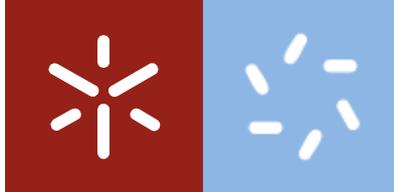




Universidade do Minho
Escola de Ciências

Joana Carolina Carvalho de Araújo

Desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos para aplicação em revestimentos de base polimérica



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Joana Carolina Carvalho de Araújo

**Desenvolvimento de materiais híbridos
orgânicos-inorgânicos para aplicação
em revestimentos de base polimérica**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas De Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação das

Doutora Helena Aguilar

Professora Doutora Maria Manuela Silva

DECLARAÇÃO

Nome: Joana Carolina Carvalho de Araújo

Endereço eletrónico: joana.araujo17@gmail.com

Número do Bilhete de Identidade: 14821011 2 ZY2

Título da dissertação: Desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos para a aplicação em revestimentos de base polimérica

Orientadoras:

Doutora Helena Aguilar

Professora Doutora Maria Manuela Silva

Ano de conclusão: 2018

Designação do Mestrado: Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Universidade do Minho, 30/10/2018

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram, de forma direta ou indireta na realização desta tese.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Doutora Helena Aguilar pela sua orientação, especialmente toda a disponibilidade e conhecimento transmitido. Agradeço também todas as oportunidades que me deu, só possíveis com todo o apoio e interesse que foram disponibilizados, assim como o tema de trabalho, que tanto me aliciou.

Agradeço igualmente à Professora Doutora Maria Manuela Silva, pela total disponibilidade, apoio e todas as valiosas contribuições neste trabalho.

Também gostaria de agradecer a todos os meus colegas do CeNTI que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento deste trabalho. À Ana Barros por todo o tempo despendido, todo o acompanhamento e toda a paciência. À Mariana e ao David, pela transmissão de conhecimento, esclarecimento de dúvidas e fornecimento de novas ideias.

Ao Professor Luiz Pereira da Universidade de Aveiro, pelo seu apoio com os testes no simulador solar. À Professora Cristina Freire, à Doutora Clara Pereira e à Doutora Tânia Moniz da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pelo seu apoio com os testes de fluorimetria. À Professora Doutora Fernanda Cássio e à Doutora Cristina Ribeiro do Departamento de Biologia da Universidade do Minho pela sua disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas.

À Diana, à Rita, à Cristina, à Gabriela, à Inês, à Boticas, à Nobre e ao Arsénio, por serem os melhores colegas de gabinete que poderia ter, agradeço todo o companheirismo nas horas boas e menos boas. Às minhas amigas de sempre, por estarem presentes em todos os momentos, e ao Rui, pelas boleias e desabafos diários.

Por último, mas igualmente importante, gostaria de agradecer à minha família, especialmente à minha irmã Leonor, pelo apoio incondicional, encorajamento, paciência e por ser uma presença tão essencial na minha vida.

Um agradecimento final ao CeNTI pela oportunidade de realização deste estágio e pelo fornecimento de todos os meios necessários, inclusive pela possibilidade de desenvolver o trabalho no contexto do projeto WINNER – *Smart windows for zero carbon energy buildings*, financiado pelo programa ERA-NET LAC (América Latina, Caribe e União Europeia, ELAC2014/ESE-0146), e pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior via FCT - Fundação Nacional Portuguesa para Ciência e Tecnologia (Ref. ERANETLAC/0007/2014), ao qual também agradeço o financiamento.

RESUMO

A energia é possivelmente um dos maiores desafios que a União Europeia terá de enfrentar nas próximas décadas, sendo necessário implementar estratégias para a utilização mais eficiente dos recursos energéticos nos edifícios, como por exemplo através da climatização inteligente dos edifícios (arrefecimento e aquecimento passivos) ou da conversão da energia solar em eletricidade.

Neste trabalho é descrito o desenvolvimento de revestimentos poliméricos funcionalizados com óxidos metálicos e iões de terras raras, que potenciam a conversão da energia solar em eletricidade e a climatização eficiente dos edifícios através da sua integração em janelas inteligentes. Estes sistemas de concentração e conversão de energia solar, baseados em materiais luminescentes, são designados por LSC's (Concentradores Solares Luminescentes). O estudo centrou-se na síntese de nanopartículas ocas de sílica pelo método de sol-gel, funcionalização destas com Eu^{3+} ou $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e posterior incorporação em filmes poliméricos, otimizados para aplicação em substratos de vidro.

Ao longo do trabalho efetuou-se a caracterização morfológica, química e térmica dos materiais desenvolvidos, recorrendo às técnicas de SEM-EDS, STEM, DLS, XRD, FTIR, espectroscopia de UV-Vis, UV-Vis NIR e de fluorescência e TGA. A avaliação de desempenho dos protótipos de LSC's construídos foi efetuada com base na determinação da eficiência de conversão energética, e na monitorização das propriedades de barreira térmica do revestimento polimérico aditivado com as sílicas. Obtiveram-se revestimentos transparentes (transmitância > 90% na região do visível do espectro solar), com um excelente efeito de barreira térmica (em alguns casos capazes de produzir um abaixamento térmico até 10 °C).

No geral, desenvolveram-se com sucesso materiais funcionais, para aplicações em janelas inteligentes, nomeadamente revestimentos poliméricos de elevada transmitância, em substratos de vidro, com dupla funcionalidade: barreira térmica e concentração/conversão energética.

PALAVRAS-CHAVE

Concentradores solares luminescentes, Revestimentos poliméricos de elevada transmitância, Nanoesferas ocas de SiO_2 , Lantanídeos, Barreira térmica

ABSTRACT

The energy used in European buildings plays a big part of the world's energy consumption. Therefore, strategies for a more intelligent use of the energy resources, as smart climatization of the buildings (passive heating and cooling), need to be implemented.

This work, describes the development of polymeric coatings, functionalized with metallic oxides and rare-earth ions, for the conversion of solar energy into electricity and smart climatization of buildings, through the integration of these materials in smart windows. These systems of concentration and conversion of solar energy, based in luminescent materials, are called LSC's (Luminescent Solar Concentrators).

Hollow silica nanospheres were synthesized by the sol-gel method and functionalized with Eu and the pair Nd³⁺:Yb³⁺, then they were incorporated into polymeric films and deposited in glass substrates. A morphological, chemical and thermal characterization was made, using various techniques, as SEM-EDS, STEM, DLS, XRD, FTIR, UV-Vis, UV-Vis NIR and fluorescence spectroscopy and TGA. LSC prototypes were built and characterized, to assess its thermal performance and its energy conversion efficiency, using a solar simulator.

Experimental results show that functionalized hollow silica nanospheres, with 200 nm, were obtained. Transparent coatings, with an excellent thermal barrier effect (in some cases able to reduce the temperature by 10 °C) were also obtained. The built prototypes showed good results of photon-to-current energy conversion efficiency.

Overall, functional materials for application in smart windows, in particular high transmittance polymeric coatings in glass substrates, with dual functionality (thermal barrier and energy concentration/conversion) were successfully developed.

KEYWORDS

Luminescent solar concentrators, High transmittance polymeric coatings, Hollow SiO₂ nanospheres, Lanthanides, Thermal barrier coatings

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| Agradecimentos..... | iii |
| Resumo..... | v |
| Abstract..... | vii |
| Índice de Figuras | xv |
| Índice de Tabelas | xiii |
| Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos..... | xv |
| Parte I - Introdução | 17 |
| 1. Enquadramento | 1 |
| 1.1 Motivação..... | 1 |
| 1.2 O CeNTI | 2 |
| 1.3 Objetivo..... | 3 |
| 1.4 Organização da Dissertação..... | 4 |
| 2. Fundamentos teóricos..... | 6 |
| 2.1 Energia solar | 6 |
| 2.1.1 Tecnologias de conversão da energia solar..... | 7 |
| 2.1.2 Janelas inteligentes (<i>Smart Windows</i>)..... | 7 |
| 2.2 Concentradores Solares Luminescentes..... | 8 |
| 2.2.1 Fenómeno de Luminescência..... | 9 |
| 2.2.2 Constituição dos LCS's | 10 |
| 2.2.3 Eficiência dos LSC's..... | 13 |
| 2.3 Sílica na dispersão da luz e no isolamento térmico de LSC's | 15 |
| 2.3.1 Sílica | 15 |
| 2.3.2 Nanoesferas ocas de sílica | 16 |
| 2.3.3 Difusão e dispersão da luz | 17 |
| 2.3.4 Propriedades de barreira térmica dos revestimentos funcionais | 18 |
| 3. Estado da Arte | 21 |
| 3.1 LSC's: do passado ao presente..... | 21 |
| 3.2 Lantanídeos em LSC's..... | 22 |
| 3.3 Síntese de Sílica | 25 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.4 | Aplicação das nanoesferas de sílica | 27 |
| 3.5 | Materiais isolantes térmicos | 29 |
| 3.6 | Mercado Atual: Revestimentos de barreira térmica e <i>Smart Windows</i> | 31 |
| Parte II – Materiais e Métodos | | 33 |
| 4. | Síntese de nanopartículas ocas de sílica | 35 |
| 4.1 | Materiais | 35 |
| 4.2 | Metodologia | 35 |
| 5. | Funcionalização das nanopartículas ocas de sílica | 38 |
| 5.1 | Materiais | 38 |
| 5.2 | Metodologia | 39 |
| 6. | Deposição dos filmes poliméricos aditivados com nanosílicas ocas funcionalizadas | 40 |
| 6.1 | Materiais | 40 |
| 6.2 | Metodologia | 40 |
| 7. | Caracterização de materiais e protótipos | 41 |
| 7.1 | Materiais | 42 |
| 7.2 | Protótipos | 45 |
| Parte III – Resultados e Discussão | | 51 |
| 8. | Otimização da síntese das nanopartículas ocas de sílica | 53 |
| 8.1 | Morfologia, tamanho e composição das nanosílicas | 53 |
| 8.2 | Caracterização das nanosílicas funcionalizadas | 64 |
| 9. | Caracterização dos revestimentos funcionais | 69 |
| 9.1 | Avaliação da transmitância e da refletância dos revestimentos produzidos | 69 |
| 9.2 | Avaliação do desempenho térmico dos revestimentos | 75 |
| 10. | Avaliação do desempenho energético dos protótipos LSC's | 79 |
| Parte IV – Conclusões | | 84 |
| 11. | Conclusões | 86 |
| 11.1 | Proposta de trabalho futuro | 87 |
| Referências Bibliográficas | | 88 |
| Anexo I – Desempenho térmico dos revestimentos | | 91 |
| Anexo II – Determinação da eficiência dos LSC's | | 98 |

| | |
|---|-----|
| Anexo III – Determinação do Desvio de Stoke's | 101 |
|---|-----|

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Distribuição espectral da radiação solar. Trajetória dos raios solares na atmosfera e definição do..... | 6 |
| Figura 2. Representação esquemática de um LSC. Adaptado de (Hernandez-Noyola, Potterveld, Holt, & Darling, 2012). | 9 |
| Figura 3. Distribuição espectral da radiação solar com realce para as zonas do espectro com potencial de ganhos energéticos por fenômenos de conversão de radiação por downshifting, downconversion (DC) e upconversion (UP) Adaptado de (Muller et al., 2010)..... | 9 |
| Figura 4. Espectro de absorção e emissão de um luminóforo, com o respectivo desvio de Stokes. Adaptado de (Zhao, 2015). | 10 |
| Figura 5. Curva típica de J-V (linha azul) e respectiva curva de potência (linha verde). O ponto a cheio assinalado na curva de potência indica o ponto de potência máxima. | 15 |
| Figura 6. Representação esquemática da transmissão e da dispersão em partículas densas (a) e ocas (b). Adaptado de (Walaiporn Suthabanditpong, 2016)..... | 18 |
| Figura 7. Espectro de absorção (a) e de emissão (b) do Nd ³⁺ . Adaptado de (Wilson, 2010). | 23 |
| Figura 8. Sobreposição dos espectros de emissão do Nd ³⁺ e de absorção do Ybd ³⁺ . Adaptado de (Sontakke, Biswas, Sen, & Annapurna, 2010). | 24 |
| Figura 9. Espectro de emissão do íon Eu ³⁺ . Adaptado de (Binnemans, 2015)..... | 25 |
| Figura 10. Hidrólise de um tetraalcoxissilano (Si(OR) ₄ , catalisada por um ácido ou uma base. Adaptado de (Binnemans, 2009). | 26 |
| Figura 11. Resumo esquemático da síntese e funcionalização das nanosílicas. | 39 |
| Figura 12. Esquema de aplicação de filmes pela técnica <i>doctor blade</i> . Adaptado de (Ossila, 2018). Aplicadores de filme de elevada precisão utilizados na deposição das formulações poliméricas nos substratos de vidro (<i>Elcometer 3520 Baker Film Applicator</i>). | 40 |
| Figura 13. Representação esquemática do processo de produção dos protótipos. | 41 |
| Figura 14. Caixa de desempenho térmico, com a localização dos termopares Tfora92, Tcentro93, Tdentro94, o luxímetro e a lâmpada de IR..... | 47 |
| Figura 15. Protótipo de montagem de um LSC. | 48 |
| Figura 16. Instalação para a determinação da eficiência da conversão energética dos LSC's e pormenor da construção dos protótipos. | 48 |
| Figura 17. Imagens de STEM das NPs 1S (a) e das NPs 1U (b). As imagens c) apresentam detalhes das NPs 1S, nomeadamente a espessura da shell de sílica (27,7 nm)..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Espectro de EDS das NPs 1 S (a) e NPs 1 U (b)..... | 55 |
| Figura 19. Imagem de STEM das NPs 2..... | 56 |
| Figura 20. Espectro de EDS das NPs 2..... | 56 |
| Figura 21. Imagem de STEM das NPs 3..... | 57 |
| Figura 22. Espectro de EDS das NPs 3..... | 58 |
| Figura 23. Imagens de STEM das NPs 5..... | 58 |
| Figura 24. Imagens de STEM da NPs 6..... | 59 |
| Figura 25. Imagem de STEM das NPs 7..... | 60 |
| Figura 26. Imagem de SEM das NPs 7..... | 60 |
| Figura 27. Espectro de XRD das NPs 7 ocas, das NPs7+PS e do PS..... | 61 |
| Figura 28. Espectro de FTIR da sílica oca..... | 62 |
| Figura 29. Imagem de a) STEM e b) SEM das NPs 8..... | 63 |
| Figura 30. Espectro de EDS das NPs 8..... | 63 |
| Figura 31. Espectros de EDS das NPs G (a) e das NPs F (b)..... | 65 |
| Figura 32. Imagens de STEM das NPs G (a) e das NPs F (b)..... | 65 |
| Figura 33. Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do lantanídeo Eu^{3+} . Em que $\Delta s(\text{Eu})$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo. Adaptado de (Barros, 2017)..... | 66 |
| Figura 34. Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do complexo $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$. Em que $\Delta s(\text{Eu}/\text{SiO}_2)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo..... | 67 |
| Figura 35. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ para duas concentrações diferentes de sílica (de zonas diferentes do frasco de amostra, uma zona mais homogênea, zona X, e uma zona com partículas/agregados, zona Y)..... | 68 |
| Figura 36. Imagem de vidro revestido com um filme polimérico com incorporação 20 wt % de NPs 7..... | 69 |
| Figura 37. Imagem dos vidros revestidos com filmes poliméricos com incorporação de 20 wt % de NPs F e G..... | 69 |
| Figura 38. Imagem dos vidros revestidos com filmes poliméricos com incorporação 40 wt % de NPs D, E, F e G..... | 70 |
| Figura 39. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro com o filme polimérico com 20 wt % de NPs 7 (não funcionalizadas)..... | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 40. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e dos vidros revestidos com filmes poliméricos com incorporação de 20 wt % de NPs D, E e F. | 71 |
| Figura 41. Espectro de transmitância. UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs G. | 72 |
| Figura 42. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % de NPs D, E e F. | 73 |
| Figura 43. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % de NPs G. | 73 |
| Figura 44. Espectro de refletância UV-Vis NIR dos filmes com incorporação de 20 wt % de NPs D, E, F e G. | 74 |
| Figura 45. Temperatura registada pelo termopar Tcentro em função do tempo, para o vidro sem revestimento e para vidros revestidos com filmes dopados com 20 wt % de NPs D, E e G (duas amostras de cada). | 75 |
| Figura 46. Temperatura registada pelo termopar Tcentro em função do tempo, para o vidro sem revestimento e para vidros revestidos com filmes dopados com 40 wt % de NPs D, E, F e G. ... | 76 |
| Figura 47. Temperatura registada pelo termopar Tcentro em função do tempo, para o vidro sem revestimento e para vidros revestidos com filmes com 20 wt % e 40 wt % de sílica. | 77 |
| Figura 48. Espectros de TGA dos filmes de PVA e de PVA dopado com as NPs D, E, F e G. | 78 |
| Figura 49. Representação gráfica da densidade de corrente em função do potencial para os LSCs com vidro sem revestimento, vidro revestido com PVA e com PVA mais sílica coloidal, e vidros com filmes com 20 wt % das NPs 7, D, E, F, G e H. | 81 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Resumo das diferentes condições reacionais utilizadas nas sínteses das nanopartículas de sílica ocas..... | 38 |
| Tabela 2. Concentrações (em % molar) dos diferentes lantanídeos utilizados na dopagem das nanosílicas | 39 |
| Tabela 3. Tamanho médio e índice de polidispersão das NPs A, B, C, D, E, F, G (obtidos por DLS). | 64 |
| Tabela 4. Valores energéticos correspondentes a cada comprimento de onda máximo, absorção e emissão respetivamente, bem como respetivo cálculo do desvio de Stokes em valores energéticos para o Eu^{3+} e as NP de sílica funcionalizadas com Eu^{3+} | 67 |
| Tabela 5. Parâmetros calculados para os LSC's construídos utilizando os filmes de PVA com 20 wt % das NPs 7, D, E, F e G. | 79 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

- AM** – Coeficiente de Massa de Ar (do inglês *Air Mass*)
- AIE** - Agência Internacional de Energia
- BIPV** - Sistemas fotovoltaicos integrados em edifícios (do inglês *Building Integrated Photovoltaics*)
- CEIIA** - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel
- CeNTI** - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
- CIGS** - Cobre-índio-Gálio-Selênio
- CITEVE** - Centro Tecnológico do Têxtil e Vestuário
- CSP** - Concentração Solar de Potência (do inglês *Concentrated Solar Power*)
- DC** - Conversão descendente de um fóton para um elétron de menor energia (do inglês *Down-conversion*)
- DLS** - Dispersão de luz dinâmica (do inglês *Dynamic Light Scattering*)
- DNI** - Irradiância Direta Normal (do inglês *Direct Normal Irradiance*)
- DS** - Conversão descendente de um fóton para dois elétrons de menor energia (do inglês *Down-shifting*)
- EDS** - Espectrometria de Energia Dispersiva
- EPBD** - Diretiva do Desempenho Energético dos Edifícios (do inglês *Energy Performance in Buildings Directive*)
- FAR** - Infravermelho longo (do inglês *Far Infrared*)
- FTIR** - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- KPS** - Persulfato de potássio
- LSC** - Concentrador solar luminescente (do inglês *Luminescent Solar Concentrator*)
- MIR** - Infravermelho médio (do inglês *Mid Infrared*)
- NIR** - Infravermelho próximo (do inglês *Near Infrared*)
- NPs** - Nanopartículas
- nZEB** - Edifícios de energia quase zero (do inglês *nearly Zero-Energy Buildings*)
- OLED** - Diodo Emissor de Luz Orgânico (do inglês *Organic Light-Emitting Diode*)
- PCMs** - Materiais de mudança de fase (do inglês *Phase Change Materials*)
- PMMA** - Poli(metil-metacrilato)
- PS** - Poliestireno
- PV** - Fotovoltaica (do inglês *Photovoltaic*)
- PVA** - Poli(álcool vinílico)
- SEM** - Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy*)
- STEM** - Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varrimento
- TEM** - Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês *Transmission Electron Microscopy*)
- TPS** – Espaçadores Termoplásticos (do inglês *Thermo-Plastic Spacers*)
- TGA** - Análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*)
- UC** - Conversão ascendente de um fóton para um elétron de maior energia (do inglês *UpConversion*)
- UV-vis** - Ultravioleta-visível
- VIPs** - Painéis de isolamento a vácuo (do inglês *Vacuum Insulation Panels*)
- W** – Watt, unidade de potência
- XRD** - Difração de raios-X (do inglês *X-ray diffraction*)
- ZP** - Potencial Zeta (do inglês *Zeta Potential*)
- n** - Índice de refração do guia de onda

λ - Comprimento de onda (m, unidades SI)

η_{opt} - Eficiência do guia de onda

η_{opt} - Eficiência de conversão ótica de um LSC

$\eta_{\text{PV}}(\lambda_{\text{em}})$ - Eficiência da célula solar na região espectral de emissão do LSC

$\eta_{\text{PV}}(\text{AM1.5G})$ - Eficiência da célula solar espectro solar padrão (AM 1.5G)

η_{PCE} - Eficiência global de conversão energética do sistema LSC-PV

P_{e} - potência da radiação incidente na superfície horizontal do LSC

$(P_{\text{out}})_{\text{LSC}}$ - Potência produzida pelo LSC

$(P_{\text{out}})_{\text{LSC-PV}}$ - Potência elétrica de saída do sistema LSC-PV

Φ - Taxa de fluxo de calor

Φ' - Fluxo de calor

R - Coeficiente de reflexão de Fresnel

PARTE I - INTRODUÇÃO

1. ENQUADRAMENTO

1.1 Motivação

A crise energética de 1970, que afetou especialmente os principais países desenvolvidos, alertou a população mundial para o facto de que a produção de petróleo tinha atingido o seu limite e que era cada vez mais importante conservar os recursos energéticos existentes (Lee, Lim, & Salleh, 2016).

Uma das principais causas das alterações climáticas é a emissão de gases de efeito de estufa, resultantes da queima dos combustíveis fósseis, sendo que dentro destes, o carvão e o gás natural são os mais utilizados para a geração de eletricidade. A intensificação dos processos industriais e a queima de combustíveis fósseis são responsáveis por um aumento de 78% das emissões de gases de efeito de estufa, verificado entre 1970 e 2010 (Lee et al., 2016).

É agora cada vez mais consensual que as atividades humanas são a principal causa da aceleração das alterações climáticas, sendo por isso de esperar uma resposta mais ativa e eficaz por parte do Homem na atenuação e até mesmo na eliminação deste problema. É extremamente necessário preservar os recursos não-renováveis, implementando estratégias para uma maior eficiência energética e medidas que promovam a redução do consumo de energia.

A energia utilizada no sector da construção é uma parte bastante significativa da energia total utilizada no mundo, logo existe a necessidade de melhorar a eficiência energética dos edifícios (Comite et al., 2015). Com efeito, estes representam 32 % do consumo total de energia no mundo, segundo a Agência Internacional de Energia (AIE) (Lee et al., 2016). Na Europa a situação é ainda mais alarmante, tendo em conta que cerca de 40 % do consumo de energia final e 36 % das emissões de gases com efeito de estufa são atribuídos à operacionalidade dos edifícios, razão pela qual se assistiu nas últimas décadas ao desenvolvimento de soluções tecnológicas para aplicações arquitetónicas que visam uma gestão mais eficiente dos recursos energéticos disponíveis. Os efeitos de redução de consumo energético, nomeadamente no setor da construção, são já mensuráveis na atualidade com a utilização de sistemas de iluminação mais eficientes, mas também pela implementação de sistemas de concentração e conversão da radiação solar para produção de energia elétrica e climatização/conforto do espaço interior dos edifícios pelo uso de sistemas de aquecimento/arrefecimento passivos (Energy, 2018).

Nos últimos tempos, a área ocupada pelas janelas de vidro nos edifícios tem vindo a aumentar, por razões estéticas e funcionais, de modo a proporcionar uma melhor vista para o exterior e, simultaneamente, maximizar a entrada de luz solar. Este aumento do número de janelas nos edifícios resultou num aumento no consumo energético dos mesmos, pois uma parte significativa das perdas e/ou ganhos de energia nos edifícios ocorre por condução de calor através dos vidros das janelas. Existe então a necessidade de desenvolver janelas transparentes, que não comprometam a visão para o exterior nem a perceção das cores no interior dos edifícios, e que proporcionem um bom isolamento térmico. Uma funcionalidade muito importante a nível da construção de edifícios energeticamente eficientes, que tem ganho particular relevância nos últimos anos com o advento das novas tecnologias de deposição de nanomateriais em superfícies de vidro à escala industrial, é a conversão da radiação solar em energia elétrica através de sistemas fotovoltaicos integrados nas janelas. Estes sistemas, em conjunto com outras soluções energeticamente eficientes, contribuirão para uma poupança de energia e uma redução das emissões de dióxido de carbono (Y. W. Chang & Kim, 2013).

No que diz respeito ao isolamento térmico, existem já algumas soluções no mercado que visam diminuir as perdas térmicas para o exterior e o aquecimento excessivo dos edifícios no Verão. Atualmente, as janelas com vidro duplo, preenchido com uma camada de ar com funcionalidade de isolamento térmico e acústico, são muito comuns na construção de edifícios. No entanto, este sistema de janelas apresenta algumas desvantagens, nomeadamente o preço elevado da instalação e do próprio produto. Já as janelas de vidro revestidas com películas/filmes com propriedades de reflexão da radiação solar demonstram bastante interesse, pois apresentam várias vantagens, a nível económico e de construção (Y. W. Chang & Kim, 2013).

1.2 O CeNTI

O CeNTI, Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, é um instituto de I&DT privado sem fins lucrativos fundado em 2006 e sediado em Vila Nova de Famalicão. Resulta da parceria de três Universidades, dois Centros Tecnológicos e um Instituto de Novas Tecnologias: a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro e o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel.

As equipas de investigação do CeNTI têm formação avançada nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (química, polímeros, biológica, materiais, eletrónica, eletrotecnia, software, mecânica,...), das ciências (química, matemática, física,...) e do design.

Todas as competências técnicas e tecnológicas permitem ao CeNTI ser um centro de I&D aplicado e de desenvolvimento, teste, prototipagem e apoio a *scale-up* nas áreas da nanotecnologia, da funcionalização e da *smartização* de materiais, destacando-se no âmbito do presente trabalho, o *know-how* no desenvolvimento de materiais funcionais e soluções tecnológicas com aplicação nos setores da construção e da produção de energia a partir de fontes renováveis.

