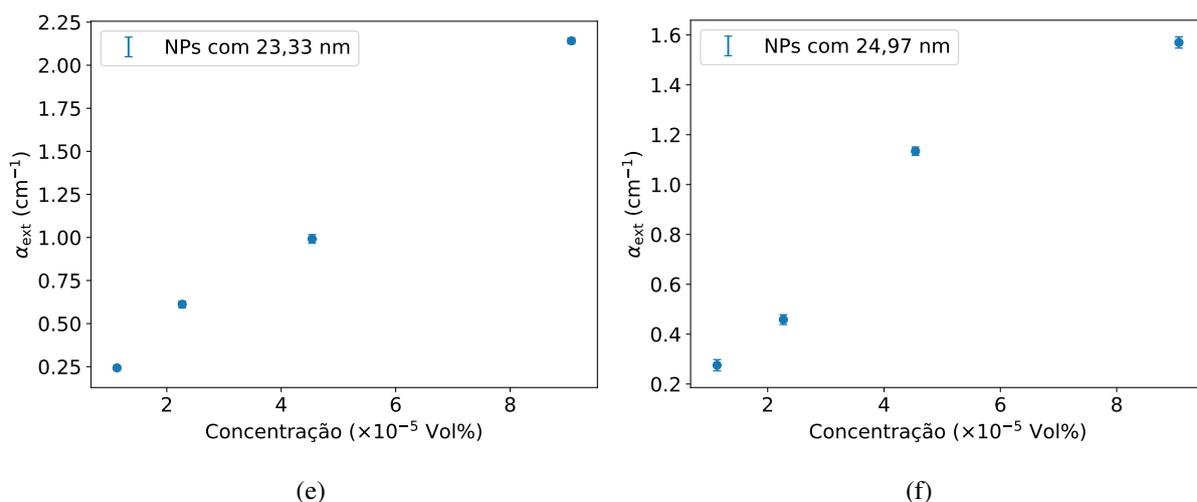


Figura 6.10: Gráficos do coeficiente de extinção em função da concentração para as amostras contendo nanopartículas de NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.

Analisando os gráficos da Figura 6.10, podemos ver que o coeficiente de extinção tem um comportamento crescente em relação à concentração de nanopartículas na amostra. Fazendo um gráfico do coeficiente de extinção em função do tamanho das nanopartículas (considerando a mesma concentração inicial de $9,07 \times 10^{-5}$ Vol%), obtemos a Figura 6.11.

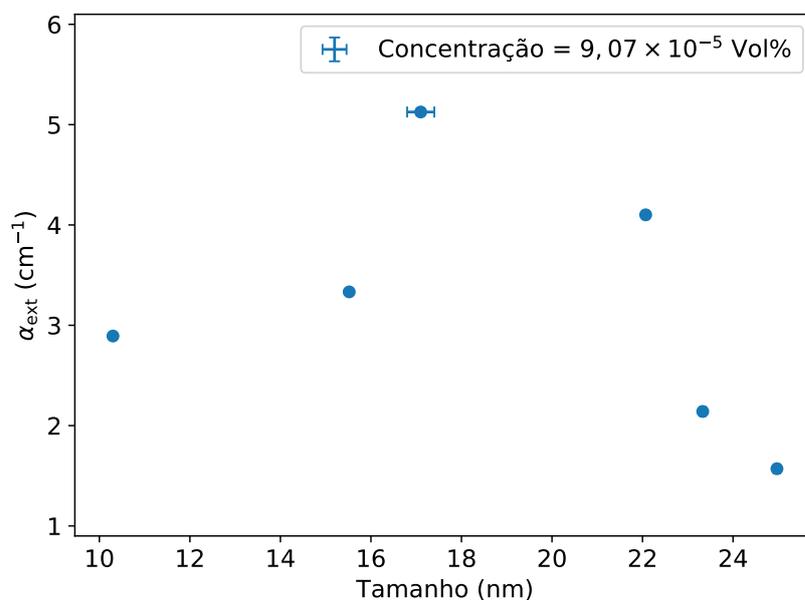


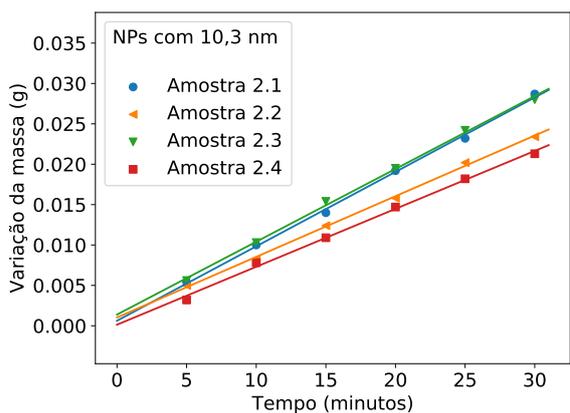
Figura 6.11: Gráfico do coeficiente de extinção em função do tamanho das nanopartículas de NiO para a mesma concentração de $9,07 \times 10^{-5}$ Vol%

A partir dessa figura, podemos ver que o coeficiente de extinção para as amostras de

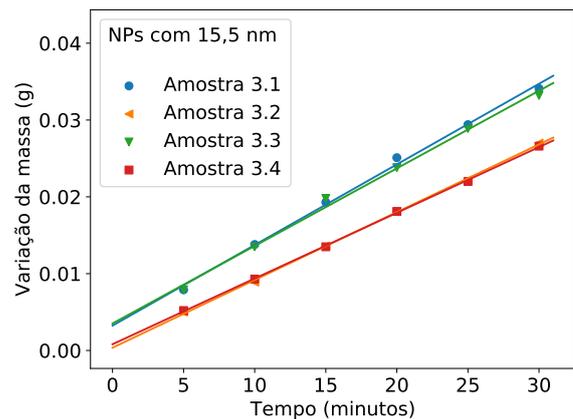
tamanho 17,1 nm e 22,07 nm são consideravelmente maiores que as demais, que pode ser dado pela alta reflexão dessas amostras. Os valores obtidos estão de acordo com o espectro de absorção não normalizado das nanopartículas de NiO dado pela Figura 5.6, levando em conta que o comprimento de onda utilizado é de 405 nm. Aonde amostras com um coeficiente de extinção maior tem uma absorbância maior nesse comprimento de onda.

6.2.2 A taxa de evaporação

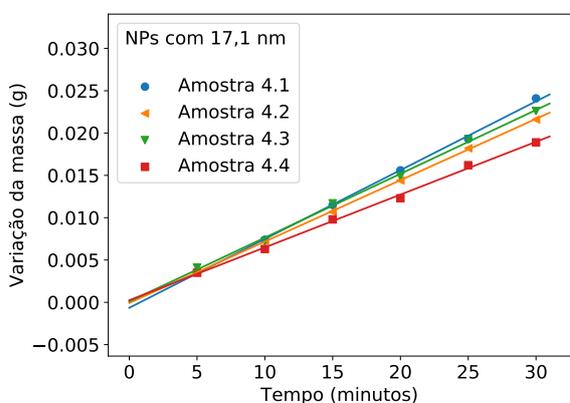
Utilizando o mesmo laser com um comprimento de onda igual a 405 nm para evaporar as amostras contendo nanopartículas de NiO de acordo o método de evaporação descrito anteriormente, obtemos os gráficos da variação de massa das amostras em função do tempo para os diferentes tamanhos de nanopartículas ilustrados na Figura 6.12.