1.3 Objetivo

Segundo o Artigo 9 da reformulação da diretiva da EPBD (do inglês *Energy Performance in Buildings Directive*) de 2010, todos os novos edifícios deverão ser edifícios de balanço de energia (quase) zero (nZEB, do inglês *nearly zero-energy buildings*) nos Estados Membros da União Europeia até 2020. Está previsto que as autoridades públicas tomem um papel exemplar, sendo que até 2018 todos os edifícios ocupados por entidades públicas deverão ser edifícios nZEB. Segundo a definição desta diretiva, um edifício de balanço de energia (quase) zero é um edifício que tem um desempenho energético muito elevado e a energia necessária para a sua operacionalidade, próxima de zero ou muito baixa, deverá ser originária de fontes renováveis. No entanto, esta definição poderá diferir, estando sobre a responsabilidade dos Estados Membros a sua adaptação, tendo em conta as condições e clima nacionais, regionais ou locais (Szalay & Zöld, 2014).

Tendo em conta o contexto energético mundial, e as novas diretivas para a eficiência energética, é urgente tomar medidas para a implementação de soluções tecnológicas que tornem os edifícios energeticamente mais eficientes. As janelas (como elementos determinantes no desempenho energético dos edifícios) deverão proporcionar um bom isolamento térmico e, simultaneamente, aproveitar todos os ganhos solares.

Esta dissertação está assim alinhada com a necessidade de desenvolvimento de sistemas de concentração e conversão de energia integrados nos edifícios, residenciais e não residenciais. Em particular, este trabalho está centrado no desenvolvimento de materiais funcionais para aplicações em janelas inteligentes, focando-se no desenvolvimento de revestimentos poliméricos de elevada transmitância, em substratos de vidro, com diferentes funcionalidades, nomeadamente barreira térmica e concentração/conversão energética. O princípio de funcionamento destes

revestimentos é, assim, baseado nos LSC's (do acrónimo inglês *Luminescent Solar Concentrators*). Com este trabalho, pretende-se o estudo e otimização da síntese de materiais que cumpram esta dupla funcionalidade, com particular enfoque na utilização de óxidos metálicos dopados com lantanídeos, e a integração destes materiais em protótipos de janelas inteligentes. Os revestimentos a desenvolver terão assim que cumprir os requisitos técnicos da aplicação proposta, tendo por base diferentes mecanismos de conversão (*downshifting* e *downconversion*; o mecanismo de *upconversion* não foi considerado no presente trabalho), concentração da radiação solar e de transferência de calor, preservando as funcionalidades estéticas das aplicações em termos de cor e transmitância, ao mesmo tempo melhorando a eficiência de conversão de energia e contribuindo para uma melhor gestão da temperatura interior dos edifícios.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em quatro secções principais. A “Parte I – Introdução” está organizada em três secções, o “Enquadramento”, que apresenta um breve resumo da motivação para a escolha do tema, o objetivo final e a apresentação da empresa onde o trabalho foi realizado, os “Fundamentos teóricos”, onde são explicitados os conceitos científicos que serviram de base à execução do trabalho, assim com as tecnologias em estudo, e o “Estado da Arte”, que consiste numa revisão bibliográfica e vigilância tecnológica no domínio específico do tema desta dissertação.

A “Parte II – Materiais e Métodos” compreende quatro divisões, a “Síntese de nanopartículas ocas de sílica” e a “Funcionalização de nanopartículas ocas de sílica”, onde são apresentados os materiais e a metodologia utilizada na síntese das nanopartículas ocas de sílica e na sua funcionalização, respetivamente. Na “Deposição de filmes poliméricos aditivados com nanosílicas ocas funcionalizadas”, é descrita a formulação e aditivação de filmes poliméricos com as nanopartículas previamente sintetizadas, bem como a sua posterior deposição num substrato de vidro. Na secção “Caracterização de materiais e protótipos”, apresentam-se todas as técnicas utilizadas, e uma breve descrição dos fundamentos teóricos associados, para caracterizar não só os materiais utilizados, como os protótipos desenvolvidos.

Na “Parte III - Resultados e Discussão” apresentam-se os resultados referentes à “Otimização da síntese das nanopartículas ocas de sílica”, “Caracterização dos revestimentos funcionais” e “Avaliação do desempenho energético dos protótipos LSC's”. Na última parte, “Parte

IV – Conclusões”, é exposto tudo aquilo que se pode concluir em relação ao trabalho desenvolvido, e delineadas algumas sugestões de trabalho futuro.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Energia solar

A energia solar é a energia renovável mais abundante, sendo acessível a toda a população mundial. A superfície terrestre recebe bastante energia do Sol, cerca de 7900 vezes mais energia do que aquela que a população mundial consome atualmente, e o suficiente para gerar, em média, 1700 kWh/m²/ano. Estima-se que praticamente todos os locais do planeta Terra recebem, em média, cerca de 4380 horas de luz por ano, o que faz com que o Sol seja uma fonte de energia a considerar nos planos estratégicos de muitos países, desenvolvidos e em desenvolvimento, para a eficiência energética e uso eficiente dos seus recursos naturais (Shahsavari & Akbari, 2018).

Antes de atingir o solo, as características da radiação solar (intensidade, distribuição espectral e angular) são afetadas por interações com a atmosfera devido aos efeitos de absorção, reflexão e refração. Estas modificações são dependentes da espessura da camada atmosférica, também identificada por um coeficiente denominado "Massa de Ar" (AM), e, portanto, do ângulo *Zenith* do Sol, da distância Terra-Sol e das condições atmosféricas e meteorológicas. Aproximadamente 99 % da radiação solar que atinge a superfície terrestre está contida na região de 300 a 3000 nm (0,3 a 3,0 μm) do espectro solar, sendo que apenas uma fração é aproveitada pelos sistemas de convencionais de conversão de energia (Figura 1) (Ulacia, 2015).

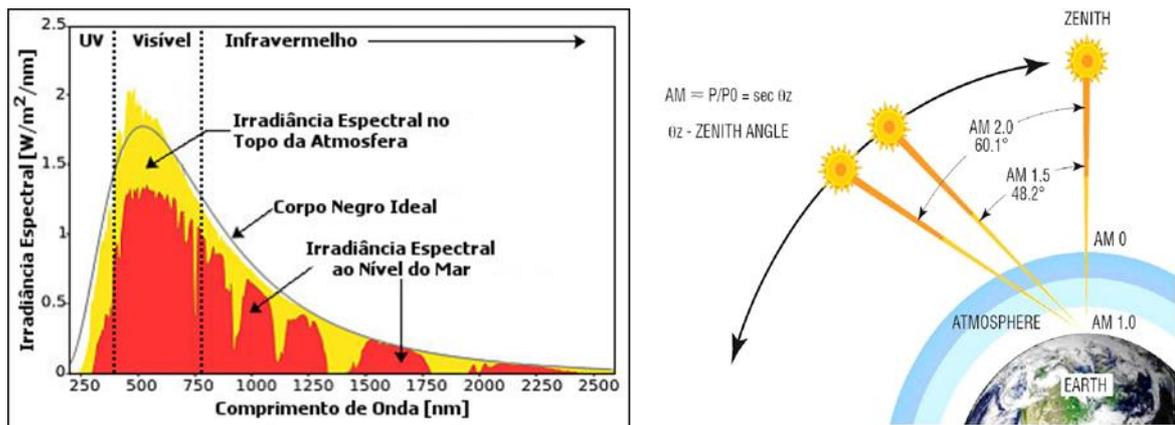


Figura 1. Distribuição espectral da radiação solar. Trajetória dos raios solares na atmosfera e definição do coeficiente de "Massa de Ar" (AM). Adaptado de (Internacional, 2016) e de (Ulacia, 2015).

2.1.1 Tecnologias de conversão da energia solar

A energia originária do Sol pode ser recolhida e convertida por via direta ou indireta em energia térmica, elétrica e química (fotossíntese). Entre as tecnologias mais utilizadas na conversão de energia solar em eletricidade destacam-se a tecnologia de Concentração Solar de Potência (CSP, do inglês *Concentrated Solar Power*) e as diversas tecnologias fotovoltaicas (PV do inglês *Photovoltaic*) (Shahsavari & Akbari, 2018). A CSP é uma tecnologia viável, usada para a produção de energia elétrica em grande escala. Esta tecnologia necessita de uma Irradiância Direta Normal (DNI do inglês *Direct Normal Irradiance*) de pelo menos 5 kWh/m² por dia, de modo a concentrar energia suficiente para colocar em funcionamento turbinas e motores que produzem calor e, subsequentemente, energia elétrica. É, por isso, uma tecnologia mais adequada para as regiões do globo que recebem mais luz solar (Shahsavari & Akbari, 2018).

A outra tecnologia mais usada para converter a energia solar, baseia-se em células PV. Estas convertem a energia solar diretamente em eletricidade. Existem diferentes tipos de células PV no mercado: células solares de silício monocristalino, policristalino (ou multicristalino), microcristalino e silício amorfo; células de filme fino constituídas por diversos materiais inorgânicos como Cobre-Índio-Gálio-Selênio (CIGS), CdTe, CIS, etc.; materiais orgânicos como poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS) e outros materiais poliméricos condutores, e ainda células fotovoltaicas constituídas por matérias híbridos orgânicos-inorgânicos (p.ex. semicondutores inorgânicos dopados com corantes organometálicos), apresentando eficiências de conversão energética e estados de desenvolvimento bastante distintos (Eldin, 2007). Estes sistemas fornecem energia limpa para utilização de pequena a grande escala. São utilizados em edifícios comerciais e públicos, em residências e em escritórios (Shahsavari & Akbari, 2018). Apesar dos avanços tecnológicos verificados no domínio das células PV, é ainda necessário desenvolver novos materiais de modo a melhorar a eficiência e a diminuir os custos de produção e utilização (Nocera & Lewis, 2007).

2.1.2 Janelas inteligentes (*Smart Windows*)

As janelas são reconhecidas como um dos componentes dos edifícios menos eficientes energeticamente, e que requerem uma maior manutenção. Visto isto, nos últimos anos, muito tem sido feito para melhorar o seu desempenho, em termos energéticos e de funcionalidades. Toda uma nova classe de janelas, as chamadas janelas inteligentes, tem vindo a ser desenvolvida, colocando a barreira tecnológica muito elevada (Hughes, Borca-Tasciuc, & Kaminski, 2017).

As propriedades destas janelas, como o fator solar e a transmissão de radiação do espectro solar através do vidro, podem ser ajustados em resposta a uma corrente elétrica ou a uma mudança das condições ambientais, por forma a proporcionar maior equilíbrio entre a estética, o conforto e a produção de energia limpa e renovável. A adaptação das características das janelas, por via de sistemas inteligentes de conversão de energia integrados, poderá levar a uma redução drástica do consumo energético dos edifícios (Hughes et al., 2017).

2.2 Concentradores Solares Luminescentes

Nos últimos tempos, tem-se verificado um interesse crescente no desenvolvimento e na caracterização de células fotovoltaicas cujas características permitem, cada vez mais, ir ao encontro dos requisitos funcionais e estéticos dos edifícios. Os LSC's têm recebido cada vez mais atenção para aplicações em larga escala, como por exemplo em janelas inteligentes (Vasiliev, Alarm, & Alameh, 2018).

Um LSC é constituído essencialmente por um guia de onda revestido ou dopado com cromóforos altamente emissivos. A luz solar, direta e difusa, é absorvida pelos cromóforos e reemitida num comprimento de onda superior (**Figura 2, Figura 3**) através de mecanismos de transferência de energia por *downshifting* ou *downconversion*. A radiação é propagada ao longo do guia de onda por reflexão total interna até ao limite periférico do sistema, sendo então convertida em energia elétrica pelas células fotovoltaicas acopladas nas extremidades do sistema (**Figura 2**). Como a área superficial da placa, exposta diretamente à radiação solar, é superior à das extremidades que comportam as células fotovoltaicas, o LSC contribui assim para um aumento significativo da densidade de fótons que atingem as célula fotovoltaicas, o que faz com que aumente a fotocorrente produzida e, conseqüentemente, o desempenho do sistema (Vasiliev et al., 2018).

Os LSC's têm assim a dupla função de reencaminhar e concentrar a radiação solar numa área mais pequena e de menor acessibilidade aos raios solares nas janelas inteligentes, onde se encontram acopladas as células fotovoltaicas, e também de ajustar o espectro da radiação incidente ao espectro de absorção das células, de forma a obter-se uma eficiência quântica externa superior e, por conseguinte, uma potência de saída mais elevada para a mesma área da célula PV usada (Hughes et al., 2017).

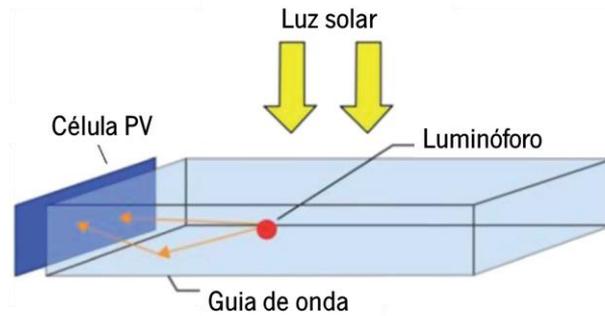


Figura 2. Representação esquemática de um LSC. Adaptado de (Hernandez-Noyola, Potterveld, Holt, & Darling, 2012).

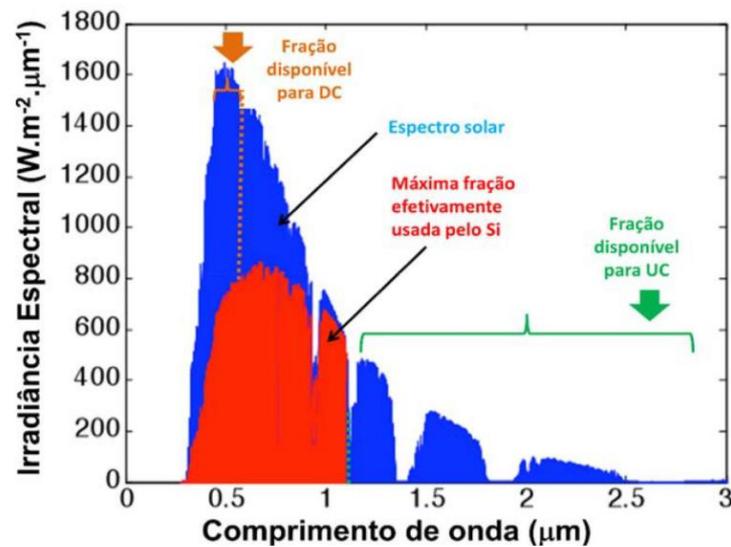


Figura 3. Distribuição espectral da radiação solar com realce para as zonas do espectro com potencial de ganhos energéticos por fenômenos de conversão de radiação por *downshifting*, *downconversion* (DC) e *upconversion* (UP) Adaptado de (Muller et al., 2010).

2.2.1 Fenômeno de Luminescência

A luminescência é a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo como luz, reação química ou radiação ionizante. Por conseguinte, definem-se luminóforos, em sistemas de LSC, como moléculas que absorvem e emitem fótons em resultado das transições intraconfiguracionais via estados excitados. Pode-se fazer uma distinção entre luminóforos e cromóforos; os cromóforos implicam a absorção ou emissão de luz na geração de cor, enquanto os luminóforos não geram necessariamente cor (Zhao, 2015).

Para serem utilizados eficientemente em LSC's, os luminóforos deverão cumprir determinados requisitos, como por exemplo ter um espectro de absorção amplo de modo a aproveitar ao máximo a luz incidente, os rendimentos quânticos de luminescência deverão ser

altos (o mais próximo de 1 possível) e o desvio de Stokes deverá ser alto o suficiente de modo que a sobreposição dos espectros de absorção e emissão seja a menor possível (Zhao, 2015).

Para preencher os requisitos acima descritos, já foram explorados para aplicação em LSC's diversos corantes orgânicos, *quantum dots*, *nanoclusters* e lantanídeos, (Zhao, 2015), sendo este último grupo objeto de estudo no presente trabalho.

Desvio de Stokes

A diferença entre o máximo de absorção e de emissão de um espectro é definida como desvio de Stokes (**Figura 4**), podendo o seu valor variar desde poucos nanômetros até centenas de nanômetros, dependendo dos materiais. Como os níveis energia de tripleto são quase sempre mais baixos em energia do que os singletos, devido às interações da repulsão eletrônica na troca de elétrons, materiais fosforescentes normalmente tem desvios de Stokes maiores do que os fluorescentes (Zhao, 2015).

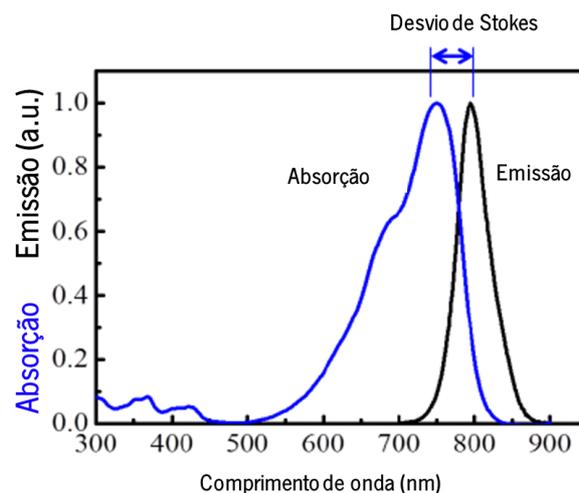


Figura 4. Espectro de absorção e emissão de um luminóforo, com o respectivo desvio de Stokes. Adaptado de (Zhao, 2015).

2.2.2 Constituição dos LCS's

Guias de Onda

Os guias de onda nos LCS's são o suporte estrutural, e têm como função transportar energia ótica por via da reflexão interna da radiação. As propriedades do material, nomeadamente o índice de refração, determinam a eficiência do guia de onda e, por conseguinte, a quantidade de luz propagada no interior do guia de onda por reflexão interna e a extensão da propagação da radiação (Zhao, 2015).

De acordo com a lei de Snell's, se os fótons incidem na interface com um ângulo maior que o ângulo crítico, há reflexão total interna e os fótons são retidos no guia de onda. O ângulo crítico (θ_c) é definido pela **Equação 1**:

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{1}{n} \quad (1)$$

Em que o n é o índice de refração do guia de onda (sendo que o índice de refração do ar é 1). Já a eficiência do guia de onda (η_{onda}), em função do índice de refração, é representada pela **Equação 2** (Zhao, 2015):

$$\eta_{\text{onda}} = \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}} \quad (2)$$

Deste modo pode concluir-se que o índice de refração do guia de onda deve ser ligeiramente superior ao do meio circundante para que a radiação solar que incide na superfície do LSC (**Figura 2**) seja confinada e propagada no interior do guia de onda. O material usado como guia de onda é, tipicamente, uma matriz polimérica (p.ex. de base acrílica como o PMMA - poli(metilmacrilato)) podendo eventualmente incorporar partículas que promovem a propagação da radiação na matriz, como por exemplo partículas metálicas (ex. prata, alumínio), óxidos metálicos (ex. SiO_2) ou materiais vítreos (ex. microesferas de vidro) (Li, Zhang, & Zhao, 2013).

Luminóforos

Os íons de terras raras, exemplos de luminóforos utilizados em diversas aplicações na área da fotônica, são um grupo de elementos químicos da tabela periódica, que incluem os lantanídeos (Ln^{3+}), assim como o escândio e o ítrio. Estes possuem uma configuração eletrônica única ($4f^n 5s^2 5p^6$ com $n = 0-14$), onde os elétrons 4f estão protegidos pela camada 5s e 5p. A camada 4f parcialmente preenchida é responsável pelas propriedades óticas únicas destes íons. Para n elétrons, em 14 orbitais disponíveis, há $14/n$ configurações possíveis e todas as configurações podem ter diferentes energias, originando uma estrutura rica em níveis de energia do espectro, nomeadamente nas gamas próximas do infravermelho (NIR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) (Li et al., 2013) (H. Chang et al., 2014). A emissão dos lantanídeos, ao contrário de outros elementos, não é sensível ao *quenching* provocado pelo oxigénio, uma vez que os elétrons 4f estão protegidos pelas camadas 5s e 5p, fazendo com que não sejam facilmente afetados pelo meio envolvente.

Normalmente, as transições eletrônicas de íons Ln^{3+} são transições internas 4f-4f e 4f-5d, sendo que as primeiras são de paridade proibida. Como resultado do carácter proibido das transições f-f, obtêm-se coeficientes de absorção baixos e tempos de vida de luminescência longos, variando de microssegundos até vários milissegundos (H. Chang et al., 2014)(Romeo, 2015).

Uma boa fotoestabilidade e um desvio de Stokes elevado fazem dos íons de terras raras bons candidatos para a utilização em LSC's (Zhao, 2015). As propriedades de fotoluminescência dos lantanídeos têm vindo a ser exploradas há décadas. A maioria dos estudos realizados sobre estes compostos é limitada a compostos inorgânicos ou compostos moleculares de lantanídeos (Binnemans, 2009).

Existem três mecanismos diferentes responsáveis pela conversão de energia solar nos LCS's, *up-conversion* (UC), *down-shifting* (DS) e/ou *down-conversion* (DC). No fenómeno de UC, um fóton de energia elevada, normalmente na região do UV-Vis, é emitido após a excitação da amostra por dois (ou mais) fótons de baixa energia, normalmente na região do infravermelho (IV). Para a eficiência deste mecanismo os parâmetros mais importantes a considerar são as taxas de transferência de energia entre os níveis energéticos e a energia de fonão do hospedeiro – material ao qual o íon Ln^{3+} se encontra ancorado. O mecanismo de UC não é linear, pois só pode ser eficiente enquanto houver uma densidade de excitação de alta energia. Este processo é bastante ineficiente quando falamos de uma fonte de luz solar direta (Correia et al., 2014). A luminescência por DS em íons Ln^{3+} é um processo em que estes íons são excitados até um estado de energia mais elevado, por absorção de um fóton, sendo que depois relaxam para um estado de menor energia, emitindo um fóton. Os processos mais simples de DS apenas implicam que um fóton de um determinado comprimento de onda seja absorvido, e que depois o fóton equivalente seja logo emitido (Chen, Wang, & Hong, 2012).

No caso da aplicação deste processo em células PV, as secções transversais de absorção ótica dos lantanídeos, normalmente são pequenas, devido às transições intrínsecas proibidas (4f-4f) e a sua absorção é limitada a linhas estreitas, que impedem uma absorção eficiente da energia solar incidente. De modo a resolver este problema, uma solução poderá passar por utilizar sensibilizadores de absorção de banda larga, como por exemplo semicondutores, tais como, CdS, ZnO, TiO_2 , SnO_2 e In_2O_3 , alguns grupos inorgânicos, nomeadamente o VO_4^{3-} e alguns íons (como o Ce^{3+} e o Eu^{3+}) e íons de metais de transição, estes são capazes de absorver a energia incidente e depois transferi-la para os Ln^{3+} (Chen et al., 2012).

No caso dos lantanídeos também é possível observar o processo de DC. Este ocorre quando um fóton altamente energético, normalmente da região do UV-Vis, é absorvido e convertido em dois fótons de baixa energia, na região do Vis/NIR. Existem diferentes aplicações de *down-converters*, especialmente em células fotovoltaicas. No caso de células de c-Si, fótons com energia superior à *band gap* do Si, que noutra situação seriam convertidos em calor, podem ser divididos em fótons de baixa energia, que serão convertidos em eletricidade. No caso do par de $\text{Ln}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a energia absorvida pelos íons de Ln^{3+} na região do UV-Vis é *down-converted* em dois, ou mais, fótons que são de seguida absorvidos por dois íons de Yb^{3+} . Estes, com o estado excitado $^2F_{5/2}$, emitem a 1000 nm, perto da *band-gap* do Si (Correia et al., 2014).

Tendo em conta estas propriedades dos lantanídeos, nos últimos tempos tem surgido um crescente interesse em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos complexados com estes materiais. A título de exemplo refira-se o desenvolvimento de complexos moleculares de lantanídeos embebidos em matrizes inorgânicas, ou, alternativamente, compostos inorgânicos de lantanídeos embebidos em matrizes poliméricas orgânicas (Binnemans, 2009). No desenvolvimento de LSC's, nunca foram usados hospedeiros orgânicos. No entanto, sistemas híbridos orgânicos-inorgânicos poderão ser utilizados, através da incorporação de nanopartículas no hospedeiro, mantendo as propriedades óticas do hóspede inorgânico (Correia et al., 2014).

2.2.3 Eficiência dos LSC's

Normalmente, o desempenho de um LSC é quantificado pela conversão ótica (η_{opt}), que é uma medida do rácio entre a potência de *output* (P_{out})_{LSC}, produzida pelo LSC, e a de *input* (P_{in}), potência da radiação incidente na superfície horizontal do LSC, como representado pela **Equação 3**.

$$\eta_{opt} = \frac{(P_{out})_{LSC}}{P_{in}} \quad (3)$$

A eficiência ótica de um LSC (η_{opt}) pode ser determinada pela **Equação 4**, tendo em conta todas as perdas que ocorrem neste sistema.

$$\eta_{opt} = (1 - R)\eta_{abs}\eta_{SA}\eta_{yield}\eta_{Stokes}\eta_{trap}\eta_{tr} \quad (4)$$

Em que:

- $R = (1 - ni)^2 / (1 + ni)^2$ é o coeficiente de reflexão de Fresnel para a incidência perpendicular da radiação, em que ni representa o índice de refração do meio emissor no comprimento de onda incidente (λ_i);
- $\eta_{abs} = 1 - 10^{-A}$ é o rácio entre os fótons absorvidos pela camada emissora e o número de fótons que incidem sobre esta;
- η_{SA} é a eficiência de auto-absorção, consequência da auto-absorção dos centros emissores;
- η_{yield} é o rendimento quântico de emissão do centro ópticamente ativo no λ_i ;
- $\eta_{Stokes} = \lambda_i / \lambda_p$ é a eficiência de Stokes, calculada pelo rácio energético entre a média da energia emitida pelos fótons (a posição do pico de emissão, λ_p , em unidades de energia) e a energia incidente, λ_i ;
- $\eta_{trap} = (1 - \frac{1}{np})^{\frac{1}{2}}$ é a fração de radiação confinada no guia de onda, em que np é o índice de refração do meio emissor no λ_p .
- η_{tr} é a eficiência de transporte: relaciona-se com as perdas que ocorrem durante a propagação da radiação, devido à absorção e dispersão que ocorrem na matriz. Normalmente considera-se igual a 1, desprezando as perdas de transporte e da dispersão (Correia et al., 2014).