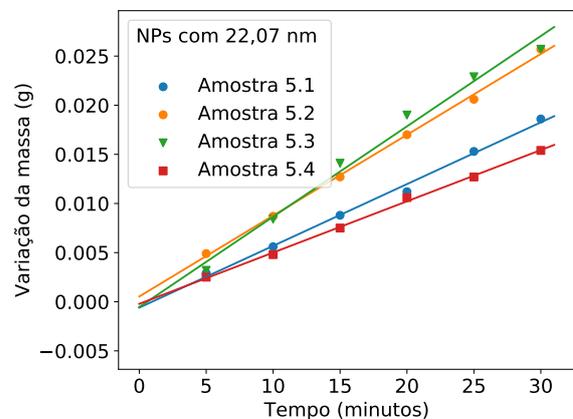
(a)



(b)



(c)



(d)

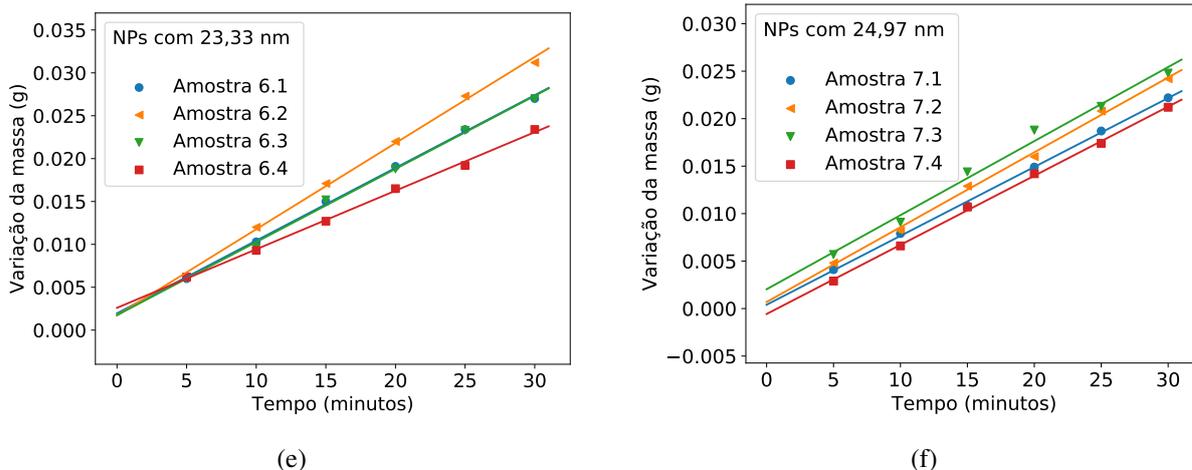
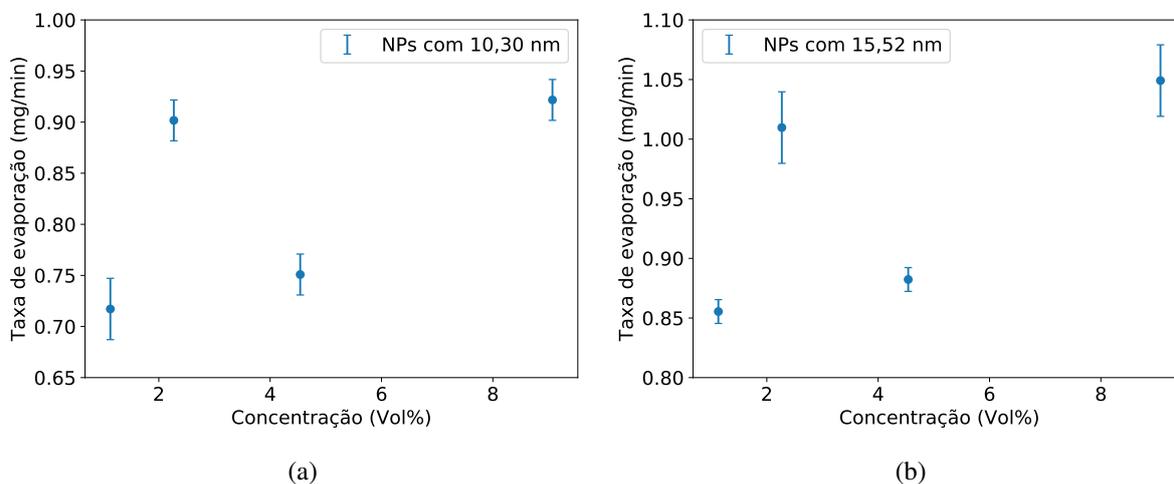


Figura 6.12: Gráfico da variação de massa em função do tempo para diferentes concentrações das amostras contendo nanopartículas de NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.

Durante o experimento para as amostras contendo nanopartículas de NiO, foi realizado também a medida do coeficiente de extinção para uma amostra contendo apenas água, onde foi encontrado um valor constante de 0,65 mg/min para a taxa de evaporação da água quando incidido a luz. Percebendo através das curvas de variação de massa, percebemos que a evaporação tem um comportamento linear com relação ao tempo (assim como para as amostras contendo nanopartículas de ouro). A partir disso, é possível calcular a taxa de variação que é constante durante esse tempo, assim chegamos aos seguintes valores em função das concentrações dos diferentes tamanhos de nanopartículas de NiO, ilustrados na Figura 6.13.



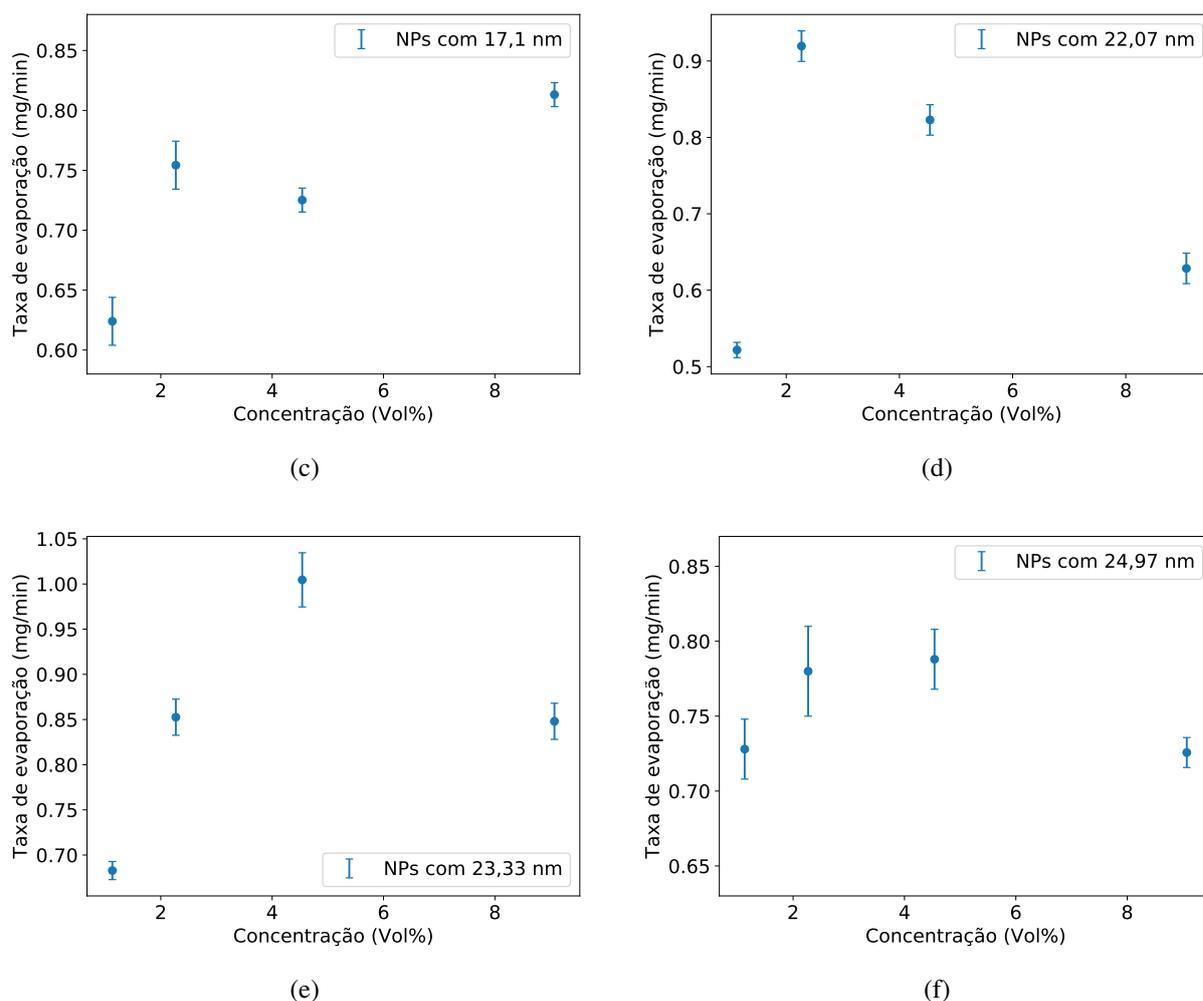


Figura 6.13: Gráfico da taxa de evaporação em função da concentração para diferentes amostras contendo nanopartículas de NiO com um diâmetro de: a) 10,30 nm; b) 15,52 nm; c) 17,1 nm; d) 22,07 nm; e) 23,33 nm; f) 24,97 nm.

Analisando os gráficos da Figura 6.13, vemos que a adição de nanopartículas à água contribui ao aumento da sua taxa de evaporação, mas essa dependência não é sempre crescente. É possível ver que o máximo da taxa de evaporação para cada tamanho de nanopartícula não está necessariamente nas amostras com maiores concentrações. Isso nos indica que há uma concentração ótima para que haja uma melhor transdução de luz em calor. Um motivo para que a amostra com a maior concentração não tenha a maior taxa de evaporação é devido ao aumento do espalhamento da luz para essas concentrações. Também é possível dar a mesma explicação levando em consideração os tamanhos diferentes de nanopartículas de NiO, onde podemos perceber que as amostras com maiores tamanhos têm uma menor taxa de evaporação, podendo ser devido ao espalhamento da luz, que pode ser visualizado devido à coloração mais leitosa das amostras com nanopartículas maiores (Figura 5.5).