Para avaliar a aplicação prática dos LSCs, é imperativo estudar o desempenho do sistema integrado com as células fotovoltaicas. A interface LSC-PV representa uma fonte adicional de perdas óticas nos dispositivos, sendo que um dos requisitos para minimização dessas perdas compreende a compatibilidade dos índices de refração entre os dois componentes do sistema. A eficiência global de conversão energética do sistema LSC-PV (η_{PCE}) é então definida pela **Equação 5**.

$$\eta_{PCE} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_s \cdot A_{in}} = \frac{(P_{out})_{LSC-PV}}{P_{in}} \quad (5)$$

Em que I_{sc} refere-se à radiação total incidente na área iluminada (A_{in}) do LSC. I_s , I_{sc} , V_{oc} , FF e $(P_{out})_{LSC-PV}$ correspondem à intensidade da radiação solar incidente, corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto, fator de enchimento e potência elétrica de saída do sistema global, respetivamente (Correia et al., 2014).

A **Figura 5** representa a curva característica densidade de corrente - potencial de onde se podem obter os parâmetros mencionados anteriormente de forma experimental. Em alternativa, a eficiência global do sistema LSC-PV pode ser estimada em função do desempenho individual de cada componente (Kaniyoor, Mckenna, Comby, & Evans, 2016), isto é, considerando a eficiência da célula solar na região espectral de emissão do LSC, $\eta_{PV}(\lambda_{em})$, distinta do seu valor no espectro solar padrão (AM 1.5G), $\eta_{PV}(AM1.5G)$, e a eficiência de conversão ótica do LSC, η_{opt} . A eficiência global de conversão energética do sistema LSC-PV (η_{PCE}) pode ser estimada pela **Equação 6**:

$$\eta_{PCE} = \eta_{opt} \cdot \eta_{PV}(\lambda_{em}) \quad (6)$$

Por fim é importante calcular o fator E (**Equação 7**) já que este é bastante útil para avaliar o desempenho de um LSC, tendo em conta que informa sobre o aumento real da eficiência das células solares resultante do acoplamento com o LSC (Kaniyoor et al., 2016).

$$E = \frac{\eta_{PV}(\lambda_{em})}{\eta_{PV}(AM1.5G)} \quad (7)$$

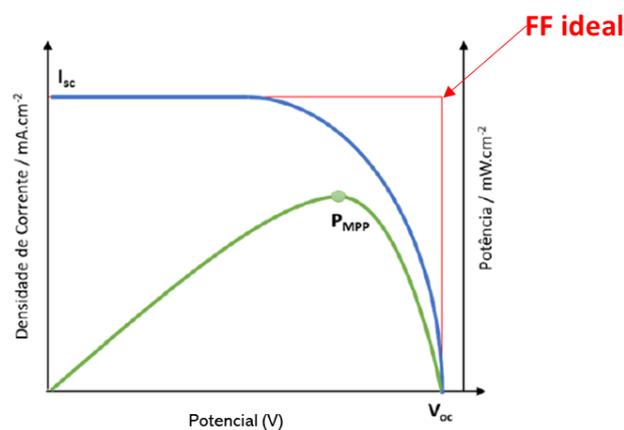


Figura 5. Curva típica de J-V (linha azul) e respetiva curva de potência (linha verde). O ponto a cheio assinalado na curva de potência indica o ponto de potência máxima.

2.3 Sílica na dispersão da luz e no isolamento térmico de LSC's

2.3.1 Sílica

O dióxido de silício (SiO₂), mais conhecido como sílica, é composto pelos dois elementos mais abundantes da crosta terrestre, o silício e o oxigénio. A sílica de pureza elevada é conhecida

como sílica fundida, sendo principalmente utilizada na indústria eletrônica. Também poderá ser utilizada como um material refratário (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

De todas as matrizes inorgânicas disponíveis, a sílica tem demonstrado particular interesse, pois não é tóxica, é biocompatível, é térmica, química e mecanicamente estável e facilmente funcionalizada (Bao, Shi, Wang, Li, & Ma, 2016).

A sílica tem um índice de refração relativamente baixo ($n = 1,46$ (Pingan, Mengjun, Yanyan, & Ling, 2017)) e boas propriedades óticas, nomeadamente na dispersão de luz. Algumas das propriedades da sílica são dependentes do tamanho das partículas, devido ao número de átomos presentes na superfície das partículas de sílica, que aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Diferentes tamanhos da nanopartículas de sílica irão assim conferir propriedades distintas, e a sua morfologia também poderá ser controlada de acordo com a aplicação pretendida (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

2.3.2 Nanoesferas ocas de sílica

Esferas ocas de escala nano ou micro têm sido intensivamente estudadas e têm atraído atenção devido às suas ótimas propriedades tais como, baixa densidade e a capacidade de possibilitarem a encapsulação de agentes ativos. Outras propriedades das esferas ocas, como a sua área superficial específica e a sua baixa capacidade de adsorção permitem a sua utilização na área dos agentes opacificantes, revestimentos de papel e aditivos para borrachas (Tan & Park, 2009).

Entre as nanoesferas ocas, as de SiO_2 , têm atraído um crescente interesse devido às suas características específicas, combinando as características das nanoesferas ocas com as propriedades intrínsecas das nanosílicas. As nanosílicas são possuidoras de características muito interessantes, nomeadamente uma baixa absorção da luz nas regiões ultravioleta-visível (UV-vis) e infravermelho próximo (NIR) (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

As nanosílicas ocas podem ser utilizadas como catalisadores, pigmentos, aditivos para fármacos, componentes de materiais de proteção sensíveis à luz e sensores de humidade. Dependendo da aplicação, a morfologia das esferas, a distribuição do tamanho de partícula e a área superficial das partículas são fatores que têm de ser tidos em conta antes do processo de produção ser industrializado (Tan & Park, 2009).

Estas características tornam as nanosílicas ocas materiais com grande potencial de aplicação para o presente estudo, na medida em que permitirão a obtenção de filmes com propriedades de barreira térmica (Fuji, Takai, Watanabe, & Fujimoto, 2015) e, simultaneamente,

não comprometendo a transmissão da radiação solar (Lim, Yoo, Kwoon, & Young, 2017) sobretudo na região do visível, para o interior dos edifícios. As nanopartículas ocas de sílica incorporadas em matrizes poliméricas limitam a transferência de calor por condução no interior dos filmes poliméricos (Naito, Yokoyama, Hosokawa, & Nogji, 2018) apenas capturando a radiação e mantendo-a na matriz através do fenômeno de reflexão interna total, já que o índice de refração do meio onde estão inseridas é superior ao seu núcleo de ar. O ar no interior das partículas terá assim um efeito direto na condutividade térmica do revestimento, assim como no aprisionamento dos fótons no interior da matriz polimérica.

2.3.3 Difusão e dispersão da luz

A dispersão de luz é um fenômeno que ocorre quando a luz atravessa um material com diferentes índices de refração. A diferença entre o tamanho de partícula e o comprimento de onda da luz incidente também faz com que haja dispersão de luz. Os aspectos da dispersão de luz podem ser explicados pela dispersão de Rayleigh e a dispersão de Mie (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

A dispersão de Rayleigh vai buscar o seu nome ao físico britânico Lord Rayleigh. Este fenômeno descreve a dispersão de luz ou de radiação eletromagnética, que envolve partículas com diâmetro inferior ao comprimento de onda incidente. A intensidade do fenômeno depende do tamanho de partícula e do comprimento de onda da luz incidente (Young, 1981). A dispersão de Mie foi designada pelo físico alemão Gustav Mie, e descreve a dispersão da luz, em que o tamanho de partícula é semelhante ou superior ao comprimento de onda da luz incidente. A intensidade deste fenômeno é independente do tamanho de partícula (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

A utilização de partículas ocas no campo dos filmes dispersores de luz é muito interessante, pois estas partículas permitem a penetração da luz no seu interior (oco) e uma ligeira absorção da luz pela sua *shell* oca (W. Suthabanditpong, Takai, Fuji, Buntam, & Shirai, 2016). As nanopartículas com uma estrutura oca, comparativamente com as densas (**Figura 6**), permitem uma maior transmissão da luz, assim como uma maior dispersão desta (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

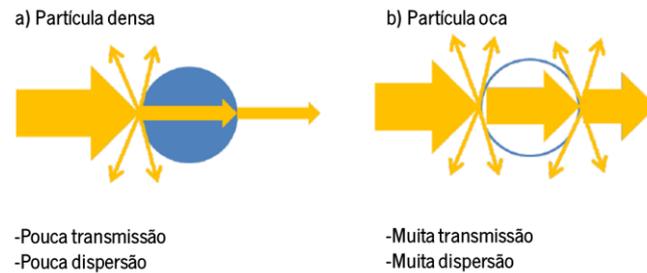


Figura 6. Representação esquemática da transmissão e da dispersão em partículas densas (a) e ocas (b). Adaptado de (Walaiporn Suthabanditpong, 2016).

A sílica oca possui características que permitem a sua utilização em filmes de dispersão de luz, nomeadamente, baixa densidade e boas propriedades óticas (W. Suthabanditpong et al., 2016).

2.3.4 Propriedades de barreira térmica dos revestimentos funcionais

O isolamento térmico dos edifícios é um fator muito importante para melhorar a sua eficiência energética. Para alcançar a maior resistência de isolamento térmico possível, novos materiais e soluções com valores de condutividade térmica baixos têm sido desenvolvidos, como alternativa aos materiais tradicionais usados no isolamento de edifícios. Estes materiais levam a um aumento da espessura do revestimento dos edifícios, sendo que este aumento não é muito desejável, por razões económicas, restrições arquitetónicas e problemas de espaço (Comite et al., 2015).

Ultimamente, têm vindo a ser desenvolvidos materiais isolantes térmicos nanoestruturados, isolando termicamente numa escala “nano”. Uma das maiores promessas é a utilização de compósitos híbridos “nano”, com partículas orgânicas/inorgânicas e partículas ocas inorgânicas. As nanoesferas ocas de sílica, além de todas as propriedades referidas, poderão ser utilizadas como isoladores térmicos, pois possuem valores de condutividade térmica baixos (Ng, Jelle, Sandberg, Gao, & Alex Mofid, 2018).

A propriedade mais importante nos materiais de isolamento térmico dos edifícios é a condutividade térmica, logo o objetivo principal é atingir uma condutividade térmica o mais baixa possível. Materiais com uma condutividade térmica baixa permitem a aplicação em revestimentos para edifícios com uma menor espessura, garantindo baixas taxas de transferência de calor. Existem diferentes tipos de materiais que são usados para isolamento térmico, tais como materiais

inorgânicos (vidro, pedra) e orgânicos (madeira, algodão, celulose) e membranas metálicas (Comite et al., 2015).

Quando se utiliza um material isolante térmico, de modo a reduzir o fluxo de calor no edifício, os materiais com uma condutividade térmica baixa deverão ter uma espessura ótima de modo a obter-se um sistema económico. De facto, a espessura do isolamento poderá contribuir para o aumento do custo do investimento, pelo que as propriedades dos materiais que o constituem devem ser tais que permitam a otimização da relação entre a espessura do revestimento e a resistividade à propagação de calor através do mesmo, por forma a que haja uma maior eficiência energética e redução de custos de investimento. Atualmente, por razões estéticas, de gestão de espaço e económicas, a tendência é a procura de soluções que permitam utilizar revestimentos com propriedades de barreira térmica com espessura cada vez mais finas (Comite et al., 2015).

Condutividade térmica

A transferência de calor pode ocorrer através de radiação, convecção e condução. Geralmente, a condução é forma mais comum de transferência de calor em sólidos, especialmente em materiais condutores. De uma perspetiva global, a condução térmica envolve a transferência da energia vibracional de uma partícula para as partículas adjacentes, sem movimentação de matéria, maioritariamente por colisão (Burger et al., 2016).

O mecanismo de condução térmica em sólidos tem certos parâmetros que têm de ser considerados. A natureza do material é crucial na sua condutividade térmica, por exemplo, os plásticos não conduzem o calor tão bem como os metais. O tamanho e as proporções dos materiais também são parâmetros muito importantes, quanto maior a espessura do material, mais tempo é necessário para o calor atingir o lado oposto. Alguns aspetos morfológicos também tem um papel importante neste mecanismo e muitos outros parâmetros deverão ser estudados de forma a ter um melhor entendimento da condução térmica (Burger et al., 2016).

A condução térmica de um material é quantificada pelo parâmetro da condutividade térmica k (em W/mK), que está relacionada com a quantidade de calor transmitida por intervalo de tempo através do material com uma determinada espessura, ou de uma forma mais genérica, a velocidade com que o material consegue difundir esse calor. A taxa de fluxo de calor Φ (em W ou J/s) é definida como a fração de energia (dQ) que passa através do material num determinado intervalo de tempo, dt como é possível ver na **Equação 8** (Burger et al., 2016):

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (8)$$

Definindo o fluxo de calor (Φ') como a quantidade de energia que flui através de uma unidade de área (A) por unidade de tempo (t), este relaciona-se com a condutividade térmica (k) e a espessura (x) do material segundo a lei de Fourier de acordo com a **Equação 9**, que estabelece que o fluxo de calor através de um material é proporcional ao gradiente negativo de temperatura (T) (Burger et al., 2016).

$$\Phi' = \frac{\Phi}{A} = \frac{dQ}{A \cdot dt} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (9)$$

3. ESTADO DA ARTE

3.1 LSC's: do passado ao presente

O conceito de concentrador solar luminescente (LSC) existe há mais de 30 anos, e com os avanços recentes na eficiência dos luminóforos fosforescentes e fluorescentes, a conversão energética para os LSC's aumentou até 7,1 %, utilizando sistemas múltiplo de corantes orgânicos usando células fotovoltaicas de GaAs (Zhao, 2015).

O primeiro LSC (inicialmente designado por coletor luminescente/fluorescente) foi desenvolvido em 1976 por W.Weber e J.Lambe. Neste trabalho, foi desenvolvido um coletor solar planar, utilizando um meio luminescente, de modo a absorver radiação e a recolhê-la por reflexão total interna. Foram testados vidros dopados com Nd^{3+} acoplados a células solares de Si e vidros dopados com Rodamina 6G acoplados a células solares de GaAs. Resumindo, demonstraram que tanto vidros dopados com íons de terras-raras como dopados com corantes orgânicos poderão ser utilizados como guias de onda funcionalizados em coletores luminescentes (Weber & Lambe, 1976).

No ano seguinte, A.Goetzberger e W.Greube descreveram quais as considerações mais importantes em relação à teoria e ao design dos concentradores fluorescentes. Neste trabalho foram explicitadas algumas considerações, nomeadamente em relação à eficiência quântica dos coletores, à sua geometria, às características das moléculas fluorescentes, conversão energética e considerações económicas. Foram também resumidas as vantagens da utilização destes sistemas em relação aos concentradores convencionais e às células fotovoltaicas, para a conversão de energia. A principal conclusão prende-se com o fator de concentração, relação entre a luz emitida à superfície e a guiada até às extremidades do sistema, sendo que 100 foi um valor considerado viável (Goetzberger & Greubel, 1977).

Já no trabalho de R. Reinfeld e S.Neuman, baseando-se no trabalho de W.Weber e J.Lambe, foi utilizado um meio que absorve a região UV e azul do espectro solar e emite comprimentos de onda maiores. Para isto, foi utilizado um vidro dopado com urânio (UO_2^{2+}) como coletor planar, acoplado a uma célula de Si (Reinfeld & Neuman, 1978).

Os LSC's apresentam várias vantagens em relação às células PV. Considerando o tipo de materiais e processos utilizados na fabricação dos painéis de LSCs, esta tecnologia apresenta um grande potencial de redução de custos de produção comparativamente com os painéis PV

disponíveis no mercado. A capacidade de concentrar luz direta e difusa leva a que não seja necessário a instalação de seguidores solares (basicamente sistemas de motores e engrenagens que orientam os sistemas fotovoltaicos na direção da radiação solar) e, por outro lado, minimiza o impacto do efeito de sombra no desempenho dos sistemas de conversão fotovoltaica. Isto permite que os painéis de LSC sejam incorporados no design de sistemas fotovoltaicos integrados em edifícios (BIPV). Além disso, a sua cor e transparência ajustáveis permitem a sua utilização em janelas, claraboias e painéis de estufas. As estruturas de instalação e suporte são responsáveis por metade do custo dos atuais painéis PV no mercado. O design BIPV apenas adiciona o custo das células LSC e PV a uma estrutura pré-existente, evitando custo extra da instalação (Corrado et al., 2013).

Os LSC's poderão ainda ser utilizados pelos arquitetos como uma ferramenta de embelezamento dos edifícios. Além disso, a inserção de um painel de LSC num vidro triplo, em substituição do vidro interno energeticamente inerte, permite isolamento térmico e luz natural suficiente para a iluminação interna, reduzindo ainda o sobreaquecimento por irradiação excessiva da luz solar (Meinardi, Bruni, & Brovelli, 2017).

Apesar de todo o potencial apresentando pelos LSC's na geração de energia elétrica por via solar de baixo custo, o desenvolvimento e implementação destes sistemas em larga escala apresenta alguns entraves. Estes estão essencialmente relacionados com os materiais usados no design. Nos últimos tempos, chegou-se à conclusão que para otimizar o design dos LSC's se deveriam utilizar materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, de modo a combinar as melhores características de cada componente (Correia et al., 2014).

3.2 Lantanídeos em LSC's

Os iões lantanídeos, como o Nd^{3+} e o Yb^{3+} , apresentam rendimentos quânticos altos e uma ótima fotoestabilidade, tornando-os excelentes candidatos para o uso em LSC's. Têm vindo a ser estudadas as propriedades de vários iões lantanídeos e de outros não-lantanídeos (como o crómio e o urânio) em diversos materiais hospedeiros, nomeadamente em vidro, vitro-cerâmicos e materiais híbridos sintetizados pela técnica de sol-gel (ex. aerogéis, xerogéis de sílica, titânia, etc.) Rendimentos quânticos entre 90-100% foram medidos para iões de Nd^{3+} quando aplicados em silicatos (Wilson, 2010).

O espectro de absorção do Nd^{3+} (*Figura 7a*), mostra vários picos entre 300 e 900 nm, correspondentes às transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ do ião para outros estados excitados.

Já o espectro de emissão (*Figura 7b*) apresenta três picos, a 880 nm, 1064 nm e 1330 nm, em que 75% dos fótons emitidos se encontram no pico de 1064 nm. A emissão ocorre a partir do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ (Wilson, 2010).

Como é possível verificar na *Figura 7a*, há um pico de absorção a 880 nm, correspondente à transição de absorção ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, correspondendo à transição inversa da emissão. Visto isto, a radiação emitida a este comprimento de onda vai ser reabsorvida pelo íon, levando consequentemente a perdas por fenômenos de reabsorção. No entanto, nos comprimentos de onda superiores (a 1064 e 1330 nm), este problema não acontece, visto que os estados finais das transições de emissão, estão acima do estado fundamental, e estão vazios num íon no estado fundamental (Wilson, 2010).

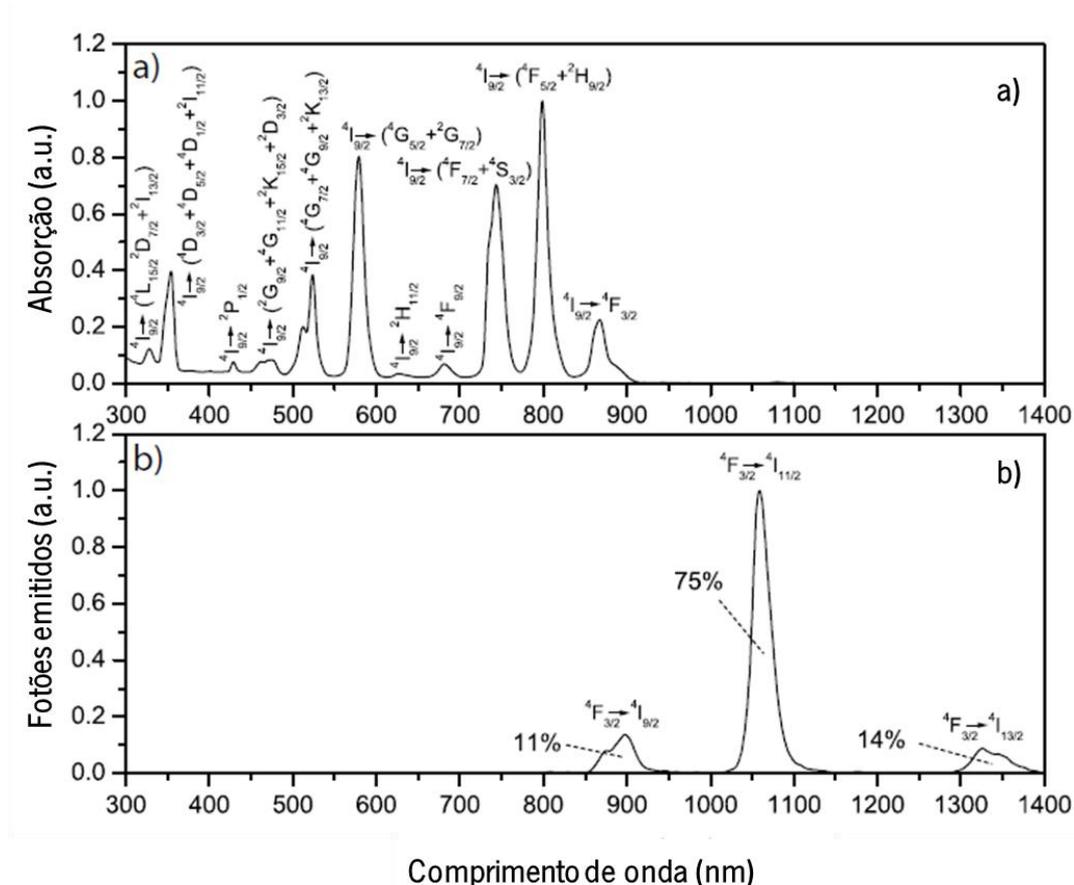


Figura 7. Espectro de absorção (a) e de emissão (b) do Nd^{3+} . Adaptado de (Wilson, 2010).

Já no caso do íon Yb^{3+} a situação é diferente, pois o estado final das transições de emissão é o estado fundamental, e a absorção pode ocorrer no mesmo comprimento de onda da emissão. O Yb^{3+} apresenta um único pico a 970 nm, correspondente à transição de emissão ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Apesar do Nd^{3+} ter uma grande gama de absorção, o seu pico principal de emissão (a 1064 nm)

não é o ideal para o pico de resposta espectral das células solares, que ocorre entre 900 e 950 nm. No entanto, o Yb^{3+} tem um comprimento de onda de emissão que corresponde bem ao das células solares, mas não tem uma gama de absorção alargada (Wilson, 2010).

Combinando a gama alargada do Nd^{3+} com o comprimento de onda de emissão ideal do Yb^{3+} , obtém-se a situação ideal (**Figura 8**). Nesta, a radiação é absorvida pelo Nd^{3+} e a energia é transferida para o Yb^{3+} . Usando esta combinação, 20% do espectro solar (de 440 a 980 nm) pode ser absorvido, sendo possível também obter eficiências de transmissão na ordem dos 90% (Wilson, 2010).

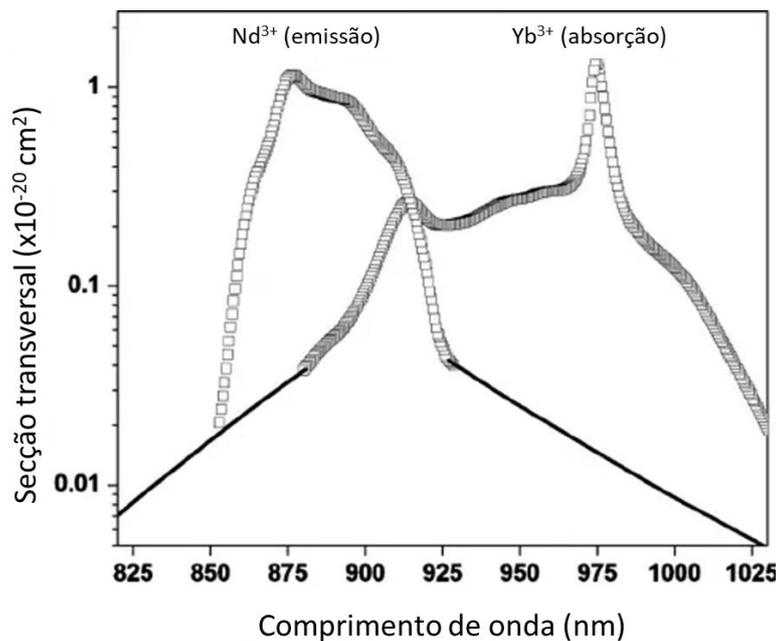


Figura 8. Sobreposição dos espectros de emissão do Nd^{3+} e de absorção do Yb^{3+} . Adaptado de (Sontakke, Biswas, Sen, & Annapurna, 2010).

Já o íon trivalente Eu^{3+} exibe uma fotoluminescência intensa, quando irradiado com radiação UV. A fotoluminescência é observada, não só para matrizes cristalinas ou de vidro dopadas com Eu^{3+} , mas também para complexos de európio (III) com ligandos orgânicos. A luminescência na região espectral correspondente à cor vermelha e as bandas de transição estreitas no espectro de absorção e de emissão são algumas das propriedades espectroscópicas mais interessantes deste íon (**Figura 9**). As linhas estreitas no espectro de absorção do Eu^{3+} em solução foram primeiramente descritas por Demarc em 1900. A aplicação mais importante deste lantanídeo, prende-se com a sua utilização em lâmpadas fluorescentes, sob a forma de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX). A emissão do Eu^{3+} acontece, não só por excitação com radiação UV, mas também por aplicação de um feixe de elétrons de baixa tensão (Binnemans, 2015).