6.3 Análise geral da taxa de evaporação

Comparando com outros trabalhos vistos na literatura, temos que a taxa de evaporação obtida neste trabalho para as amostras contendo nanopartículas de ouro e de óxido de níquel ainda é baixa. Aqui, amostras com maiores taxas de evaporação estão na faixa de 1,0 mg/min, enquanto em trabalhos utilizando nanopartículas de carbono [16] e nanopartículas de silício [2] houve uma evaporação de 600 mg/min e 27 mg/min (em média durante o tempo decorrido, lembrando que nesses trabalhos a taxa de evaporação não é constante), respectivamente. Em ambos os trabalhos foi possível enxergar uma variação significativa da taxa de evaporação com o tempo, provavelmente porque com a evaporação, a concentração de nanopartículas (carbono ou silício) também aumenta.

Nesses mesmos dois trabalhos, também foi medido que haveria um aumento de temperatura³ nas amostras da ordem de dezenas de °C, o que não foi percebido utilizando o aparato no nosso experimento. Isso é devido à diferença da intensidade da luz na amostra, aonde se considerarmos uma potência máxima irradiada de aproximadamente 88 mW encobrimo a amostra com aproximadamente uns 2 cm de raio, teremos que a irradiância obtida é de aproximadamente 7 mW/cm². Comparando com o simulador solar utilizado em [2], que possui uma irradiância de 80 mW/cm², este valor é significativamente menor. Levando em consideração que ao nível do mar a irradiância do Sol é de aproximadamente 100 mW/cm² (em dia de verão com céu claro ao meio-dia⁴), temos que seria necessário um outro aparato experimental para que seja possível a simulação de um sistema real.