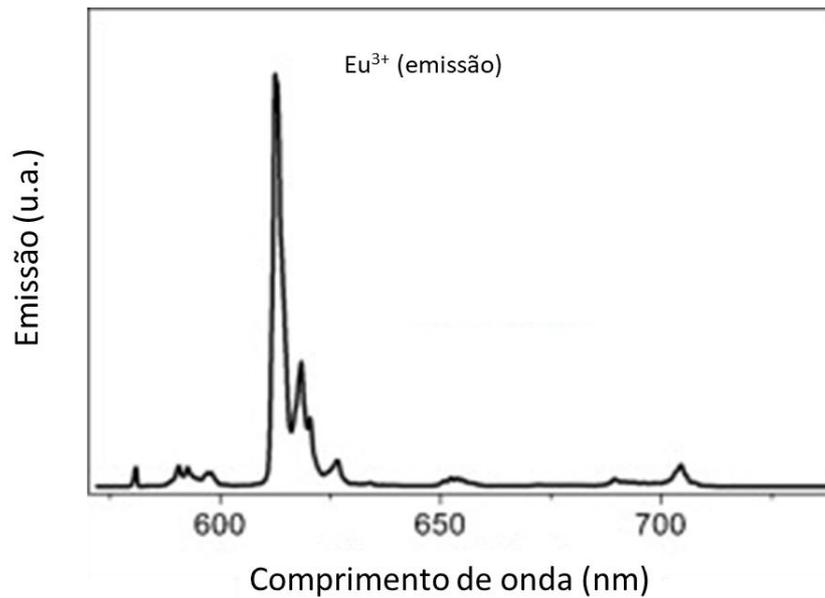


Figura 9. Espectro de emissão do íon Eu^{3+} . Adaptado de (Binnemans, 2015).

Nos últimos tempos tem surgido o interesse em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em lantanídeos. Nestes materiais um complexo molecular de lantanídeos é incorporado numa matriz inorgânica, ou, alternativamente, um composto inorgânico de lantanídeos embebido numa matriz polimérica orgânica (Binnemans, 2009).

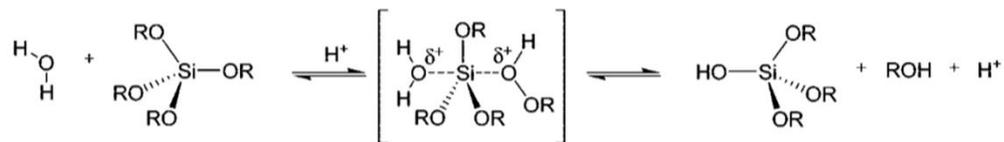
O estudo de compostos luminescentes de lantanídeos em materiais híbridos tem um interesse fundamental, pois estes materiais têm um grande potencial em diferentes aplicações, como amplificadores óticos, guias de onda óticos, OLEDs (do inglês *Organic Light-Emitting Diode*), entre outros. De uma forma geral, e de acordo com a literatura, estes materiais híbridos têm propriedades mecânicas excelentes e uma processabilidade melhor que os complexos moleculares puros de lantanídeos. Além disto, a incorporação de lantanídeos numa matriz híbrida contribui para a estabilidade térmica e fotoquímica dos lantanídeos, assim como no *output* de luminescência. Isto acontece, na medida em que o confinamento dos lantanídeos no complexo inorgânico protege os iões da humidade e oxigénio do ar, e potencia a absorção da radiação solar e consequente transferência de energia da matriz hospedeira para os iões lantanídeos, de uma forma mais eficiente do ponto de vista de conversão energética (Binnemans, 2009).

3.3 Síntese de Sílica

Um dos processos mais utilizados na síntese de nanosílicas é o processo de sol-gel. Este processo é muito utilizado na produção de sílicas, materiais vítreos e cerâmicos para diversas

aplicações, pois permite a síntese de materiais com propriedades muito controladas, de elevada pureza e homogeneidade, em condições de síntese suaves. Neste processo, ocorre a hidrólise e a condensação de alcóxidos metálicos como o TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ou sais inorgânicos como o silicato de sódio, por via ácida ou básica (**Figura 10**) (Rahman & Padavettan, 2012).

Catálise ácida



Catálise básica

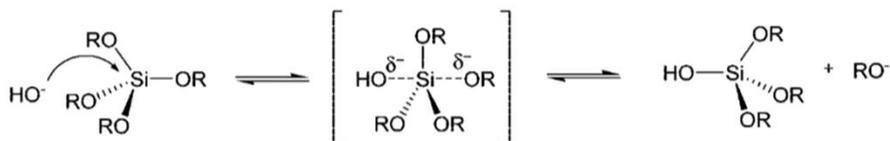


Figura 10. Hidrólise de um tetraalcossilano ($\text{Si}(\text{OR})_4$), catalisada por um ácido ou uma base. Adaptado de (Binnemans, 2009).

A hidrólise das moléculas de TEOS forma grupos silanol. A condensação dos grupos silanol ($\text{H}_3\text{Si}-\text{OH}$) e etoxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) criam pontes de siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), formando a estrutura da sílica. A formação das partículas de sílica pode ser dividida em duas fases, a nucleação e o crescimento. Dois modelos, em relação ao mecanismo de síntese da sílica são propostos, a adição de monómeros e a agregação controlada (Rahman & Padavettan, 2012).

Em 1968, Stöber *et al.* propuseram pela primeira vez uma síntese de sílicas monodispersas, esféricas e de escala “nano”. Até então, apenas se tinham formado géis, mas, após um estudo sistemático das diferentes condições de síntese, obtiveram-se partículas com uma dimensão entre os 50 e os 2000 nm, utilizando como catalisador o amoníaco. Conseguiu-se também um tempo de reação inferior a uma hora, sem a necessidade de utilizar reagentes puros (Stober, Fink, & Bohn, 1968).

Relativamente à síntese de sílicas ocas, têm sido descritas na literaturas muitas vias de síntese, nomeadamente secagem por pulverização, método de *self-templating* e síntese assistida por *template* (Bao et al., 2016).

A secagem por pulverização é um método amplamente utilizado para produzir esferas de sílica ocas a partir de uma suspensão de pequenas partículas de sílica. Este processo é adequado

para a produção em massa num processo contínuo. No entanto, os produtos obtidos por este método são de escala “micro”, o que limita as suas aplicações (Bao et al., 2016).

No método de *self-templating*, o material de partida é sílica sólida ou materiais similares (ex. silicatos). O tamanho da partícula de sílica oca é determinado pelo tamanho da sílica inicial. Neste método, controlar os parâmetros estruturais das partículas obtidas é um desafio, pois a evolução da estrutura sólida para oca irá continuar até que o núcleo puro de sílica seja completamente consumido. Apesar do método de *self-templating*, e outros mais recentes, serem cada vez mais utilizados, a maioria das sínteses de sílica oca estudadas utiliza o método de *template* convencional (síntese por *template*). Este método usa uma estratégia simples para controlar a morfologia final das sílicas com a ajuda do *template*, geralmente um material heterogéneo (ex. de base polimérica) (Bao et al., 2016).

Existem três passos principais no método referido: a preparação do *template*, a formação da *shell* e a remoção do *template*. Através do revestimento de sílica formada na superfície do *template*, os compósitos *template*/sílica são produzidos. A sílica oca é então gerada pela remoção do *core (template)* heterogéneo. Este método apresenta as vantagens de ser economicamente viável, eficiente e de existir a possibilidade de se controlar os parâmetros estruturais das nanopartículas. Além disto, não requer o uso de equipamentos dispendiosos ou matérias-primas raras (Bao et al., 2016).

É do conhecimento geral que, a morfologia e o tamanho das partículas influenciam as suas propriedades químicas e físicas e, conseqüentemente, determinam as suas aplicações. Visto isto, muito tem sido feito de modo a preparar *templates* adequados e a definir as condições de síntese para controlar os parâmetros estruturais das sílicas. Em relação à natureza física, os *templates* podem ser divididos em *hard templates* e *soft templates*. Os *hard templates* têm uma forma definida com uma estrutura rígida, já os *soft templates* deformam-se durante o processo de revestimento com sílica (Bao et al., 2016).

3.4 Aplicação das nanoesferas de sílica

Aplicação da sílica “nano”

As nanopartículas de sílica têm vindo a ser utilizadas na indústria, nomeadamente na indústria alimentar, estando naturalmente presentes nos alimentos, ou usadas como agentes ativos em revestimentos de embalagens alimentares. A ingestão diária estimada de sílica através dos alimentos é de 9,4 mg/kg, sendo que 1,8 mg/kg são de sílica “nano”. Alguns produtos em

pó, nomeadamente leite em pó, sopas instantâneas e temperos, contêm nanopartículas de sílica. A concentração destas partículas está entre $<0,1$ e $1,0$ mg/kg, por produto, sendo que o tamanho das partículas está entre 50 e 200 nm. A sílica poderá também ser encontrada nos produtos por via indireta, ou seja, por migração das nanopartículas presentes nos revestimentos das embalagens para os alimentos (Mebert, Baglole, Desimone, & Maysinger, 2017).

Os nanoaditivos alimentares podem ter várias funções conforme o objetivo a atingir, desde a modificação das propriedades dos alimentos, tais como, o sabor, a textura, a cor, ou validade do produto. Poderão também ser utilizados para melhorar o valor nutricional dos alimentos com vitaminas e nutrientes, ou ainda como indicadores da qualidade e frescura dos produtos alimentares, e como sensores de rastreabilidade dos alimentos, se estivermos a falar de embalagens ativas e inteligentes (Mebert et al., 2017).

Outra das utilizações da sílica prende-se com a indústria cosmética. Vários ingredientes à escala “nano” são incorporados em cosméticos de modo a permitir uma proteção UV mais elevada, uma penetração na pele mais profunda, efeitos mais duradouros, maior pigmentação e uma melhor qualidade de acabamento. Nanomateriais de sílica são cada vez mais utilizadas em produtos cosméticos para o cabelo, pele, lábios, face e unhas, mas recentemente têm surgido algumas questões relativas à sua utilização neste tipo de produtos. Vários estudos estão a ser desenvolvidos para avaliar o efeito destes materiais, e dos nanomateriais em geral, no sentido de se regulamentar a sua utilização em determinadas aplicações, de forma a garantir a segurança dos consumidores. No entanto, prevê-se um aumento do uso de partículas de sílica nos cosméticos, pois estão a ser exploradas vias que permitam a sua utilização de forma segura, principalmente em formulações de filtros solares (Mebert et al., 2017).

Aplicação das nanoesferas ocas de sílica

Uma das aplicações das nanoesferas de sílica, mais especificamente as ocas, é em biomedicina, no transporte de fármacos e em terapêutica médica. De modo a aumentar a eficiência terapêutica e a atingir uma libertação de fármacos mais rápida e controlada em locais específicos do organismo, e de forma a minimizar os efeitos tóxicos, as nanopartículas ocas de sílica necessitam de ser conjugadas com ligandos específicos ou anticorpos e incorporadas em biomateriais responsivos a estímulos externos, tais como o pH. Caso estes desenvolvimentos sejam bem sucedidos, estes materiais poderão representar um avanço significativo em determinadas aplicações clínicas (Deng et al., 2011).

Ainda na área da medicina, e mais recentemente, as nanopartículas emergiram também como uma nano-ferramenta promissora na ancoragem seletiva de proteínas alvo para ligação de agentes ativos: enzimas, moléculas transportadoras, canais iônicos e recetores. No entanto, uma grande limitação que algumas nanopartículas apresentam é a área superficial reduzida. Partículas ocas podem eventualmente fornecer uma maior área superficial comparativamente às partículas sólidas, uma vez que os grupos funcionais dos agentes ativos podem ser imobilizados na superfície interna e externa das nanopartículas ocas (Yin, Wei, Zou, & Zhao, 2015).

3.5 Materiais isolantes térmicos

Atualmente, são utilizadas diferentes soluções com vista a maximizar o isolamento térmico de diversos sistemas, desde edifícios a componentes ou engrenagens mecânicas, motores de automóveis, etc., destacando-se os materiais isolantes internos (mais tradicionais), sistemas de armazenamento de energia com materiais de mudança de fase e revestimentos refletivos (Zhou, Yu, Chow, & Lau, 2017).

Os materiais isolantes internos (p.ex. lã de rocha e espumas de poliuretano) levam a uma redução no espaço disponível, perda de massa térmica e problemas de condensação intersticial. Alguns materiais isolantes internos podem até mesmo levar a problemas de saúde devido à libertação de partículas ou fibras, que podem causar irritações cutâneas ou problemas respiratórios. A implementação de sistemas de armazenamento de energia é relativamente complicada (Zhou et al., 2017).

Nos últimos tempos, o desenvolvimento de materiais isolantes inovadores tem-se tornado uma tendência, sendo os materiais de mudança de fase (PCMs) uns dos mais explorados. Os PCMs armazenam e libertam calor conforme a alteração de temperatura observada na sua vizinhança. Uma camada fina de PCMs é utilizada para controlar a variação de temperatura ao longo de uma camada isolante, numa temperatura constante (Hughes et al., 2017). Os PCMs têm que ser encapsulados ou estabilizados nos edifícios, sendo que a encapsulação pode causar problemas estruturais (nomeadamente corrosão). Numa fase mais avançada, estes materiais poderão libertar substâncias tóxicas quando expostos ao fogo. Em comparação com os dois métodos referidos, os revestimentos refletivos são mais convenientes.

Desenvolvimentos recentes demonstraram a viabilidade técnica da aplicação de revestimentos que refletem a radiação solar em determinados comprimentos de onda

(maioritariamente responsáveis pelo aquecimento dos edifícios), através de rolo ou spray, sem afetar as propriedades originais (Zhou et al., 2017).

Todos os materiais de isolamento têm o mesmo propósito, mas são categorizados em função da sua composição, forma, ou funcionalidades adicionais. Os isolamentos térmicos podem assim ser divididos em duas categorias principais, de acordo com o mecanismo de transferência de calor, que está na base do princípio de funcionamento dos mesmos. Os isolantes térmicos convencionais, que aumentam a resistência à transferência de calor por condução, e os isolantes refletivos, que reduzem a transferência de calor ao refletirem parte da radiação incidente na superfície das paredes e tetos dos edifícios ou outros sistemas onde sejam aplicados, como por exemplo vidraças e janelas. (Hughes et al., 2017).

Em geral, a composição dos materiais isolantes indica as características de isolamento, que estão diretamente ligadas à estrutura química e física. Os isolantes são classificados pela sua composição, sendo maioritariamente orgânicos, inorgânicos, materiais combinados e materiais de nova tecnologia (Hughes et al., 2017).

Existem vários materiais isolantes que são utilizados atualmente na construção civil, nomeadamente espuma de célula fechada, painéis de isolamento a vácuo e aerogéis, sendo que apenas os aerogéis poderão ser utilizados em vidro (geralmente na forma de filmes de aerogéis encapsulados no interior de sistemas de vidro duplo). Em relação à espuma de célula fechada, a injeção da espuma leva à produção de camadas isoladoras térmicas mais finas, resultando numa poupança de 40% do espaço de preenchimento comparativamente à espessura necessária da lâ de vidro para um desempenho equivalente. No entanto, o produto tem uma superfície rígida, tornando-o menos adequado para isolamento de paredes com geometrias não planas. Deverá assim ser mais útil a sua utilização no isolamento de paredes externas (Hughes et al., 2017).

Os painéis de isolamento a vácuo (VIPs) são constituídos por um núcleo de um material poroso (geralmente sílica pirogénica ou fibra de vidro) e um invólucro constituído por uma ou mais camadas, que têm como função proteger o núcleo e garantir o vácuo (ou pressões muito reduzidas) no interior dos poros no material, que constitui o núcleo da estrutura por forma a reduzir a condutividade térmica do painel. De facto, o desempenho destes sistemas depende da ausência ou redução da pressão gasosa dentro do material poroso, o que aumenta o seu potencial isolador. A capacidade de isolamento térmico dos VIPs é maior do que os materiais convencionais de isolamento. Na aplicação de painéis onde o espaço é superior, e em que os requisitos de isolamento têm de ser elevados, a utilização de painéis de isolamento a vácuo será útil. A aplicação

adequada destes painéis poderá ser difícil, pois são frágeis e têm um custo elevado. Além disto, as propriedades térmicas dos painéis de isolamento a vácuo poderão vir a ser reduzidas ao longo do tempo (Hughes et al., 2017).

Já os aerogéis, são produzidos extraíndo o componente líquido de um gel através de secagem supercrítica, que remove o líquido sem colapsar a matriz sólida do gel. Normalmente são produzidos através de géis de sílica. Os aerogéis de sílica consistem em cadeias de SiO_2 num sistema reticulado, com uma porosidade elevada, sendo os poros muito pequenos e cheios de ar. Esta característica leva a que os aerogéis tenham ótimas propriedades térmicas, físicas, óticas e acústicas. Pelo contrário, a resistência mecânica é baixa devido à porosidade elevada e o seu custo de produção é alto. Os aerogéis são um dos poucos materiais isolantes que poderão ser utilizados em janelas devido à sua translucidez e possível transparência (Hughes et al., 2017).

3.6 Mercado Atual: Revestimentos de barreira térmica e *Smart Windows*

Atualmente, já são comercializados vidros com revestimentos com a funcionalidade de barreira térmica. Todos estes produtos partilham o objetivo de impedir que o interior dos edifícios aqueça demasiado no Verão, e que arrefeça demasiado no Inverno, através de coeficientes de transmissão térmica baixos.

A marca Euroglas®, apresenta uma gama de vidros com isolamento térmico chamada SILVERSTAR, com vidros flutuantes revestidos num sistema de *Magnetron Sputter Coater* (Euroglas GmbH, 2018). Já a Saint-Gobain®, apresenta a linha SGG PLANITHERM® ONE T, com vidros revestidos pela mesma técnica anteriormente referida, sendo que esta gama é *best-seller* na Europa, para vidros com baixa emissividade (Saint-Gobain, 2018). A Flachglas Wernberger®, destaca-se por utilizar TPS (do inglês *Thermo-Plastic Spacers*), de modo a permitir também isolamento térmico nas extremidades do vidro (Flachglas Wernberg, 2018). A AGC Interpane®, apresenta a linha Solar control, com uma vasta gama de produtos, que permitem um controlo inteligente da energia solar (AGC Interpane, 2018).

A nível das *Smart Windows*, a PHYSEE®, apresenta a gama SmartSkin, com janelas que além de gerarem energia elétrica (através da integração de células solares), possuem sensores, que combinam dados das condições meteorológicas e configurações do usuário, reduzindo o consumo energético dos edifícios até 20%. Também antecipam as necessidades do utilizador (fechando e abrindo, por exemplo) (PHYSEE, 2018).

A Raven Window® apresenta janelas com vidro duplo, com um filtro termocrômico, que é ativado (automaticamente) quando a temperatura do vidro exterior sobe acima da temperatura de transição de cor do material termocrômico, levando a que a janela transite para um estado tingido, impedindo a entrada da luz solar. Em épocas mais frias, em que é desejado que o interior dos edifícios permaneça quente, o filtro mantém-se transparente, permitindo a entrada de luz solar (Raven Window, 2018).

PARTE II – MATERIAIS E MÉTODOS

4. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS OCAS DE SÍLICA

Uma parte essencial deste trabalho consiste na síntese de nanopartículas de sílica, para posterior funcionalização com íons de lantanídeos e a sua incorporação em matrizes poliméricas. Para além da otimização das condições de síntese e funcionalização das nanopartículas, bem como a produção das formulações em função da aplicação final (LSC's), foi realizado um estudo exaustivo das propriedades finais dos filmes aplicados em substratos de vidro. Esta secção pretende fazer uma descrição detalhada da metodologia experimental utilizada na preparação e caracterização dos materiais, assim como das principais fases da construção de protótipos.

Relativamente às nanopartículas ocas de sílica, estas foram sintetizadas pelo método de sol-gel. A partir de uma metodologia de síntese de referência (**Síntese 1**), alguns parâmetros foram alterados de modo a otimizar as características finais das nanopartículas (**Síntese 2** à **Síntese 8**). A síntese foi desenvolvida de modo a obter nanoesferas ocas de sílica, com um diâmetro e espessura adequados à aplicação final, utilizando como *template* esferas de poliestireno (PS) com aproximadamente 200 nm de diâmetro, eliminado por calcinação na etapa final da síntese das nanopartículas.

4.1 Materiais

Para a síntese do poliestireno utilizou-se estireno (99%, Sigma-Aldrich), polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich) e persulfato de potássio (KPS, 99%, Sigma-Aldrich). Para a síntese das partículas de sílica recorreu-se a tetraetilortosilicato como precursor alcóxido (TEOS, 98 %, Sigma-Aldrich) e ao hidróxido de amoníaco como catalisador da reação (solução aquosa 28.0 % - 30.0 %, Sigma-Aldrich). Como co-solvente, e nas sucessivas etapas de lavagem das nanopartículas de sílica foi usado etanol absoluto adquirido à AGA – Álcool e Géneros Alimentares, S.A.. A água ultrapura utilizada nas sínteses das nanosílicas foi obtida através de um sistema de purificação de água millipore (resistividade 18,2 M Ω .cm a 25°C, Synergy).

4.2 Metodologia

Síntese do Poliestireno

Adicionou-se estireno (10,00 \pm 0,01 g), previamente filtrado, e PVP (1,00 \pm 0,01 g) a 90 g de H₂O num balão de fundo redondo. Este balão foi colocado imerso em óleo, a 70°C, sob agitação magnética a 300 rpm, em atmosfera inerte (com borbulhamento de N₂). Após 15 minutos,

adicionou-se com uma seringa uma solução de KPS ($0,10 \pm 0,01$ g) e de H₂O ($10,00 \pm 0,01$ g). Após 24h a mistura reacional foi recolhida.

Síntese 1

Adicionou-se etanol (120 mL) e NH₄OH (4 mL) a uma solução de poliestireno previamente preparada ($6,00 \pm 0,01$ g), sob agitação magnética a 550 rpm. Adicionou-se depois, gota a gota, com uma seringa, uma solução de TEOS (2,5 mL de etanol + 2,5 mL de TEOS). Colocou-se a mistura reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 24 horas. Após esta reação, a mistura foi centrifugada a 9000 rpm durante 15 minutos. Este processo foi repetido, e entre as centrifugações o centrífugado foi lavado com etanol. O centrífugado foi deixado a secar ao ar durante 2 dias. Após a secagem, o sólido resultante foi colocado no forno, num programa de temperatura predefinido (20 °C-550 °C: 100 min., 550 °C: 5h).

Seguidamente, dispersou-se o sólido resultante em água ultrapura e dividiu-se a solução em duas partes iguais. As duas soluções foram filtradas sob vácuo, recorrendo a um filtro com poros de 100 nm. Uma das metades foi filtrada diretamente (NPs 1S), enquanto que a outra foi colocada num banho de ultra-sons durante 30 minutos, e só depois filtrada (NPs 1U). Além de terem sido recolhidos os sólidos resultantes da filtração (NPs 1S e NPs 1U), foram também recolhidos os respetivos filtrados.

Síntese 2

No processo de otimização, realizou-se uma segunda síntese, mantendo-se a metodologia da “**Síntese 1**”, com algumas alterações. A centrifugação foi realizada do mesmo modo, no entanto, lavou-se mais uma vez, desta, com água ultrapura e dispersou-se em água ultrapura também. A solução obtida foi colocada no banho de ultra-sons durante 15 minutos e depois foi filtrada nas mesmas condições da síntese anterior. O sólido recolhido foi depois calcinado nas mesmas condições (NPs 2).

Síntese 3

Esta síntese foi realizada sob as mesmas condições da “**Síntese 2**”, alterando-se a proporção de TEOS/EtOH de 50:50, para 25:75. A redução da quantidade de TEOS na mistura reacional teve como objetivo diminuir a espessura da *shell* das nanosilicas ocas. Com esta metodologia de síntese obteve-se o sólido designado por NPs 3.

Síntese 4

Todo o procedimento foi igual ao da síntese anterior (“**Síntese 3**”), exceto o tempo de reação, cuja duração passou de 24h para 30h. Dado não ter sido possível filtrar a solução resultante deste procedimento, não se calcinou, nem se obteve nenhum sólido para posterior análise.

Síntese 5

A metodologia seguida foi igual à metodologia inicial da “**Síntese 1**” até ao passo da calcinação, a partir do qual nem se realizou a filtração, nem se colocou no banho de ultra-sons.

Síntese 6

Esta síntese foi em tudo igual à “**Síntese 3**”, no entanto após a calcinação recolheu-se logo o sólido (NPs 6), não se filtrou, nem se colocou no banho de ultra-sons.

Síntese 7

Nesta síntese, todo o procedimento inicial da “**Síntese 1**” foi mantido, no entanto, não se realizou a centrifugação, filtrou-se a mistura reacional sob vácuo (após o fim da reação), lavou-se com etanol, e só depois se procedeu à etapa de calcinação (NPs 7).

Síntese 8

Nesta síntese todas as condições de reação foram alteradas em relação às sínteses anteriormente descritas. Adicionou-se etanol (60 mL) e NH_4OH (0,5 mL) a uma solução de poliestireno previamente preparada ($6,00 \pm 0,01$ g), sob agitação a 550 rpm. Adicionou-se depois, gota a gota com uma seringa, uma solução de TEOS (2,5 mL de etanol + 2,5 mL de TEOS). Colocou-se a mistura reacional sob agitação magnética a 70 °C durante 5 horas. Após esta reação, a mistura foi centrifugada a 9000 rpm durante 15 minutos. Este processo foi repetido, e entre as centrifugações o sobrenadante foi lavado com etanol. Por fim, o sobrenadante foi deixado a secar ao ar durante 2 dias (NPs 8).

Na **Tabela 1** estão resumidas todas as condições das diferentes sínteses efetuadas.

Tabela 1. Resumo das diferentes condições reacionais utilizadas nas sínteses das nanopartículas de sílica ocas.

| Síntese | TEOS/EtOH (%) | Tempo de reação | Centrifugação | Filtração | Ultra-sons | Calcinação |
|---------|---------------|-----------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| 1 | 50/50 | 24h | Sim | Depois da calcinação | Metade (30 min.) | Após secar |
| 2 | 50/50 | 24h | Sim | Depois do ultra-sons | Após centrifugação (15 min.) | Após filtrar |
| 3 | 25/75 | 24h | Sim | Depois do ultra-sons | Após centrifugação (15 min.) | Após filtrar |
| 4 | 25/75 | 30h | Sim | Não | Após centrifugação (15 min.) | Não |
| 5 | 50/50 | 24h | Sim | Não | Não | Após secar |
| 6 | 25/75 | 24h | Sim | Não | Não | Após secar |
| 7 | 50/50 | 24h | Não | No fim da reação | Não | Após filtrar |
| 8 | 50/50 | 5h | Sim | Não | Não | Não (Feita a 70 °C) |

5. FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS OCAS DE SÍLICA

As nanosílicas ocas foram funcionalizadas com diferentes lantanídeos, nomeadamente Eu^{3+} e o par $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$. Foram testados diferentes sais destes lantanídeos, assim como diferentes concentrações. A funcionalização das nanopartículas foi efetuada num passo adicional à metodologia da “Síntese 5”, descrita anteriormente.