Tomando o maior valor da taxa de evaporação obtido (para a amostra com $9,07 \times 10^{-5}$ Vol% de nanopartículas de NiO com 15,52 nm de diâmetro), de aproximadamente 1,05 mg/min, temos que ao comparar ao valor da taxa de evaporação da água pura (dado por 0,65 mg/min), logo obtivemos um aumento de 62% na taxa de evaporação. Supondo que a taxa de evaporação é crescente quando a amostra está sujeita à irradiações da ordem da luz provinda do Sol, então seria justo supor que essa taxa de evaporação aumentaria ainda mais considerando um sistema real. Essa análise também pode ser dita com relação às nanopartículas de ouro, onde ao encontrar uma taxa de evaporação máxima de aproximadamente 0,9 mg/min, haverá um aumento de 50% na taxa de evaporação da água.

³Em [2] também é possível perceber o vapor saindo da amostra.

⁴<https://www.who.edu/science/AOPE/mvco/description/SolRad.html> (Acessado em 13/11/2019)

Realizando um paralelo com os outros trabalhos, e fazendo a comparação entre soluções contendo nanopartículas metálicas com as amostras contendo apenas água, vemos que a adição de nanopartículas metálicas ajuda a evaporação de soluções com a água como solúvel. Pensando em aplicações como na esterilização de materiais, temos que o uso de nanopartículas metálicas seria útil, devido à suas propriedades termo-ópticas, sendo principalmente favorável em locais com apenas a luz solar como recurso.

7. Conclusão

Ao estudar inicialmente as nanopartículas de ouro e de NiO, podemos concluir através dos gráficos de absorção que as nanopartículas realmente tem um pico de absorção definido correspondente à ressonância de plasmon de superfície, e que o tamanho dessas nanopartículas afetam diretamente o comprimento de onda em que está acontecendo essa ressonância. Analisando a transdução luz-calor das amostras contendo nanopartículas de ouro através da técnica da Lente Térmica, percebemos que a adição de nanopartículas aumenta a difusividade térmica das amostras, ao ter vista a comparação com o valor tabelado de amostras contendo apenas água. Devido à falta de controle da concentração das amostras contendo ouro, não é possível realizar uma comparação direta entre o coeficiente de absorção com a variação do tamanho das nanopartículas. Quanto à taxa de evaporação, percebemos que amostras contendo nanopartículas de ouro têm uma taxa de evaporação máxima de 50% maior que a amostra contendo água pura, mostrando que a adição de nanopartículas ajuda na evaporação da água.

Utilizando a Lei de Lambert-Beer para determinar o coeficiente de extinção das amostras contendo nanopartículas de NiO, temos que há uma dependência clara entre o valor de α_{ext} e a concentração das amostras. É possível visualizar que nesse caso há também uma contribuição significativa do coeficiente de espalhamento nas amostras, que por sua vez também contribui na variação da taxa de evaporação para amostras com diferentes tamanhos de nanopartículas. Considerando os gráficos das taxas de evaporação, temos que as amostras com nanopartículas de tamanho menor (10,30 nm e 15,52 nm) apresentam uma maior taxa de evaporação, enquanto que para as amostras com maiores nanopartículas (onde era visível o aumento de luz espalhada) foi observada uma taxa de evaporação menor. Analisando para um mesmo tamanho de nanopartícula, temos que há concentrações ótimas onde há uma maior taxa de evaporação. Comparando com uma amostra contendo apenas água, também foi encontrado que há um aumento em torno de 62% na taxa de evaporação da amostra.

Comparando os resultados aqui obtidos com aqueles vistos na literatura para materiais não metálicos, vemos que as nanopartículas apresentam baixas taxas de evaporação. Ainda assim, dado o aumento obtido na taxa de evaporação comparado com a água pura, vemos que nanopartículas metálicas também são candidatos para a utilização em aplicações como na esterilização de objetos. Por fim, esperamos que em um experimento usando irradiação solar (com maior potência incidente e maior sobreposição entre o espectro solar e o espectro de absorção das nanopartículas) consigamos alcançar maiores taxas de evaporação.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Stepanovič, “Combinatorial development of porous semiconductor thin film photoelectrodes for solar water splitting by dealloying of binary and ternary alloys,” Ph.D. dissertation, 2013.
- [2] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. D. Dao, and T. Nagao, “Solar water heating and vaporization with silicon nanoparticles at mie resonances,” *Optical Materials Express*, vol. 6, no. 2, p. 640, 2016. [Online]. Available: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ome-6-2-640>
- [3] M. A. Garcia, “Surface plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 28, 2011.
- [4] P. N. Prasad, *Nanophotonics*. New Jersey: John Wiley {&} Sons, 2004.
- [5] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, “Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 20, p. 203002, may 2017. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=20/a=203002?key=crossref.f79140694802b558ef65954e355ba8b5>
- [6] G. Pasparakis, “Light-induced generation of singlet oxygen by naked gold nanoparticles and its implications to cancer cell phototherapy.” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 9, no. 24, pp. 4130–4134, 2013. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23813944>
- [7] N. S. Abadeer and C. J. Murphy, “Recent Progress in Cancer Thermal Therapy Using Gold Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 9, pp. 4691–4716, mar 2016. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b11232>

- [8] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, and R. Drezek, "Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer," *Technology in Cancer Research & Treatment*, vol. 3, no. 1, pp. 33–40, feb 2004. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14750891><http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/153303460400300104>
- [9] P. Ghosh, G. Han, M. De, and C. K. Kim, "Gold nanoparticles in delivery applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, no. 11, pp. 1307–1315, aug 2008. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08000999?via%3Dihub>
- [10] C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith, and S. C. Baxter, "Gold Nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1721–1730, dec 2008. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar800035u>
- [11] Q. Tian, J. Hu, Y. Zhu, R. Zou, Z. Chen, S. Yang, R. Li, Q. Su, Y. Han, and X. Liu, "Sub-10 nm Fe₃O₄@Cu₂S Core-Shell Nanoparticles for Dual-Modal Imaging and Photothermal Therapy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 23, pp. 8571–8577, jun 2013. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja4013497>
- [12] O. Neumann, C. Feronti, A. D. Neumann, A. Dong, K. Schell, B. Lu, E. Kim, M. Quinn, S. Thompson, N. Grady, P. Nordlander, M. Oden, and N. J. Halas, "Compact solar autoclave based on steam generation using broadband light-harvesting nanoparticles." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 110, no. 29, pp. 11 677–81, jul 2013.
- [13] J. Bandara and H. Weerasinghe, "Solid-state dye-sensitized solar cell with p-type NiO as a hole collector," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85, no. 3, pp. 385–390, jan 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024804002430>
- [14] R. Barsotti, M. Vahey, R. Wartena, Y.-M. Chiang, J. Voldman, and F. Stellacci, "Assembly of Metal Nanoparticles into Nanogaps," *Small*, vol. 3, no. 3, pp. 488–499, mar 2007. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200600334>