5.1 Materiais

Para a funcionalização das nanosílicas com os iões de lantanídeos utilizaram-se os mesmos solventes e reagentes da síntese das nanopartículas de sílica, considerando-se agora a adição de sais de lantanídeos à mistura reacional. Para tal, utilizou-se $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, Sigma-Aldrich), EuF_3 (99,99 %, Sigma-Aldrich), YbF_3 (99,98 %, Sigma-Aldrich) e NdF_3 (99,99 %, Sigma-Aldrich).

5.2 Metodologia

A metodologia experimental foi mantida em relação à “**Síntese 5**”. A única alteração ao procedimento descrito anteriormente, reside na adição dos lantanídeos 30 minutos após a adição da solução de TEOS à mistura reacional (**Figura 11**). No sentido de estudar a influência da concentração de luminóforos na superfície das nanosílicas, foram testadas diferentes concentrações de dopantes na mistura reacional (diferentes percentagens molares em relação ao precursor de sílica, o TEOS), como descrito na **Tabela 2**.

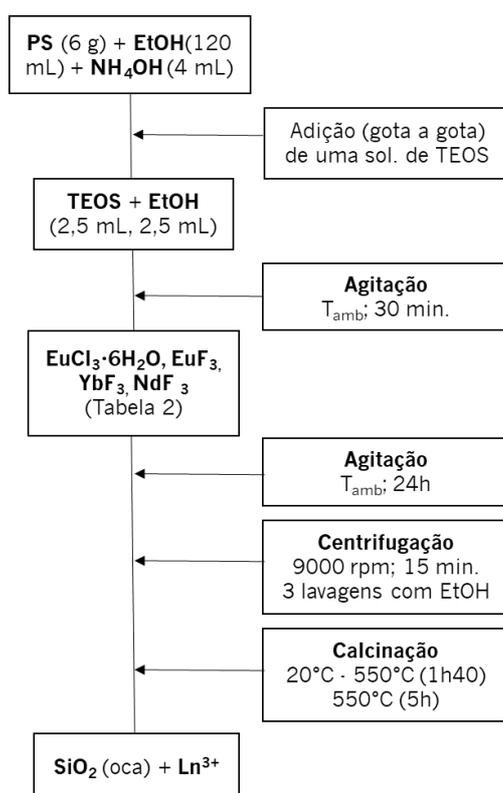


Figura 11. Resumo esquemático da síntese e funcionalização das nanosílicas.

Tabela 2. Concentrações (em % molar) dos diferentes lantanídeos utilizados na dopagem das nanosílicas

| | EuCl ₃ ·6H ₂ O (% molar) | EuF ₃ (% molar) | YbF ₃ (% molar) | NdF ₃ (% molar) |
|------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Síntese A | 1% | - | - | - |
| Síntese B | 2% | - | - | - |
| Síntese C | 3% | - | - | - |
| Síntese D | - | 1% | - | - |
| Síntese E | - | 2% | - | - |
| Síntese F | - | 3% | - | - |
| Síntese G | - | - | 3% | 0,5% |

6. DEPOSIÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS ADITIVADOS COM NANOSÍLICAS OCAS FUNCIONALIZADAS

Após a funcionalização das nanopartículas ocas de sílica com os lantanídeos, estas foram incorporadas em matrizes poliméricas e, posteriormente depositadas num substrato, neste caso vidro UltraClear® de elevada transmitância (>90 %). A deposição foi realizada pela técnica de *doctor blade* (Figura 12), recorrendo a um aplicador de filme de elevada precisão (*Elcometer 3520 Baker Film Applicator*). A espessura dos filmes foi ajustada pela altura da extremidade da barra.

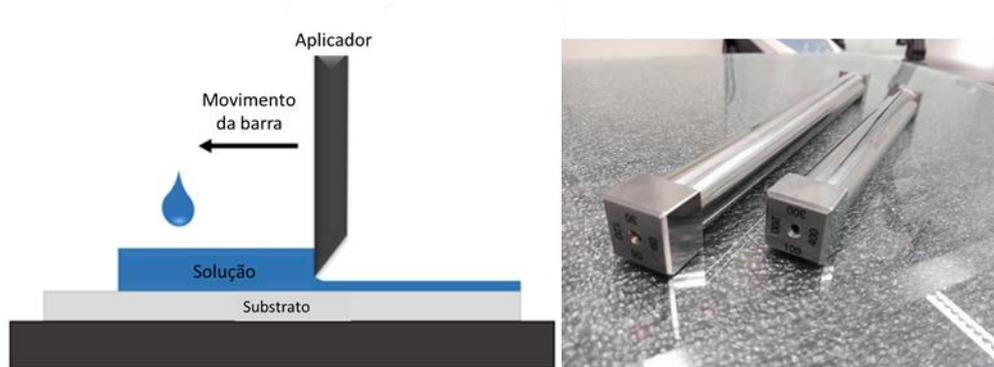


Figura 12. Esquema de aplicação de filmes pela técnica *doctor blade*. Adaptado de (Ossila, 2018). Aplicadores de filme de elevada precisão utilizados na deposição das formulações poliméricas nos substratos de vidro (*Elcometer 3520 Baker Film Applicator*).

6.1 Materiais

Para a síntese dos filmes poliméricos utilizou-se acetato de polivinilo (PVA, Japan Vam & Poval Co.ltd). A água ultrapura utilizada nas sínteses foi obtida através de um sistema de purificação de água millipore (resistividade 18,2 M Ω cm a 25°C, Synergy). Já em relação à deposição, foram utilizados vidros *UltraClear*® (T>90%) com 4mm de espessura.

6.2 Metodologia

Lavagem dos substratos

Para eliminar qualquer vestígio de matéria orgânica e poeiras, cuja presença coloque em risco a boa adesão do filme polimérico ao substrato de vidro, foi necessário proceder a uma etapa de prévia de lavagem e secagem. Os vidros foram assim lavados utilizando água corrente, detergente convencional e acetona, sendo depois secos com ar comprimido. De referir que o

processo de limpeza foi efetuado imediatamente antes da deposição dos filmes no substrato para evitar contaminações.

Preparação das soluções (matrizes poliméricas)

O PVA foi dissolvido em H₂O (10 wt % PVA) a 60 °C sob agitação durante 10 minutos.

Incorporação das nanosílicas

As nanopartículas foram dissolvidas no PVA (20% wt SiO₂), sendo que a solução foi homogeneizada no vórtex.

Deposição dos filmes

As formulações poliméricas contendo diferentes concentrações de nanopartículas de sílica oca e lantanídeos, foram depois depositadas nos vidros *UltraClear*® (previamente lavados) através da técnica de *doctor blade* com um aplicador de filme de 100 µm. Foram preparadas diferentes réplicas de cada amostra para a realização de ensaios de transmitância, construção dos protótipos de LSC's e análise de desempenho térmico dos revestimentos. Após a deposição, as amostras foram colocadas a secar a 55 °C durante 1 hora numa estufa sem ventilação.

O resumo do processo de produção dos protótipos, está representado sob a forma de um esquema, na **Figura 13**.



Figura 13. Representação esquemática do processo de produção dos protótipos.

7. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E PROTÓTIPOS

Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para caracterizar não só os materiais utilizados, como os protótipos produzidos.

7.1 Materiais

Para a caracterização das nanosilicas sintetizadas, com e sem funcionalização com lantanídeos, assim como dos filmes poliméricos dopados com estas nanopartículas, diferentes técnicas foram utilizadas, como se apresenta a seguir.

SEM-EDS - Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada a Espectrometria de Energia

Dispersiva

De modo a estudar a morfologia e o tamanho das nanopartículas sintetizadas, funcionalizadas e não funcionalizadas, utilizou-se a técnica de SEM (do inglês *Scanning Electron Microscopy*). Para verificar a composição de algumas das partículas referidas, utilizou-se o detetor de EDS, acoplado ao microscópio de SEM.

Neste tipo de microscopia, um feixe de elétrons de alta energia, faz um varrimento de uma amostra, geralmente revestida com um filme fino de ouro ou platina de modo a melhorar o contraste. Enquanto que o feixe varre a superfície da amostra, interações entre esta e o feixe de elétrons resultam em diferentes tipos de sinais de elétrons emitidos na superfície da amostra ou perto desta. Estes sinais são recolhidos, processados e eventualmente traduzidos a pixels num monitor para formar uma imagem, representativa da topografia da superfície, a três dimensões. Elétrons secundários (baixa energia) excitados (que “escapam” da camada mais superficial da amostra) são o sinal detetado mais comum. Elétrons retrodifundidos (alta energia) e raios-X são emitidos de camadas mais interiores da amostra, dando informação sobre a composição da espécie em estudo (Carter & Shieh, 2015). Em relação à composição, é possível saber qual a abundância de cada elemento, constituindo a técnica de EDS.

O microscópio utilizado foi um *Nova NanoSEM 200* acoplado com um sistema Integrado (EDS - *Energy Dispersive Spectrometer* / EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*), marca *EDAX-Pegasus X4M*. As nanopartículas foram colocadas, na forma de um pó, numa fita de carbono e cobertas com Au.

STEM-Microscopia Eletrônica de transmissão por varrimento

Para observar o interior das nanopartículas de sílica, e verificar se realmente eram ocas ou não, realizou-se a técnica de STEM, que é uma combinação de SEM e TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão do inglês *Transmission Electron Microscopy*

O princípio fundamental de STEM é a utilização de lentes eletrônicas para formar um feixe estreito e focado de elétrons (sonda) na superfície da amostra. Esta sonda de elétrons faz um

varrimento da superfície da espécie em estudo, e os elétrões que são dispersos pela amostra são recolhidos por uma série de detetores que cobrem diferentes faixas de ângulos. Sendo assim o sinal de cada detetor contém uma parte diferente da interação do feixe com a amostra. É criada uma imagem 2-D, demonstrando o *output* de um dos detetores em função da posição do feixe há medida que este faz o varrimento (Browning et al., 2012).

A técnica de STEM pode ser realizada num equipamento específico, no entanto, normalmente é desenvolvida uma técnica híbrida, realizada em microscópios de SEM ou TEM modificados. Neste caso, utilizou-se o SEM referido anteriormente com um detetor de STEM (modo elétrões transmitidos). As grelhas utilizadas para a análise foram mergulhadas numa suspensão das nanosílicas em etanol (sendo que se esperou que o solvente se evaporasse).

XRD- Difração de raios-X

De forma a obter informação sobre a cristalinidade das nanosílicas em estudo realizou-se a técnica de XRD. A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva para a caracterização de materiais cristalinos. Esta fornece informação relativamente à estrutura, fase, textura (orientação cristalina preferencial) e a outras informações estruturais, tais como a cristalinidade. Os picos de difração de raios-X são produzidos pela interferência construtiva de um feixe monocromático de raios-X, disperso a ângulos específicos de cada conjunto de planos de uma amostra. A intensidade do pico é determinada pela posição atómica dentro destes planos (Kohl & Mittal, 2015). Esta técnica foi realizada no difractómetro *Bruker D8 Discover*. As nanopartículas foram analisadas na forma de um pó.

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

De modo a confirmar que as nanopartículas são constituídas por SiO₂ realizou-se a técnica de FTIR (do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*). Esta é uma técnica espectroscópica vibracional que usa radiação infravermelha para fazer vibrar as ligações moleculares dentro da amostra que a absorve. Visto que, diferentes amostras contêm ligações moleculares ou configurações destas diferentes, esta técnica permite obter informação química das moléculas presentes na amostra (Baker, Gazi, Shanks, Gardner, & Clarke, 2008).

As nanopartículas foram analisadas sob a forma de pó. Recorreu-se a um espectrofotómetro *Perkin Elmer Spectrum 100 Series* de cristal diamante/seleneto de zinco com um acessório de ATR e do *software* Spectrum 10.4.00.0190. Foram efetuados 8 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

DLS-Dispersão de luz dinâmica e ZP- Potencial Zeta

Para analisar o tamanho das nanopartículas e a homogeneidade da distribuição destes tamanhos, assim como a sua carga superficial utilizou-se um equipamento de DLS (que também permitiu a determinação do potencial zeta).

DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*) e ZP (do inglês *Zeta Potential*) são duas técnicas utilizadas para determinar o tamanho e a carga superficial, respetivamente, de nanopartículas. Estas técnicas são não-invasivas, requerem uma preparação das amostras mínima e não necessitam de calibração pré-experimental. As duas técnicas baseiam-se na dispersão da luz, conseqüentemente, apenas amostras transparentes podem ser utilizadas, logo não poderão estar muito concentradas (Bhattacharjee, 2016). As nanopartículas analisadas estavam em suspensão em etanol. Utilizou-se o equipamento *Zetasizer Nano ZS90* da *Malvern* e ao *software Zetasizer 7.12*, tendo estas medições sido efetuadas em células descartáveis.

Espectroscopia de UV-Vis e de UV-Vis NIR

Para verificar o comportamento dos materiais sintetizados quando expostos a um feixe de luz de uma determinada zona do espectro eletromagnético, utilizaram-se duas técnicas espectroscópicas. O espectro magnético pode ser dividido na zona dos raios gama, raios-X, radiação ultravioleta (UV), do visível, do infravermelho (IR), micro-ondas e das ondas rádio. A radiação UV encontra-se entre os 10 e os 380 nm, já a zona do visível encontra-se entre os 200 e os 380 nm, sendo a radiação perceptível pela retina do olho humano.

A radiação IR pode ser dividida em NIR (do inglês *Near Infrared*, entre os 780 e os 3000 nm), MIR (do inglês *Mid Infrared*, entre os 3000 e os 50000 nm) e FAR (do inglês *Far Infrared*, entre os 50000 nm e o 1 mm). Quando a radiação UV-Vis NIR entra em contacto com amostras, três coisas podem acontecer, absorção total ou parcial, a reflexão e/ou a dispersão e a transmissão e/ou a refração da radiação. Estes fenómenos vão depender da composição química e da transparência da amostra (Boselli, 2010).

Utilizou-se um espectrofotómetro UV-Vis NIR *Cary 5000* da *Agilent* com amplitude de varrimento do feixe dos 175 aos 3300 nm e equipado com uma esfera integradora que permitiu medir a percentagem de refletância e transmitância das soluções poliméricas e dos filmes depositados no substrato. Durante o trabalho foi usada a esfera integradora *Labsphere RSA-PE-20* e para a calibração do equipamento utilizou-se um padrão de refletância difusa recomendado pela marca (*Spectralon®*) devido à sua superfície muito próxima da superfície de Lambert

(perfeitamente difusa). Os espectros foram registados num intervalo de varrimento de 250 a 2500 nm, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varrimento de 600 nm/min.

TGA - Análise termogravimétrica

De modo a verificar qual a temperatura máxima a que os filmes poliméricos (dopados com as sílicas funcionalizadas) resistem sem haver degradação térmica efetuou-se a técnica de TGA (do inglês *Thermogravimetric analysis*). Nesta técnica, as perdas de massa de uma amostra são registadas em função do aumento de temperatura. A instrumentação básica utilizada neste procedimento baseia-se numa balança de precisão e num forno programado para um aumento linear da temperatura com o tempo (Coats & Redfern, 1963).

As análises termogravimétricas dos materiais foram efetuadas em cadinhos de cerâmica num sistema de termoanálise *Perkin Elmer*, de modelo *Thermogravimetric Analyser Pyris 1*, usando o *software* Start Pyris. Foi definida uma velocidade de varrimento de 20 °C/min num intervalo da temperatura ambiente até 850 °C, em atmosfera inerte.

Espetroscopia de Fluorescência

Neste estudo recorreu-se à espectroscopia de fluorescência para confirmar os comprimentos de onda de excitação e de emissão dos luminóforos na solução polimérica (PVA) e avaliar o efeito da ancoragem dos iões de Eu^{3+} e do par $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ na superfície das nanoesferas de sílica. Esta técnica consiste na exposição da amostra a radiação eletromagnética, sendo que uma fração da energia que é absorvida pelas moléculas produz estados excitados devido à transição dos eletrões entre níveis energéticos. Ao voltar ao estado fundamental o sistema emite energia segundo diferentes mecanismos de acordo com a natureza do material. No caso particular dos lantanídeos em estudo, ocorre o fenómeno de fluorescência, e a emissão de fótons de menor energia cessa após a interrupção da incidência da radiação. Neste estudo, o equipamento utilizado foi o *Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* (Agilent), com uma amplitude de varrimento de 200 a 900 nm para o monocromador de excitação e emissão.

7.2 Protótipos

Para o estudo e caracterização dos protótipos produzidos recorreu-se a duas técnicas distintas, descritas posteriormente.

Análise do desempenho térmico dos revestimentos

Para avaliar o desempenho térmico dos revestimentos poliméricos preparados, utilizou-se uma caixa de desempenho térmico construída nas instalações do CeNTI (**Figura 14**). Com esta abordagem, pretendeu-se monitorizar a temperatura em vários pontos (interiores e exteriores) da caixa e, desta forma, inferir sobre o fluxo de calor que atravessa o vidro revestido com diferentes formulações (PVA+silica com lantanídeos). A caixa foi construída em madeira revestida com folha de cortiça, de forma a evitar perdas de calor para o exterior, assegurando assim a reprodutibilidade dos resultados.

As amostras em estudo foram colocadas numa das faces da caixa, e três termopares, designados por T_{fora} , T_{centro} e T_{dentro} , foram colocados no exterior da caixa (a 1 cm do revestimento), suspenso no interior da caixa e no interior da caixa (em contacto com o vidro), respetivamente. Como fonte de calor recorreu-se a uma lâmpada IR *Philips R95-E*, com uma potência de 100 Watts e uma corrente de 230 Volts. Esta lâmpada foi colocada a 15 cm de distância da superfície do vidro ($7,5 \times 7,5 \text{ cm}^2$), numa posição central de modo a irradiar a amostra uniformemente. Para controlar a intensidade da radiação que atravessava o vidro revestido foi colocado um luxímetro, da marca *Extech Instruments*, no interior da caixa, a uma distância suficiente para fazer a medição, mas sem interferir com o registo dos termopares (**Figura 14**).

A localização estratégica dos termopares foi feita de modo a avaliar parâmetros diferentes. A função do termopar T_{fora} foi a medição da temperatura resultante da emissão IR da lâmpada. O termopar T_{centro} permitiu a análise das funções térmicas dos revestimentos, monitorizando a temperatura interior numa posição central, sendo o registo mais relevante na avaliação do conforto térmico dos edifícios. Por fim foi colocado um termopar, T_{dentro} , junto à superfície do vidro, isto é, do lado interno da caixa, de modo a analisar a temperatura numa posição imediatamente após a superfície do vidro não revestida. Os termopares foram ligados ao Datalogger da *MSR*, recorrendo ao software *MSR 5.30.12*. Cada ensaio teve uma duração entre 1h e 1h30, a intensidade de luz medida pelo luxímetro foi registada de 30 em 30 segundos, durante os primeiros 3 minutos, e de 15 em 15 minutos durante o tempo restante.

Os ensaios foram realizados numa sala com uma temperatura controlada (entre os 23 e os 24 °C) e entre cada ensaio houve um intervalo de cerca de 1 hora (de modo a assegurar que os termopares estabilizassem à temperatura ambiente antes de cada ensaio). De referir que a configuração da caixa pretende simular o espaço interior de um edifício.



Figura 14. Caixa de desempenho térmico, com a localização dos termopares Tfora92, Tcentro93, Tdentro94, o luxímetro e a lâmpada de IR.

Avaliação da eficiência conversão energética dos LSC's

Para proceder à avaliação da eficiência da conversão energética dos LSC's, foi necessário fazer pequenos protótipos de dimensão $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Para isto, acoplou-se a cada vidro revestido (com as nanosílicas funcionalizadas e não funcionalizadas), uma célula solar de silício monocristalino (*IXOLAR™ High Efficiency SolarBIT*, com dimensões $22 \times 7 \times 1,8 \text{ mm}$; $V_{oc} = 0,63 \text{ V}$, $J_{sc} = 42,4 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,7$, $\eta = 22\%$ - condições AM1.5G, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (informação do fabricante)). Isto foi feito de modo a assegurar que toda a radiação conduzida ao longo do substrato atingia a célula fotovoltaica, minimizando perdas óticas relativas à montagem do concentrador. Toda a superfície lateral do substrato (onde não se encontra a célula fotovoltaica) foi revestida com material refletor (fita de alumínio). A área da célula fotovoltaica que não se encontrava em contacto direto com o substrato/revestimento, foi tapada com fita preta, de forma a evitar que esta zona da célula fosse iluminada, contribuindo assim de forma indireta para a geração de corrente elétrica (**Figura 15**). Desta forma, é possível garantir que apenas a área em contacto com o revestimento luminescente/vidro contribui para a conversão da radiação incidente na face planar do concentrador.

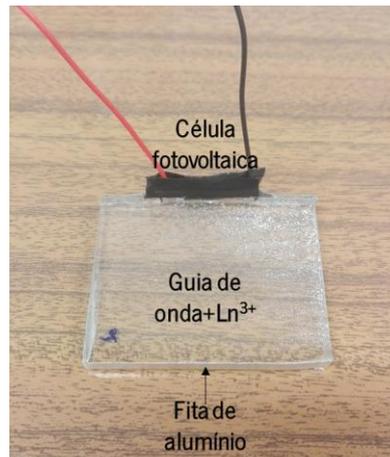


Figura 15. Protótipo de montagem de um LSC.

Para avaliar a eficiência de conversão energética dos LSC's determinou-se a curva corrente-potencial (I-V) em condições normalizadas de exposição solar. Recorreu-se a um simulador solar da *Newport*, equipado com uma lâmpada de Xénon com filtro AM1.5G (**Figura 16**). Para registo dos dados de corrente-voltagem, as células foram conectadas a um multímetro digital da *Keithley* série 2400. Foi utilizado o software *Optolab* para a leitura da curva corrente-voltagem, com um varrimento de -500 mV a 800 mV. As amostras foram colocadas à distância de 30 cm da fonte de radiação. Cada ensaio teve uma duração média de aproximadamente 2 minutos, logo não se observou degradação das amostras durante os testes de caracterização.

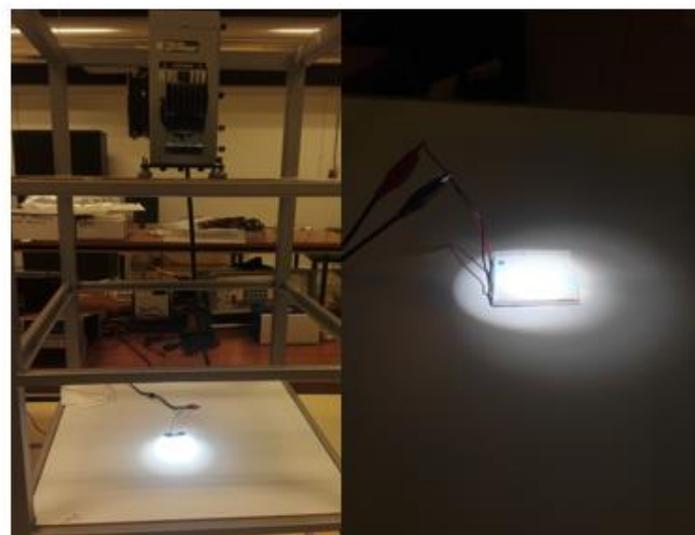


Figura 16. Instalação para a determinação da eficiência da conversão energética dos LSC's e pormenor da construção dos protótipos.

Em cada ensaio, a face revestida com a matriz polimérica/luminóforo foi diretamente exposta à radiação emitida pela lâmpada de xénon do simulador solar, em condições normalizadas (AM1.5G, 100 mW/cm², 25°C). A eficiência global do sistema LSC-PV foi calculada com base na razão entre a potência gerada e a intensidade de radiação incidente de acordo com a **Equação 5**.

PARTE III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

8. OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS OCAS DE SÍLICA

Como já foi referido anteriormente, as nanopartículas ocas de sílica foram as escolhidas neste trabalho, não só pelas suas ótimas propriedades óticas, mas também pelo seu potencial de redução da condutividade térmica. O objetivo final é a incorporação da quantidade máxima de nanosílicas, para otimizar as propriedades de barreira térmica sem alterar a transmitância do vidro, visto este ser um dos requisitos fundamentais para aplicações arquitetónicas.

Quanto maior a concentração de nanopartículas de sílica, mais pontos de ancoragem existirão, à partida, para os lantanídeos (logo maior a eficiência da conversão energética dos LSC's), maior será a dispersão da luz na matriz polimérica (guia de onda), assim como maior é o efeito de barreira térmica (maior quantidade de nanoesferas ocas com ar no seu interior, conduzirá a uma redução da condutividade térmica global do revestimento).

A síntese do poliestireno e das sílicas (“**Síntese 1**”) teve como base o trabalho de T.Gao *et al.* (Gao, Sandberg, Jelle, & Gustavsen, 2012). No entanto, posteriormente, verificou-se que esta síntese dava origem a agregados e a algumas sílicas densas, de menor dimensão, podendo levar a uma grande alteração da transmitância do vidro. Visto isto, diversas condições experimentais foram alteradas, de modo a otimizar a síntese das nanosílicas, os resultados desta otimização foram verificados através de diversas técnicas de caracterização.

8.1 Morfologia, tamanho e composição das nanosílicas

Através de trabalhos anteriores, era sabido que a síntese efetuada resultava em alguma agregação das partículas, assim como na formação de algumas sílicas densas. Tendo isto em conta, na “**Síntese 1**”, após a calcinação das partículas, estas foram dispersas em água e divididas em partes iguais. Uma das metades foi logo submetida a uma filtração (NPs 1S) enquanto que a outra metade foi colocada num banho de ultra-sons e só depois filtrada (NPs 1U).

O objetivo da filtração foi a eliminação das já referidas sílicas densas, visto que estas apresentam um tamanho inferior a 100 nm, enquanto que as ocas têm aproximadamente 200 nm. Já o objetivo de colocar as partículas no banho de ultra-sons foi a dispersão das partículas. Para caracterizar as nanosílicas sintetizadas (a nível da morfologia e do tamanho de partícula), realizou-se um ensaio de STEM (**Figura 17**).

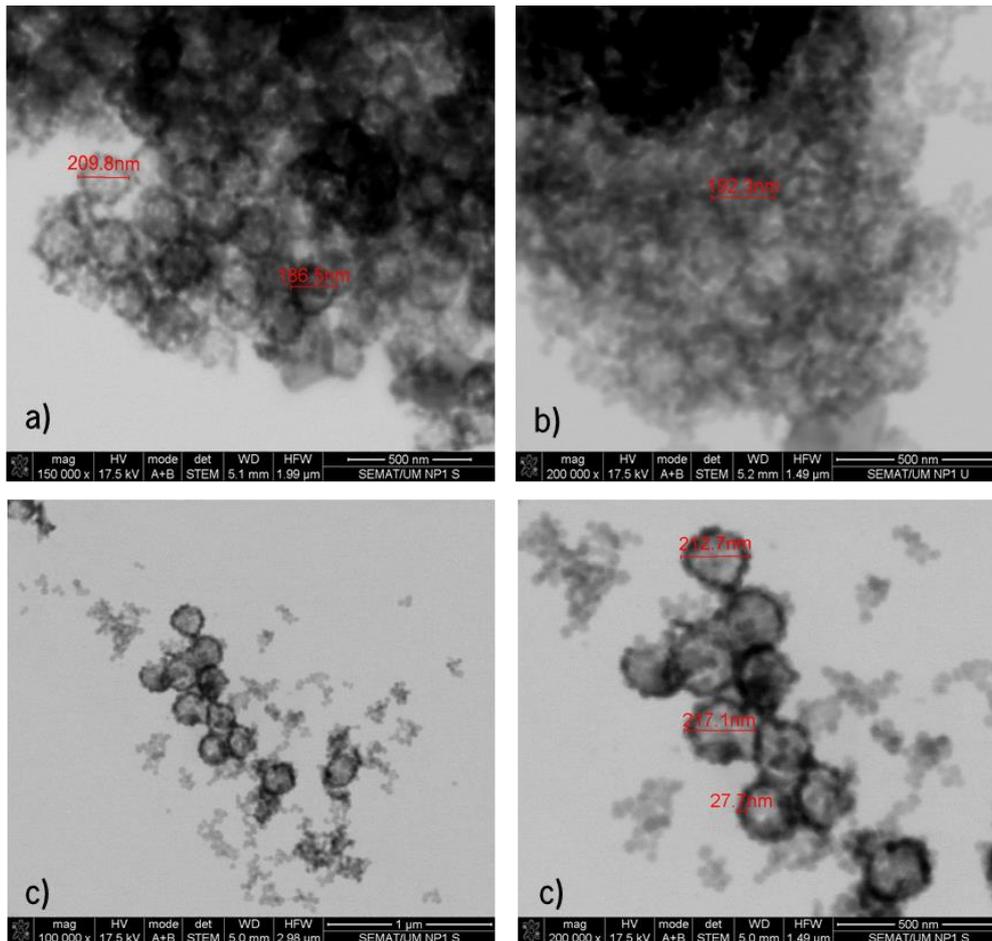


Figura 17. Imagens de STEM das NPs 1S (a) e das NPs 1U (b). As imagens c) apresentam detalhes das NPs 1S, nomeadamente a espessura da *shell* de sílica (27,7 nm).

Como é possível verificar na **Figura 17**, tanto as partículas que foram submetidas a ultra-sons como as que não foram, encontram-se bastante agregadas, e que existem algumas sílicas densas. É de acrescentar que as NPs 1U, apresentam-se partidas, demonstrando que a força mecânica do ultra-sons, assim como a temperatura, levaram à quebra das nanopartículas. A filtração também não foi muito eficaz, pois ainda é possível verificar algumas nanosílicas densas pequenas. No entanto, também é possível verificar que foram sintetizadas partículas ocas, com dimensões de aproximadamente 200 nm.

Realizaram-se também ensaios de EDS para confirmar a composição da amostra (**Figura 18**).

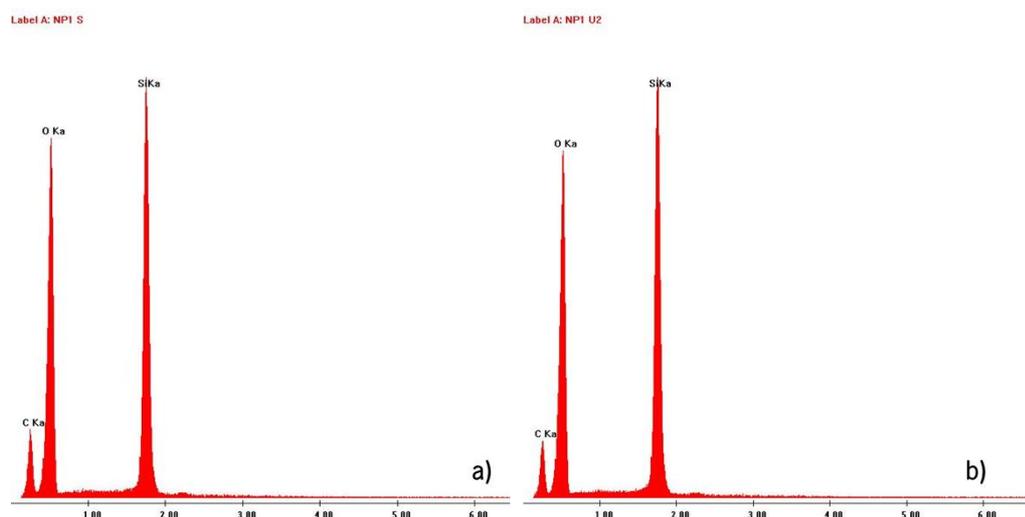


Figura 18. Espectro de EDS das NPs 1 S (a) e NPs 1 U (b).

Pelos espectros de EDS das NPs 1 (**Figura 18**), é possível observar dois picos principais, o do Si e o do O, confirmando que se trata de sílica (SiO_2) e que a calcinação foi bem-sucedida. Existe apenas um pequeno pico referente ao C, podendo indicar a presença de um pouco de poliestireno que não foi queimado, ou uma contaminação da fita de carbono (usada como suporte a amostra).

Já na “**Síntese 2**”, apenas se alterou a ordem da filtração, que passou a ser antes da calcinação. Isto foi realizado de modo a verificar se o passo da filtração seria mais eficiente sem uma calcinação posterior, visto que esta, devido às elevadas temperaturas, poderá levar a uma agregação das partículas. Sendo que estamos a falar de uma filtração que utiliza um filtro com poros de apenas 100 nm, partículas maiores poderão levar a uma saturação, impedindo uma filtração eficaz. Foram realizados também ensaios de STEM (**Figura 19**).

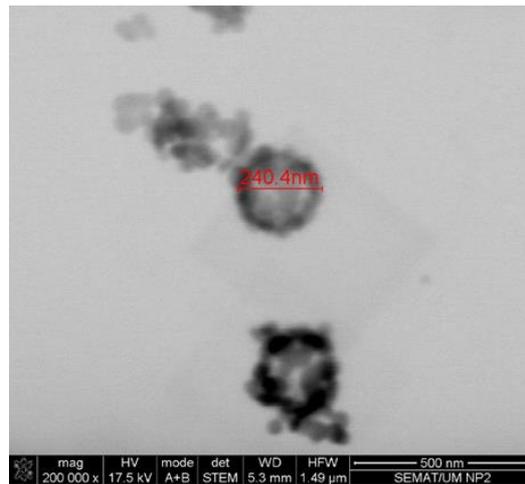


Figura 19. Imagem de STEM das NPs 2.

Na Figura 19 é possível verificar que, apesar de só se ter conseguido obter uma imagem com poucas nanosílicas ocas, continuam a ser visíveis sílicas densas, demonstrando que a troca da ordem no passo da filtração, não influencia a eliminação destas partículas.

Realizaram-se também ensaios de EDS para confirmar a composição da amostra (Figura 20).

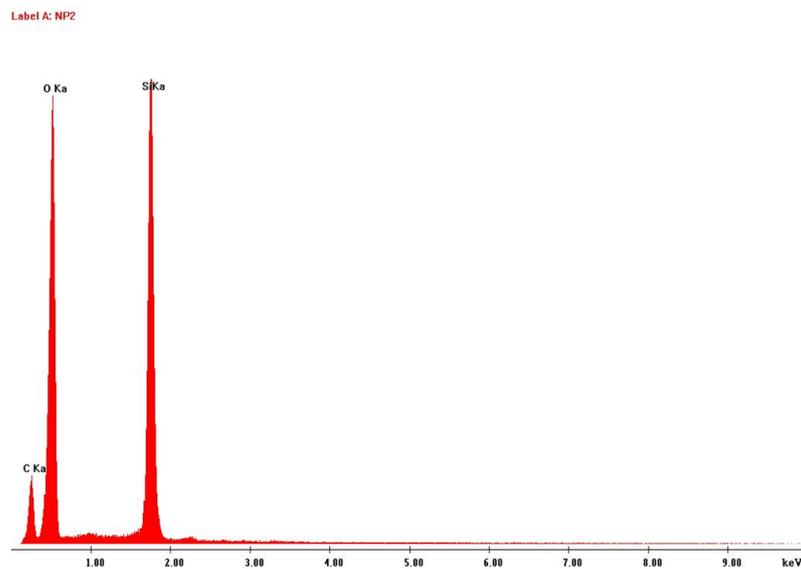


Figura 20. Espectro de EDS das NPs 2.

Na Figura 20 verificaram-se também dois picos principais, o do Si e o do O, confirmando que se trata de sílica (SiO_2) e que a calcinação foi bem-sucedida.

Na “Síntese 3”, foi tida em conta a influência do rácio do precursor (TEOS) e do co-solvente (EtOH). A quantidade de TEOS determina a espessura da *shell* das partículas, quanto menor a

quantidade utilizada, menos espessa é a *shell*. A quantidade de EtOH pode ser alterada de modo a controlar a velocidade da reação de hidrólise do TEOS. Mais etanol, leva a uma velocidade de reação mais lenta, e conseqüentemente à menor formação de agregados (de partículas densas) e a uma formação de partículas completamente ocas (Ernawati et al., 2016).

Tendo isto em consideração, na “**Síntese 3**” alterou-se o rácio de TEOS:EtOH de 50:50, para 25:75, de modo a obter sílicas com uma *shell* mais fina (e potencialmente de maior transmitância) e com menos formação de agregados. De modo a confirmar se isto se verificou, realizaram-se ensaios de STEM (**Figura 21**).

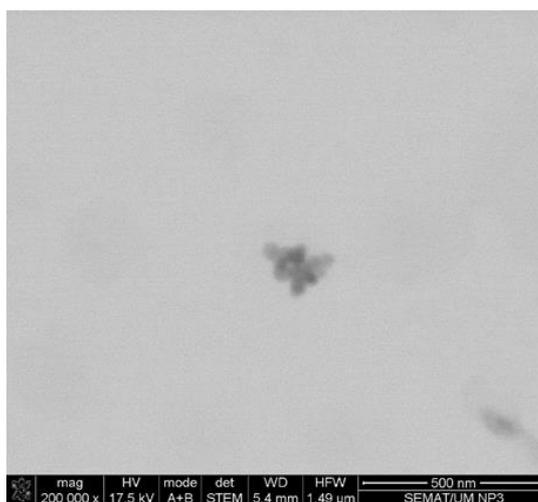


Figura 21. Imagem de STEM das NPs 3.

No ensaio de STEM (**Figura 21**) foi possível verificar que não se formaram nanosílicas ocas. Provavelmente, a quantidade de TEOS não foi suficiente para permitir a formação da *shell* de sílica na superfície do poliestireno. As partículas visíveis na **Figura 21** correspondem a nanopartículas densas com dimensão inferior a 100 nm (idênticas às NPs densas detetáveis nas sínteses anteriores).

Realizou-se também um ensaio de EDS (**Figura 22**) para confirmação da presença de sílica.

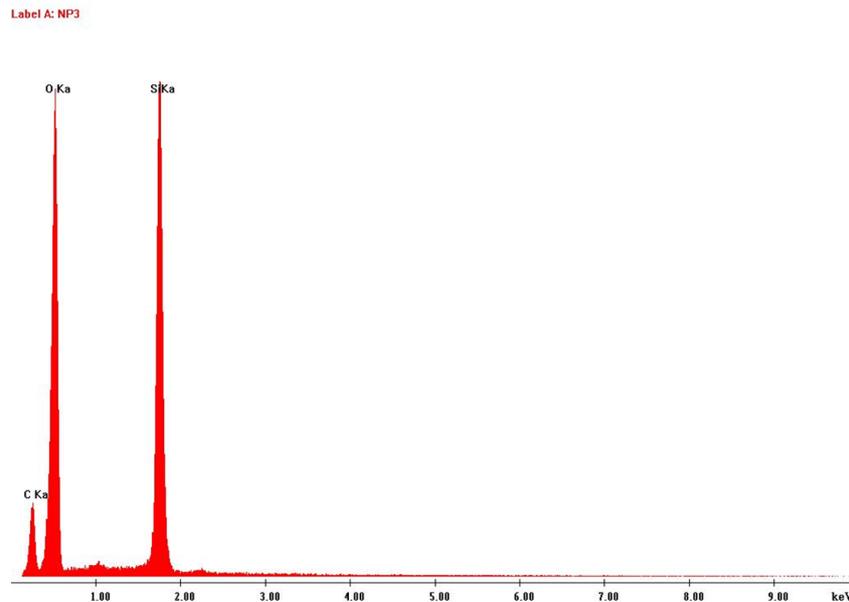


Figura 22. Espectro de EDS das NPs 3.

O espectro da **Figura 22** demonstra novamente o concluído nas duas sínteses anteriores.

Na “**Síntese 4**”, apenas se aumentou o tempo de reação, mas não foi possível verificar o efeito, pois não foi possível realizar nem a calcinação nem a caracterização das partículas sintetizadas.

Já na “**Síntese 5**” as condições reacionais são idênticas às da “**Síntese 1**”, exceto o facto de não se ter colocando as partículas no banho de ultra-sons, nem se ter realizado a filtração. As imagens de STEM recolhida encontra-se na **Figura 23**.

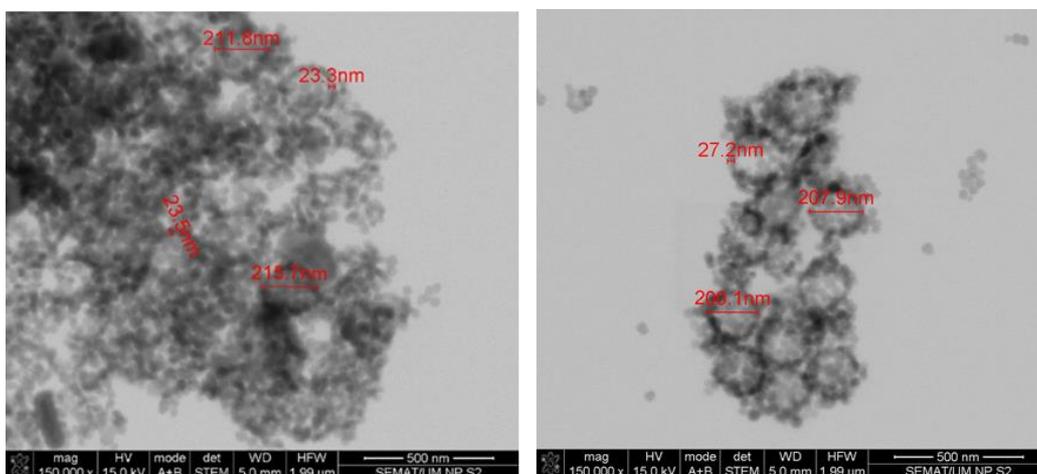


Figura 23. Imagens de STEM das NPs 5.

Através do resultado de STEM das NPs 5 (**Figura 23**) é possível verificar que se obteram algumas partículas ocas definidas, no entanto ainda se verifica alguma agregação destas, assim com a presença de algumas partículas densas, mais pequenas.

Na “**Síntese 6**” voltou a alterar-se novamente o rácio TEOS:EtOH, mas desta vez não se colocaram as partículas no ultra-sons. De igual forma, analisaram-se as nanosilicas resultantes por STEM (**Figura 24**).

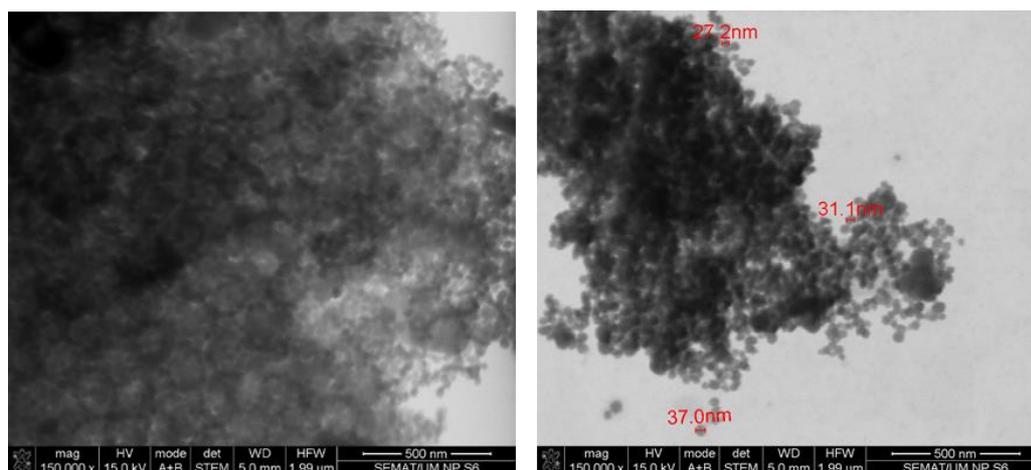


Figura 24. Imagens de STEM da NPs 6.

Novamente verificou-se, tal como na “**Síntese 3**”, que não se formaram partículas ocas bem definidas, apesar de se observarem inúmeras partículas densas (25-40 nm) (**Figura 24**). Sendo assim, confirma-se que o rácio de 25:75 (TEOS:EtOH) não é o mais adequado, pois não se formam partículas ocas, quer as partículas tenham sido submetidas ao ultra-sons ou não.

De modo a verificar qual a influência da centrifugação na agregação das partículas, realizou-se a “**Síntese 7**”. Nesta via reacional, não se efetuou a centrifugação, filtraram-se as partículas e lavaram-se após a filtração. Como para todas as sínteses anteriores, realizou-se um ensaio de STEM (**Figura 25**).

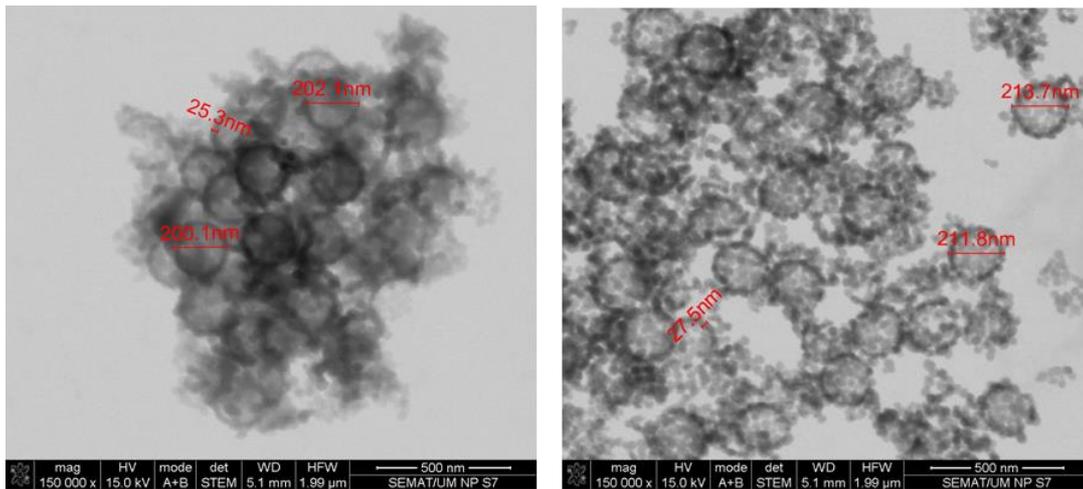


Figura 25. Imagem de STEM das NPs 7.

Tal como é possível verificar na **Figura 25**, as partículas sintetizadas são ocas e estão pouco agregadas. Estes resultados permitem inferir que a centrifugação é um fator que leva à agregação das nanosilicas, pois quando este passo foi retirado foi possível obter os melhores resultados. As partículas apresentam dimensões na casa dos 200 nm, com uma *shell* entre 20-30 nm de espessura. De modo a confirmar estas características, realizou-se também um ensaio de SEM, de modo a verificar a morfologia da superfície das NPs (**Figura 26**)

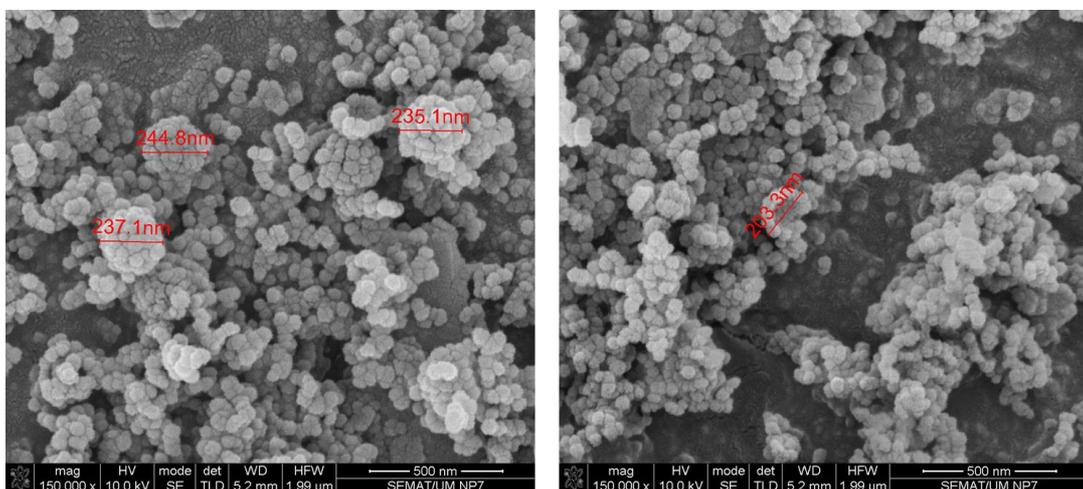


Figura 26. Imagem de SEM das NPs 7.

Os resultados de SEM demonstraram que as partículas são esféricas e que tem as dimensões aproximadamente iguais às observadas pela análise de STEM. É possível verificar que a *shell* é formada por silicas densas agregadas umas às outras. Na imagem da direita, é possível ver uma das nanosilicas partida (“semi-esfera”), confirmando que estas são ocas. Conclui-se

assim, que com esta via reacional é possível sintetizar nanopartículas ocas de sílica com uma dimensão de aproximadamente 200 nm, como descrito na literatura (Tao Gao, Linn Ingunn C. Sandberg, Bjørn Petter Jelle, 2012).

Visto que as NPs 7 foram aquelas que demonstraram ter as melhores características, e tendo em conta a influência da estrutura cristalográfica dos materiais nas propriedades óticas dos guias de onda, procedeu-se à análise das NPs 7 (ocas e com núcleo de PS) e das próprias esferas de PS. Os difratogramas das amostras encontram-se representados na **Figura 27**, mostrando picos de difração com ângulo de Bragg de aproximadamente $2\theta = 20,5^\circ$, $22,7^\circ$ e $18,6^\circ$, respetivamente.

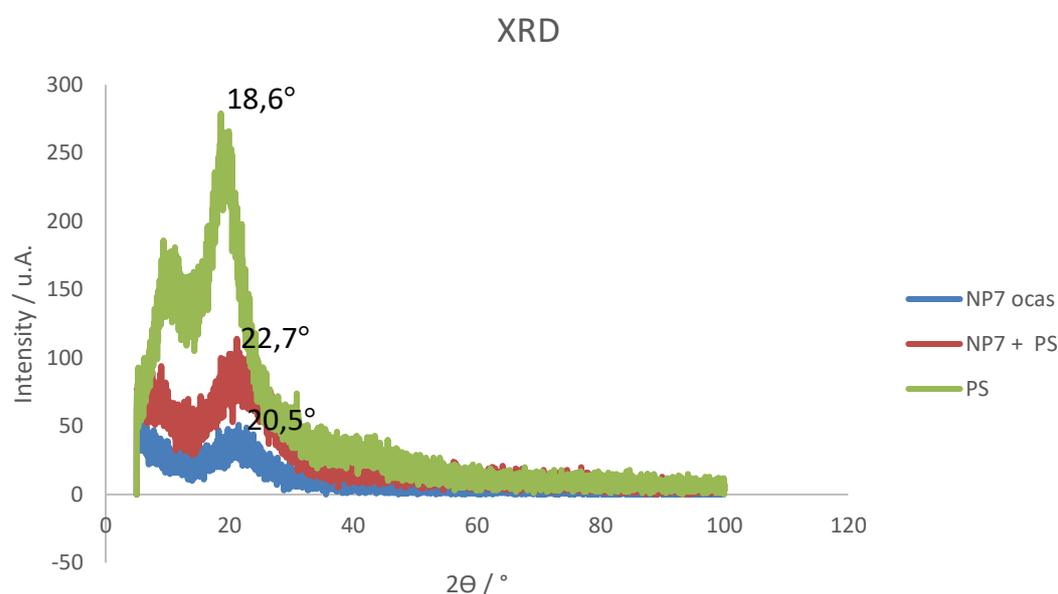


Figura 27. Espectro de XRD das NPs 7 ocas, das NPs7+PS e do PS.

A banda do PS, está localizada, aproximadamente a $2\theta = 18,6$, demonstrando um carácter semi-cristalino do polímero. A amostra de sílica pura (NPs 7 ocas) tem uma banda aproximadamente a $2\theta = 20,5$, e mais alargada, o que sugere um carácter amorfo da amostra. A mistura de PS+SiO₂ apresenta uma estrutura igualmente amorfa, caracterizada pela diminuição da intensidade e o alargamento gradual do pico de difração da solução de PS na presença de sílica. Por outro lado, verifica-se um ligeiro deslocamento do pico característico do PS para valores superiores de 2θ . De facto, o pico alargado observado no intervalo entre 20° e 25° para a amostra de PS + SiO₂ pode ser atribuído à natureza amorfa da sílica.

Realizou-se também ensaios de FTIR de amostras de sílica oca, de modo a confirmar a composição das amostras e a eventual presença de PS residual (**Figura 28**).