- [15] A. O. Govorov and H. H. Richardson, “Generating heat with metal nanoparticles,” *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 30–38, feb 2007. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013207700178>
- [16] O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 42–49, jan 2013. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn304948h>
- [17] D. K. Roper, W. Ahn, and M. Hoepfner, “Microscale Heat Transfer Transduced by Surface Plasmon Resonant Gold Nanoparticles.” *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*, vol. 111, no. 9, pp. 3636–3641, oct 2007.
- [18] H. Chen, L. Shao, T. Ming, Z. Sun, C. Zhao, B. Yang, and J. Wang, “Understanding the photothermal conversion efficiency of gold nanocrystals.” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 6, no. 20, pp. 2272–2280, 2010. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20827680>
- [19] J. R. Cole, N. a. Mirin, M. W. Knight, G. P. Goodrich, and N. J. Halas, “Photothermal Efficiencies of Nanoshells and Nanorods for Clinical Therapeutic Applications,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 28, pp. 12 090–12 094, jul 2009.
- [20] Z. Fang, Y.-R. Zhen, O. Neumann, A. Polman, F. J. García de Abajo, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle.” *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1736–1742, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl4003238>
- [21] K. Jiang, D. A. Smith, and A. Pinchuk, “Size-Dependent Photothermal Conversion Efficiencies of Plasmonically Heated Gold Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 51, pp. 27 073–27 080, dec 2013.
- [22] V. Pilla, T. Catunda, D. T. Balogh, R. M. Faria, and S. C. Zilio, “Thermal lensing in poly(vinyl alcohol)/polyaniline blends,” *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 40, no. 17, pp. 1949–1956, 2002. [Online]. Available: [7B3C7DGoto](#)
- [23] C. Jacinto, D. Messias, A. Andrade, S. Lima, M. Baesso, and T. Catunda, “Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A

- review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 32-35, pp. 3582–3597, sep 2006. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306007277>
- [24] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, “Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 1, pp. 3–6, 1965. [Online]. Available: [7B3C7DGoto](#)
- [25] R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinnery, “LOW ABSORPTION MEASUREMENTS BY MEANS OF THE THERMAL LENS EFFECT USING AN He–Ne LASER,” *Applied Physics Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 141–143, oct 1964. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1754089>
- [26] J. A. Olivares, A. García-Valenzuela, F. L. Cuppo, F. Curiel, G. Ortiz, and R. G. Barrera, “Measurement of low optical absorption in highly scattering media using the thermal lens effect,” *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 125, pp. 153–156, jun 2005.
- [27] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda, “Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses : a review,” vol. 273, pp. 215–227, 2000.
- [28] M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, “Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths,” *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 8, pp. 3732–3737, 1994.
- [29] J. G. Solé, L. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, feb 2005. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/0470016043>
- [30] C. Hu, F. E. Muller-Karger, and R. G. Zepp, “Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: A comment on common ambiguity in the use of these optical concepts,” *Limnology and Oceanography*, vol. 47, no. 4, pp. 1261–1267, 2002.
- [31] J. Zuloaga and P. Nordlander, “On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 3, pp. 1280–1283, mar 2011. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1043242>
- [32] A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. Lee, and N. A. Kotov, “Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon

- resonances,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 84–90, nov 2006. [Online]. Available: <http://www.nanoscalereslett.com/content/1/1/84>
- [33] M. A. Melo Jr., L. S. S. Santos, M. d. C. Gonçalves, and A. F. Nogueira, “Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino,” *Química Nova*, vol. 35, no. 9, pp. 1872–1878, 2012. [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000900030&lng=pt&nrm=iso&tlng=en
- [34] D. S. Karpovich and G. J. Blanchard, “Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface,” *Langmuir*, vol. 10, no. 9, pp. 3315–3322, sep 1994. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00021a066>
- [35] M.-C. Daniel and D. Astruc, “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.” *Chemical reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, jan 2004. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14719978>
- [36] S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz, “Magnetic anomalies in NiO nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 8, pp. 5561–5563, apr 1997. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.364661>
- [37] N. Semmar and C. Boulmer-Leborgne, “Pulsed laser surface treatment of multilayer gold–nickel–copper (Au/Ni/Cu) coatings to improve the corrosion resistance of components in electronics,” in *Laser Surface Modification of Alloys for Corrosion and Erosion Resistance*. Elsevier, 2012, pp. 109–123. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978085709015750004X>