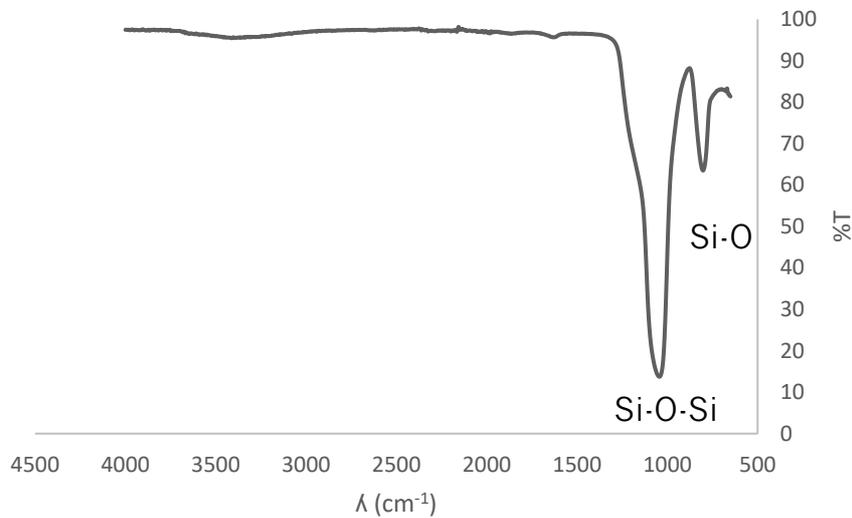


Figura 28. Espectro de FTIR da sílica oca.

Verificou-se no espectro de FTIR a existência de duas bandas a cerca de 1080 e 800 cm^{-1} , referentes às ligações de Si-O-Si de estiramento assimétrico e de torção, respetivamente. É possível confirmar a composição da amostra (SiO_2).

De modo a tentar evitar a calcinação no processo de síntese, visto que esta é efetuada em condições extremas (a uma temperatura muito elevada, 550 $^{\circ}\text{C}$), procurou-se identificar na literatura uma outra via de síntese que não incluísse esta etapa. Assim, para retirar o poliestireno, a síntese foi realizada a 70 $^{\circ}\text{C}$ (ao contrário das sínteses anteriores, realizadas a temperatura ambiente). O tempo de reação foi também reduzido para 5 horas. Estas condições foram adaptadas do trabalho de H.Zou et al. (Zou, Wu, Ran, & Shen, 2008). Também se realizou um ensaio de STEM e SEM (**Figura 29**).

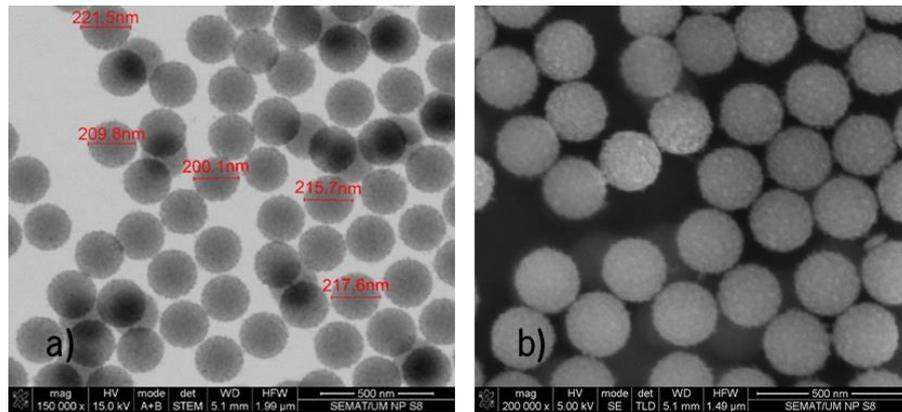


Figura 29. Imagem de a) STEM e b) SEM das NPs 8.

Tal como é possível verificar na **Figura 29**, não se conseguiu obter sílicas ocas, sendo que na imagem é possível ver PS recoberto com uma camada de nanopartículas de sílica. Isto demonstra que as condições reacionais, o tempo de reação e/ou temperatura não são adequadas para que ocorra a dissolução completa do núcleo de PS, pelo que este método não é o mais apropriado para a síntese de nanoesferas ocas de sílica.

De modo a confirmar se realmente a amostra sintetizada apenas continha poliestireno, realizou-se um ensaio de EDS (**Figura 30**).

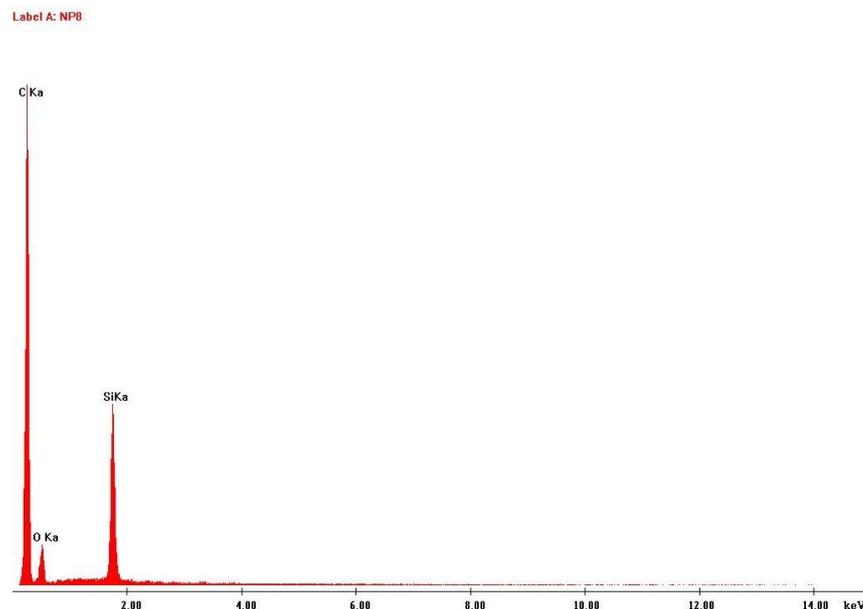


Figura 30. Espectro de EDS das NPs 8.

No espectro de EDS (**Figura 30**), é possível ver que um dos elementos é o mais abundante, o carbono, confirmando que a amostra é maioritariamente constituída por PS, e que a quantidade de SiO₂ é residual (pico de menor intensidade), sugerindo a formação de uma *shell* de sílica muito fina na superfície do *template* de PS, não dissolvido.

8.2 Caracterização das nanosílicas funcionalizadas

A funcionalização das nanopartículas ocas de sílica foi feita tendo como base a “**Síntese 5**” (segundos melhores resultados). Não se seguiu a “**Síntese 7**” (cujos resultados foram os melhores), devido à indisponibilidade do equipamento para a filtração das nanopartículas.

Para verificar as dimensões das partículas sintetizadas, assim como a distribuição do tamanho das mesmas (índice de polidispersão), realizaram-se ensaios de DLS. Analisaram-se as NPs A, B, C, D, E, F, G, nanosílicas funcionalizadas com 1, 2 e 3 % de EuCl₃·6H₂O; 1, 2 e 3 % de EuF₃ e 3% YbF₃; 0,5 % NdF₃, respetivamente. Os resultados destes ensaios estão apresentados na (**Tabela 3**).

Tabela 3. Tamanho médio e índice de polidispersão das NPs A, B, C, D, E, F, G (obtidos por DLS).

| NPs | A | B | C | D | E | F | G |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tamanho médio de partícula (nm) | 410,2 | 1086 | 2363 | 319,3 | 308,2 | 245,7 | 255,6 |
| Índice de polidispersão | 0,513 | 0,537 | 0,273 | 0,464 | 0,405 | 0,363 | 0,381 |

É possível verificar que as NPs funcionalizadas com EuCl₃·6H₂O, principalmente para 2 e 3% de EuCl₃·6H₂O, apresentam dimensões muito superiores ao esperado (aproximadamente 200 nm). Os índices de polidispersão são também elevados (>0,5), demonstrando pouca homogeneidade na distribuição do tamanho de partícula.

Os cloretos de lantanídeos, em meio básico (como é no caso da síntese utilizada), formam hidróxidos insolúveis (Moran, Hale, & Halas, 2001). Este facto pode explicar o porquê de se terem formado partículas muito grandes (agregados). Posto isto, usaram-se então os fluoretos de lantanídeos, mais adequados a condições de síntese em meio básico.

Realizaram-se ensaios de EDS das NPs F e G, de modo a confirmar a composição das amostras (**Figura 31**).

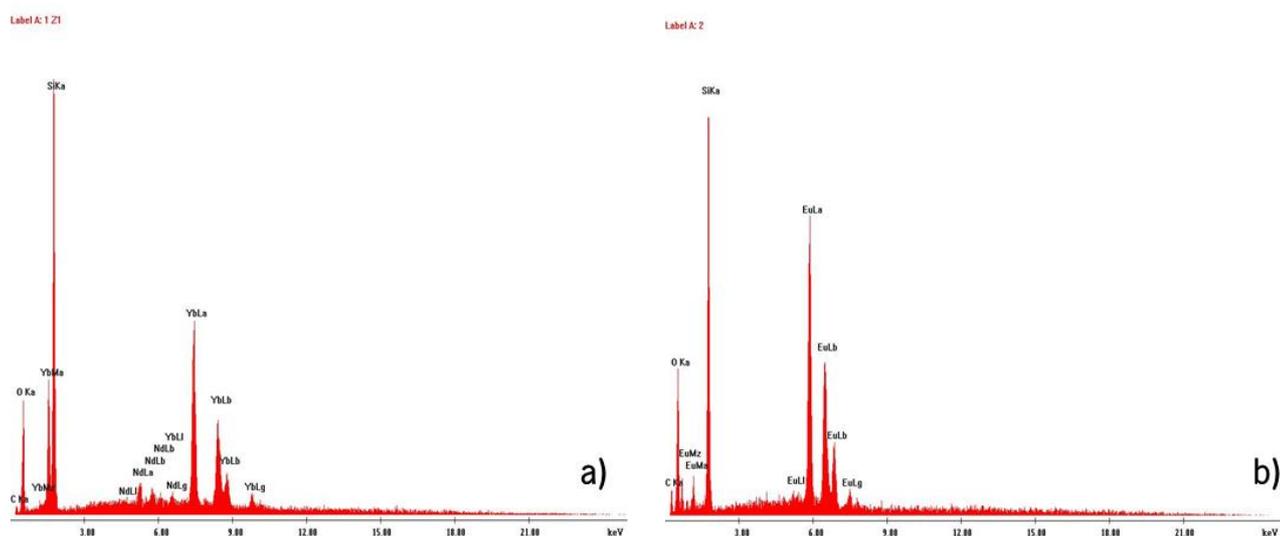


Figura 31. Espectros de EDS das NPs G (a) e das NPs F (b).

Através do espectro da NPs G (Figura 31 a)), é possível observar que a amostra contém sílica (pico Si e pico O), como seria de esperar, assim como Yb e Nd, sendo que o pico do Yb é mais intenso do que o de Nd. Visto que as sílicas foram funcionalizadas com 3% de Yb^{3+} e 0,5% de Nd^{3+} , os resultados estão de acordo com esta evidência.

Já no espectro das NPs F, é possível ver também o pico do Si e do O, mas também do Eu, encontrando-se de acordo com o esperado para esta síntese. Realizaram-se também ensaios de STEM das NPs F e G, de modo a verificar se era possível ver uma diferença morfológica na *shell* devido à funcionalização com os lantanídeos (Figura 32).

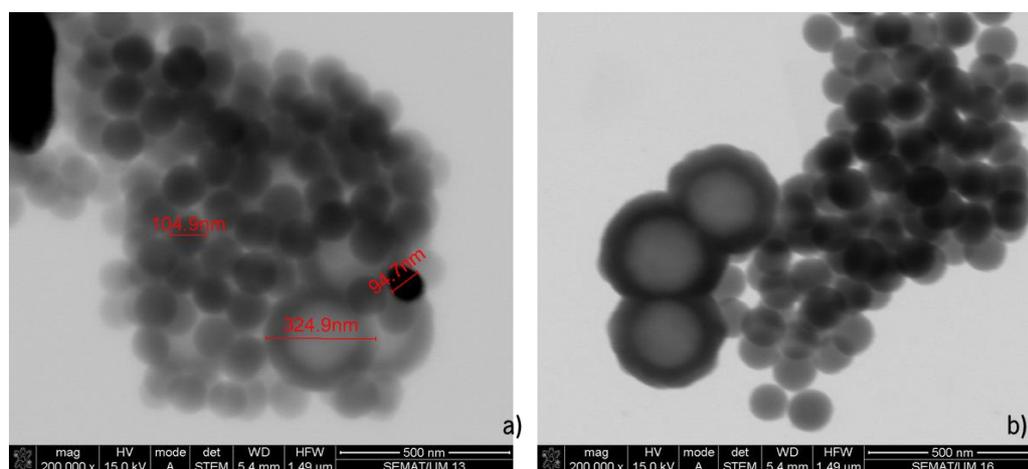


Figura 32. Imagens de STEM das NPs G (a) e das NPs F (b).

Apesar dos resultados (**Figura 32**) não serem muito claros, é possível verificar que nos dois casos, as partículas são maiores do que as nanosílicas sem funcionalização, sendo que a *shell* parece mais espessa. Isto sugere que a adição dos lantanídeos durante a síntese das NPs de SiO₂ poderá eventualmente ter favorecido a ancoragem dos íons lantanídeos na *shell* de sílica, uma vez que nenhuma outra condição reacional foi alterada. A solubilidade dos fluoretos tornou possível a dopagem da matriz de sílica em meio básico, permitindo uma boa dispersão dos íons de terras-raras em toda a coroa de SiO₂ (Réfega, 2010).

Para averiguar a presença de Eu³⁺ nas partículas de sílica, realizaram-se ensaios de espectroscopia de fluorescência do európio e da sílica funcionalizada com európio. Os espectros obtidos, encontram-se na **Figura 33** e **Figura 34**, respectivamente.

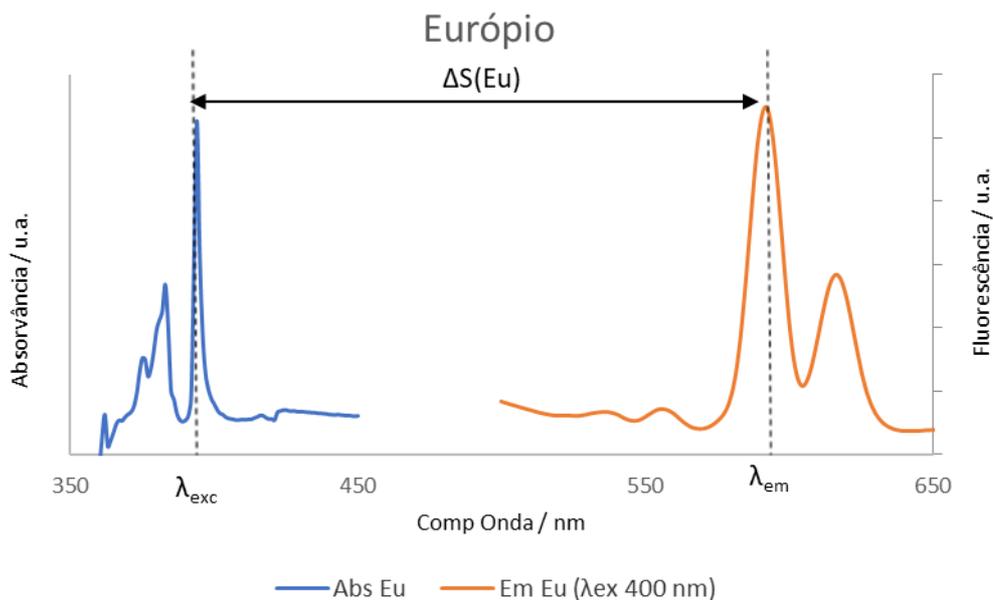


Figura 33. Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do lantanídeo Eu³⁺. Em que $\Delta S(Eu)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo. Adaptado de (Barros, 2017).

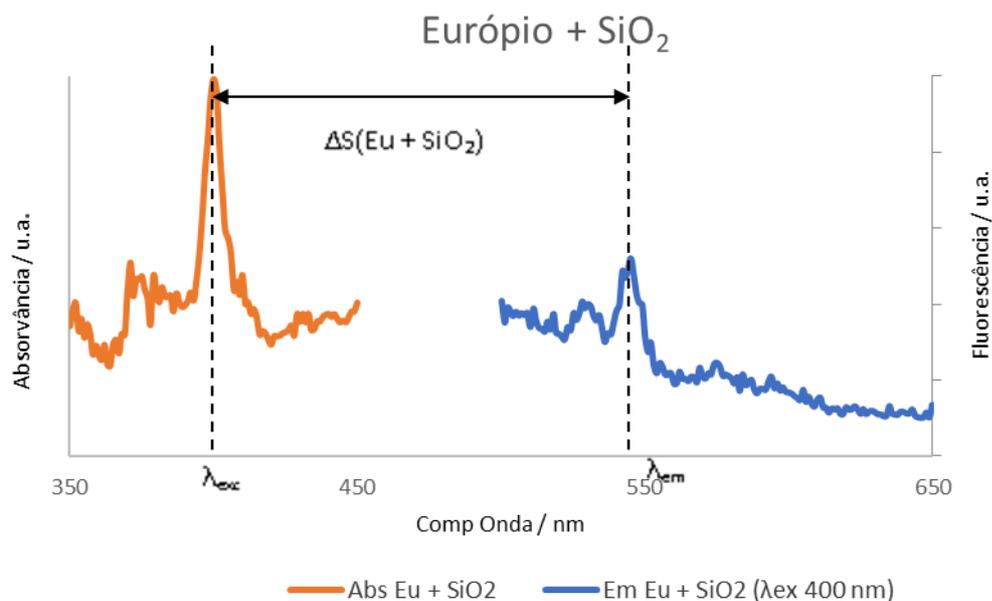


Figura 34. Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do complexo $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$. Em que $\Delta s(\text{Eu}/\text{SiO}_2)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo.

O intervalo energético correspondente ao desvio de Stokes, Δs , é apresentado na **Equação 10**. Como foi demonstrado graficamente, este representa o intervalo entre o pico de absorção e o de emissão máximo de cada composto em estudo. Os cálculos que deduzem o valor energético a partir do comprimento de onda encontram-se no **Anexo III**. Os valores calculados estão apresentados na **Tabela 4**.

$$\Delta s = E_{\text{excitação}} - E_{\text{emissão}} \quad (10)$$

Tabela 4. Valores energéticos correspondentes a cada comprimento de onda máximo, absorção e emissão respetivamente, bem como respetivo cálculo do desvio de Stokes em valores energéticos para o Eu^{3+} e as NP de sílica funcionalizadas com Eu^{3+} .

| Amostra | $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm) | $E_{\text{excitação}}$ (eV) | $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) | $E_{\text{emissão}}$ (eV) | Δs (eV) |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------|
| Eu^{3+} | 394 | 3,15 | 592 | 2,09 | 1,06 |
| $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ | 400 | 3,10 | 545 | 2,28 | 0,82 |

Através da análise dos desvios de Stokes calculados (**Tabela 4**), verifica-se que o mais elevado ocorre no caso do caso do Eu^{3+} em solução, prevendo-se uma menor conversão energética dos fótons nos sistemas que apliquem nanocompósitos de $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$. Apesar de não ser o resultado esperado, uma vez que se previa um aumento do desvio de Stokes para o nanocompósito, o valor

pode explicar o baixo desempenho dos protótipos LSCs construídos com filmes de PVA e nanosílicas ocas funcionalizadas com európio, como será discutido na secção “10. Avaliação do desempenho energético dos protótipos de LSC’s”.

Também se testou a influência da concentração de sílica na medição do comprimento de onda de emissão do complexo $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$, como é possível verificar na **Figura 35**.

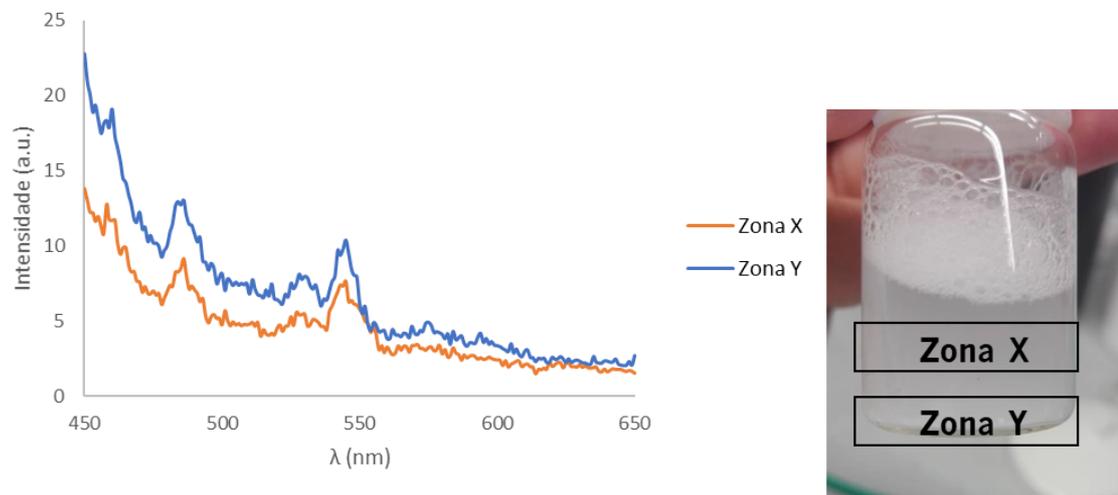


Figura 35. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ para duas concentrações diferentes de sílica (de zonas diferentes do frasco de amostra, uma zona mais homogênea, zona X, e uma zona com partículas/agregados, zona Y).

Na **Figura 35** é possível verificar que o pico para o espectro de emissão da zona Y, zona do frasco de amostra com maior quantidade de partículas de sílica suspensas, é mais intenso do que o pico referente à zona mais homogênea, e conseqüentemente com menos sílica funcionalizada. Isto poderá ser uma evidência da presença de Eu^{3+} na superfície das sílicas ocas, e não em solução. Por outro lado, confirma-se que o λ_{em} é independente da concentração de nanocompósito na formulação, o que sugere que as transições eletrônicas entre os níveis energéticos do luminóforo também não são influenciadas por este parâmetro. Apesar disso, a presença de uma maior quantidade de nanopartículas dopadas com Eu^{3+} , deverá resultar em densidades de corrente mais elevadas, caso não se verifiquem fenômenos de recombinação eletrônica ou efeitos que inibam a dispersão da radiação solar no interior no guia de onda. Esta análise será mais detalhada nas secções seguintes com base nos resultados obtidos para os diferentes protótipos.

9. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS FUNCIONAIS

Todos os filmes poliméricos produzidos, com sílicas funcionalizadas (com $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e Eu^{3+}) e não funcionalizadas foram caracterizados. Avaliou-se não só a transmitância e a refletância, como também o desempenho térmico dos revestimentos.

9.1 Avaliação da transmitância e da refletância dos revestimentos produzidos

O resultado da deposição dos filmes poliméricos das nanopartículas de sílica funcionalizadas estão representadas nas *Figura 36*, *Figura 37* e *Figura 38*.

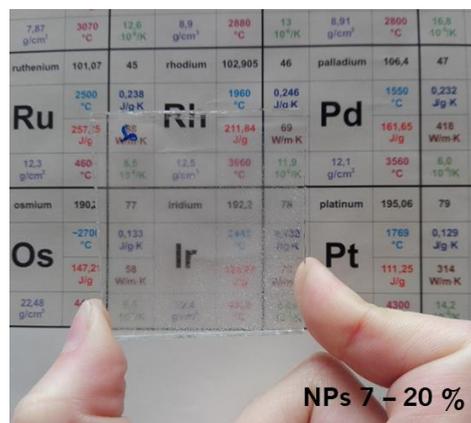


Figura 36. Imagem de vidro revestido com um filme polimérico com incorporação 20 wt % de NPs 7.



Figura 37. Imagem dos vidros revestidos com filmes poliméricos com incorporação de 20 wt % de NPs F e G.

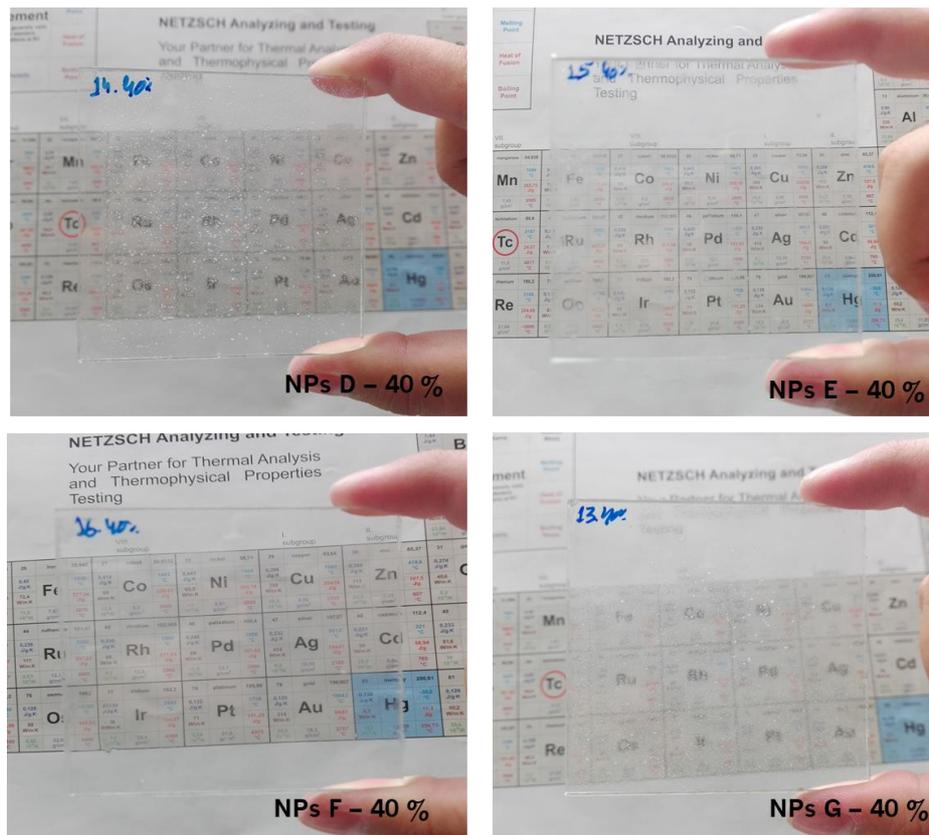


Figura 38. Imagem dos vidros revestidos com filmes poliméricos com incorporação 40 wt % de NPs D, E, F e G.

Na *Figura 36*, *Figura 37* e *Figura 38* é possível verificar que os vidros com os revestimentos aplicados por *doctor-blade* apresentam uma textura um pouco irregular, com as partículas visíveis, eventualmente em resultado da agregação das nanosílicas. Apesar do aspeto visual, mediu-se a transmitância dos filmes, de modo a verificar se esta era significativamente diferente do vidro sem revestimento.

A transmitância dos filmes (depositados no vidro) com as nanosílicas ocas incorporadas (NPs 7) foi avaliada por UV-Vis NIR. O espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem qualquer tipo de revestimento, e com um revestimento de 20 wt % NPs 7+ PVA, é apresentado na *Figura 39*.

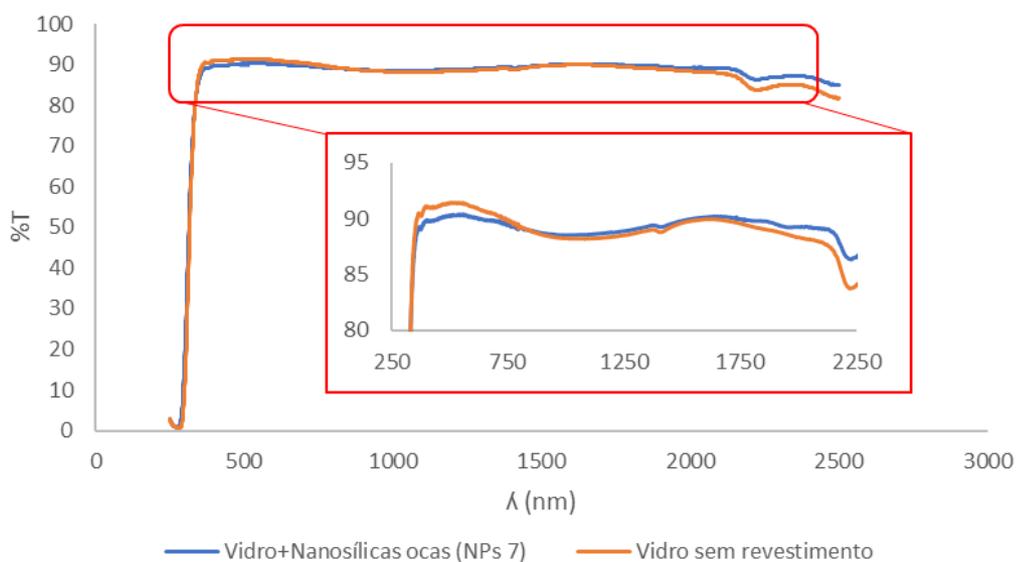


Figura 39. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro com o filme polimérico com 20 wt % de NPs 7 (não funcionalizadas).

Através do espectro da **Figura 39**, é possível verificar que a deposição do filme polimérico com as nanopartículas incorporadas não alterou consideravelmente a transmitância do vidro, cumprindo assim o objetivo proposto (revestimento funcional com elevada transmitância).

Avaliou-se também a transmitância dos filmes de PVA com 20 wt % de nanopartículas ocas de sílica funcionalizadas com 1 %, 2 % e 3 % de Eu^{3+} (NPs D, E e F, respectivamente), como é possível verificar na **Figura 40**.

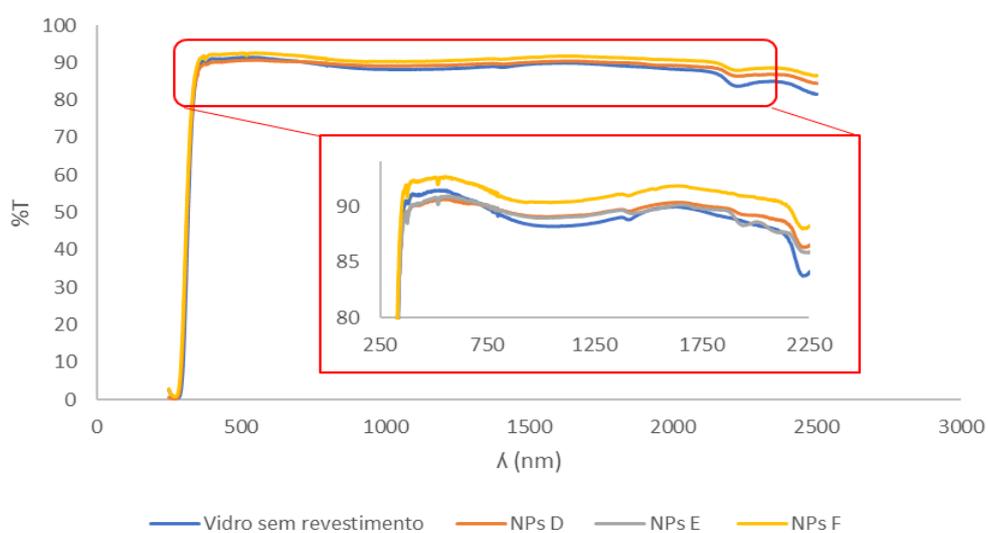


Figura 40. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e dos vidros revestidos com filmes poliméricos com incorporação de 20 wt % de NPs D, E e F.

Novamente na **Figura 40**, é possível verificar que a deposição dos filmes poliméricos com nanosílicas, desta funcionalizadas com o Eu^{3+} , praticamente não alterou a transmitância do vidro. Também é possível verificar que a concentração de Eu^{3+} , em nada afeta a transmitância do vidro.

Para os revestimentos poliméricos de PVA com 20 wt % de SiO_2 funcionalizada com $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (3:0,5 %), as NPs G, também se avaliou a transmitância por UV-Vis NIR, como é possível ver na **Figura 41**.

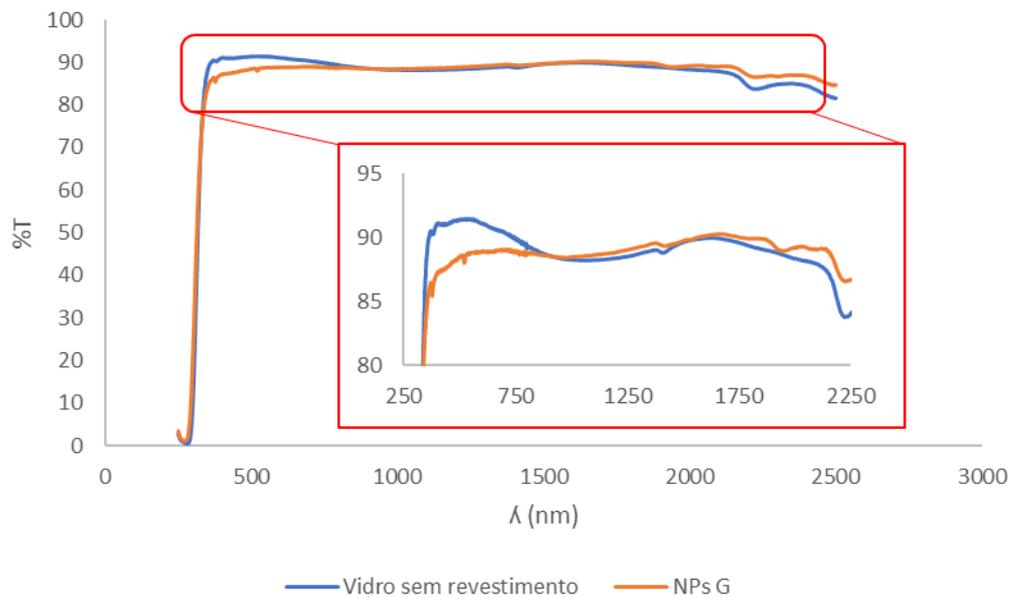


Figura 41. Espectro de transmitância. UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs G.

Neste caso, verificou-se que a incorporação de nanosílicas funcionalizadas com o par $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ nos filmes poliméricos, e a posterior deposição no substrato, diminui apenas ligeiramente a transmitância do vidro na região do visível (250-800 nm). Ou seja, a funcionalização das sílicas com os lantanídeos, quer seja o Eu^{3+} ou o par $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, a sua incorporação em filmes de PVA até uma concentração de 20 wt %, e a posterior deposição em vidro, não altera muito significativamente, a transmitância dos vidros.

Também se estudou a influência da concentração das nanosílicas na transmitância dos filmes produzidos (utilizando uma concentração superior de nanopartículas). Para isto, realizaram-se ensaios de UV-Vis NIR dos filmes de PVA com 40 wt % de nanopartículas de sílicas, ou seja, o

dobro da concentração estudada anteriormente (20 wt %). O espectro de transmitância dos filmes com 40 wt % de NPs de sílica + európio (D, E e F) incorporadas está apresentado na **Figura 42**.

O espectro de transmitância de UV-Vis NIR dos revestimentos poliméricos de PVA dopados com 40 wt % de sílicas funcionalizadas com o par de lantanídeos $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (NPs G) está representado na **Figura 43**.

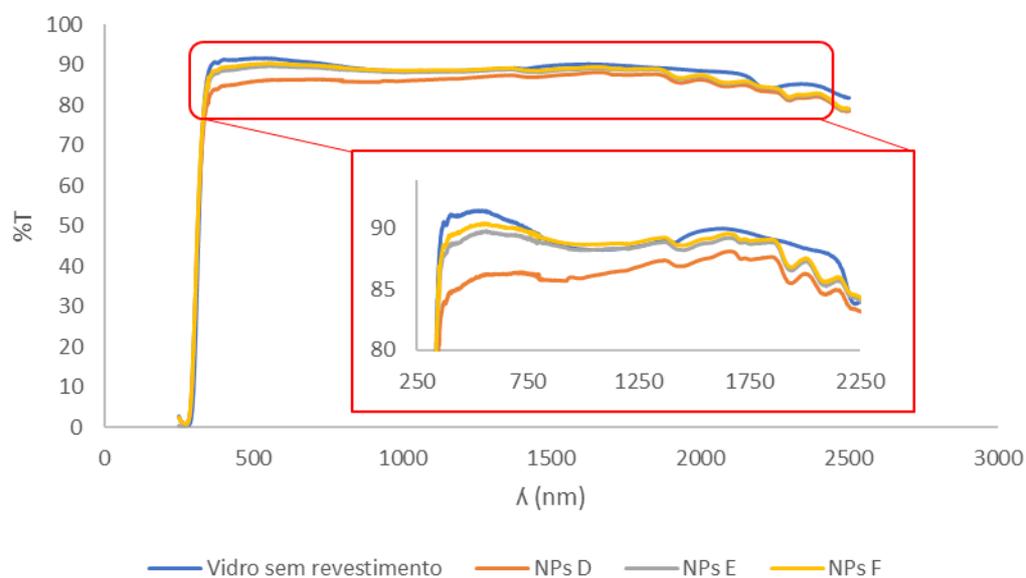


Figura 42. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % de NPs D, E e F.

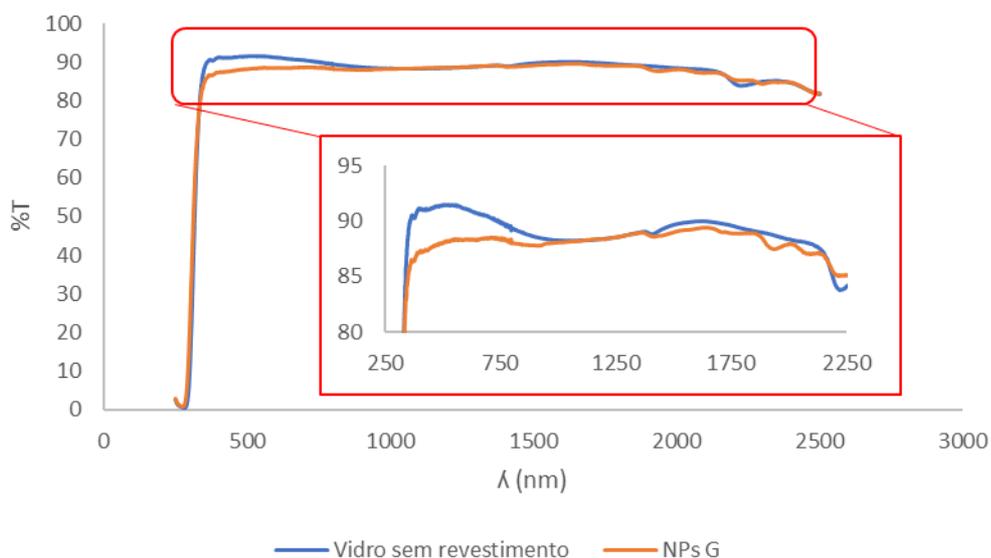


Figura 43. Espectro de transmitância UV-Vis NIR do vidro sem revestimento e do vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % de NPs G.

Os espectros da **Figura 42** e **Figura 43** demonstram que os vidros revestidos com um filme polimérico com uma concentração de nanosílicas de 40 wt %, também não vêm a sua transmitância a ser alterada de forma muito significativa, apesar das diferenças se observarem sobretudo na região espectral do visível, por sinal o ponto crítico mais crítico para aplicações arquitetônicas em que se pretende manter um elevado nível de transmitância (nesta região do espectro da luz solar). Também não se verificaram grandes diferenças em relação à concentração de lantanídeos, e ao uso de lantanídeos diferentes, apesar dos melhores resultados terem sido obtidos para a amostra que contém maior wt % de Eu^{3+} .

Através da técnica de espectroscopia de UV-Vis NIR obtiveram-se também os espectros de refletância dos filmes de PVA com 20 wt % das NPs D, E, F e G incorporadas (**Figura 44**).

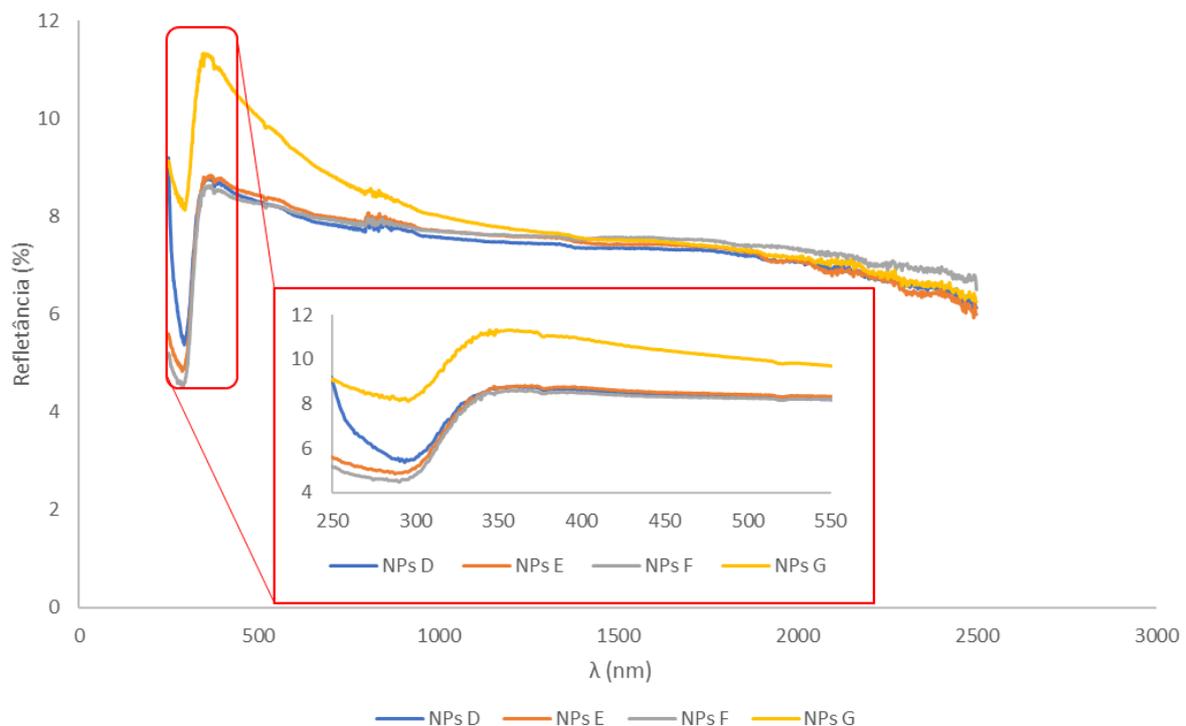


Figura 44. Espectro de refletância UV-Vis NIR dos filmes com incorporação de 20 wt % de NPs D, E, F e G.

É possível verificar que, de todos os filmes, o que apresenta uma percentagem de refletância menor e transmitância superior é o filme com as NPs F incorporadas, isto é, com nanosílicas funcionalizadas com 3 % de Eu^{3+} . Esta observação permite concluir que o filme com esta composição é o que retém menos radiação no seu interior, sugerindo um desempenho inferior como guia de onda. Por outro lado, o filme polimérico aditivado com NPs funcionalizadas com o par de lantanídeos $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ limita a transmissão da luz solar (menor transmitância no visível), embora sem comprometer a visão através do vidro, mas apresenta uma refletância entre 10 e 12

% na região do visível. Esta fração da radiação, sendo refletida para fora do sistema LSC, não contribui para a conversão de energia nas células fotovoltaicas acopladas na periferia dos protótipos LSC-PV, como se pode constatar pela eficiência moderada apresentada na secção 10. **Avaliação do desempenho energético dos protótipos de LSC's**".

9.2 Avaliação do desempenho térmico dos revestimentos

Avaliou-se também o desempenho térmico dos revestimentos funcionais produzidos, através de uma caixa de desempenho térmico desenvolvida no CeNTI. Monitorizou-se a temperatura registada pelo termopar Tcentro (ponto central da caixa térmica) para os vidros revestidos com os filmes poliméricos dopados com as NPs D, E, F e G (1, 2 e 3 % de Eu^{3+} e 0,5% Nd^{3+} :3% Yb^{3+} , respetivamente). Para cada revestimento, testaram-se duas amostras diferentes (identificadas como 1 e 2) do mesmo filme. Registou-se também a temperatura do Tcentro para um vidro sem qualquer tipo de revestimento (controlo). Apenas são apresentadas as temperaturas registadas pelo Tcentro, em quatro tempos diferentes (1000, 2000, 3000 e 4000 s), pois as diferenças de temperatura registadas para os termopares Tdentro (dentro da caixa) e Tfora (fora da caixa) não são significativas. O registo, ao longo do tempo, da temperatura dos três termopares encontra-se no **Anexo I – Desempenho térmico dos revestimentos**. O registo da temperatura, do termopar T93, em relação ao tempo, para as amostras mencionadas, está representado no gráfico da **Figura 45**.

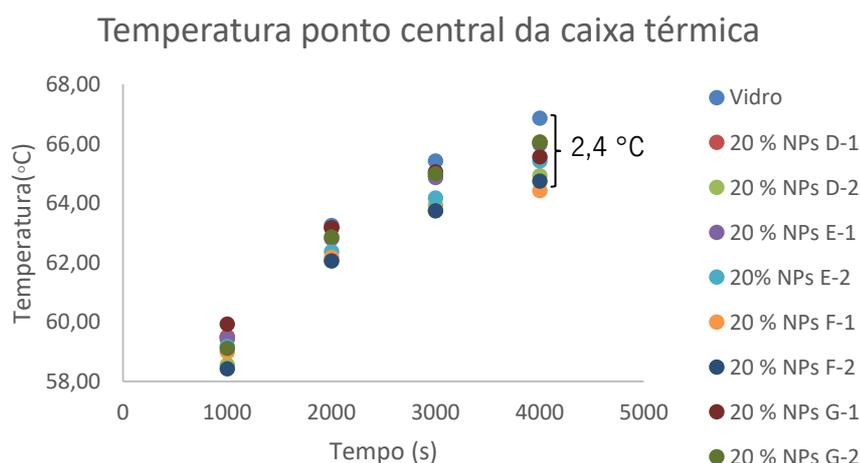


Figura 45. Temperatura registada pelo termopar Tcentro em função do tempo, para o vidro sem revestimento e para vidros revestidos com filmes dopados com 20 wt % de NPs D, E e G (duas amostras de cada).

Pelo gráfico da **Figura 45** é possível verificar que ao longo do tempo, a diferença de temperatura registada entre o vidro sem revestimento e os vidros revestidos aumenta. Quando há uma estabilização da temperatura medida (4000 s), a diferença térmica entre o controlo e o filme com o melhor resultado (NPs F-1) é de cerca de 2,4 °C.

Já entre os diferentes lantanídeos, e diferentes concentrações, não se notam alterações significativas. É possível verificar que as nanosilicas funcionalizadas apresentam um efeito de barreira térmica.

Também se realizaram ensaios na caixa térmica dos vidros revestidos com 40 wt % das NPs D, E, F e G, de modo a verificar a influência da concentração das nanopartículas no desempenho térmico dos revestimentos produzidos. O registo, ao longo do tempo, da temperatura dos três termopares encontra-se no **Anexo I** – Desempenho térmico dos revestimentos. O registo da temperatura do termopar Tcentro em função do tempo para os revestimentos referidos está representado na **Figura 46**. De referir que para este ensaio, apenas se utilizou uma amostra para cada filme, pois, no ensaio com filmes de 20 wt % de sílica, verificou-se que os resultados para as duas amostras (1 e 2) de cada filme, eram semelhantes, demonstrando a representatividade do procedimento.

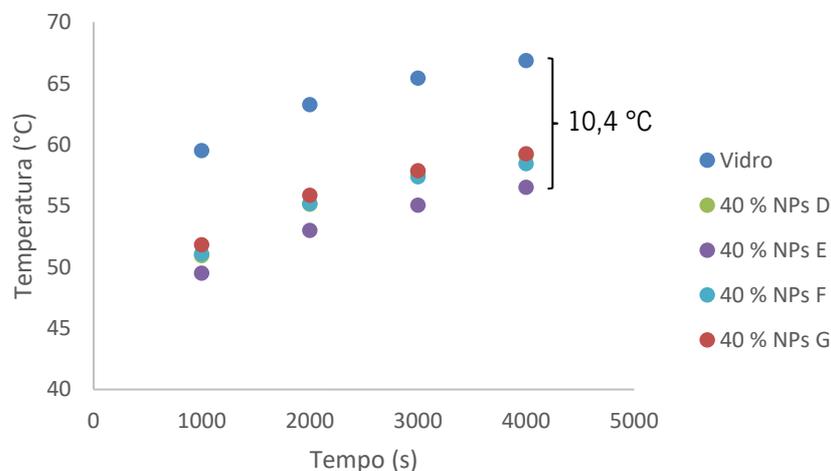


Figura 46. Temperatura registada pelo termopar Tcentro em função do tempo, para o vidro sem revestimento e para vidros revestidos com filmes dopados com 40 wt % de NPs D, E, F e G.

Através dos resultados do gráfico da **Figura 46** é possível verificar que, comparativamente com os revestimentos dopados apenas com 20 wt % de NPs, há uma diferença maior entre a temperatura registada para os vidros com os diferentes revestimentos e o vidro sem qualquer tipo

de revestimento. O melhor resultado para 20 wt % e 40 wt % de sílica, assim como para o vidro sem revestimento, estão apresentados na *Figura 47*.

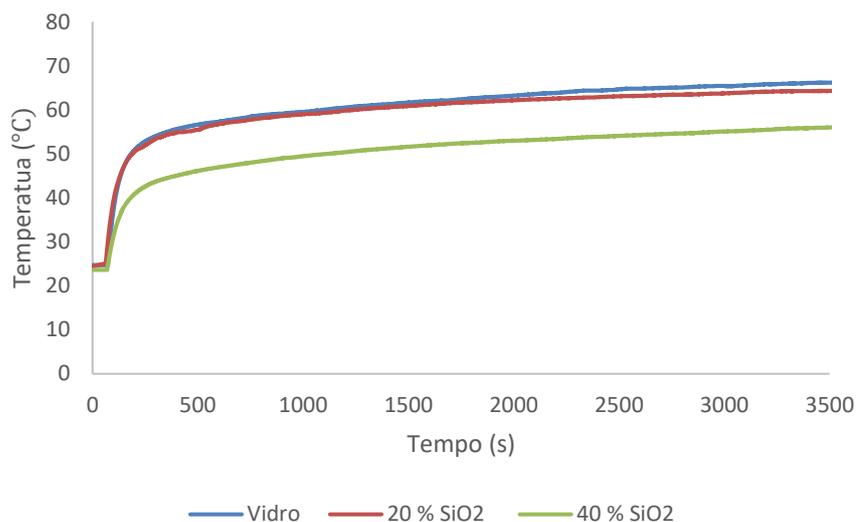


Figura 47. Temperatura registada pelo termopar T_{centro} em função do tempo, para o vidro sem revestimento e para vidros revestidos com filmes com 20 wt % e 40 wt % de sílica.

Como é apenas a concentração de sílica, e não a de lantanídeos, que influencia o desempenho térmico dos revestimentos, verificou-se qual as diferenças de temperatura obtidas para as duas concentrações de sílica testadas. É possível verificar que os resultados para 40 wt % de SiO_2 são os melhores, sendo que houve uma descida de temperatura (em relação a vidro sem revestimento) de cerca de 10 °C para o melhor resultado, sendo que para os revestimentos com 20 wt % de sílica na matriz polimérica, essa descida é apenas ligeiramente superior a 2°C. Este é um resultado bastante interessante, tendo em conta a possibilidade de aplicação de revestimentos de elevada transmitância, neste acaso todas as formulações apresentam valores superiores a 85 %, e com boas propriedades de barreira térmica em vidraças de edifícios. A incorporação de 40 wt % de nanosílicas ocas na matriz polimérica do revestimento, permite assim obter a funcionalidade pretendida, ou seja, o abaixamento da temperatura do interior do edifício em cerca de 10 °C, sem comprometer a funcionalidade estética, nem a transmissão da radiação visível, pelo menos de uma forma significativa, para o interior do edifício.

Estes resultados sugerem assim, que o mecanismo principal responsável pela diminuição da transferência de calor através do vidro/revestimento seja a condução térmica na matriz polimérica aditivada com as nanosílicas ocas (contendo ar no seu interior). Apesar de não ter sido possível, no âmbito desta dissertação, medir a condutividade térmica efetiva dos revestimentos de

PVA com diferentes concentrações de nanoesferas ocas de sílica, vários estudos reportam a influência desta propriedade no comportamento térmico destes materiais, assim como o efeito de parâmetros como o tamanho da nanopartícula, a espessura da shell, a concentração e a dispersão (“empacotamento”) das nanopartículas na matriz polimérica (Vahtrus et al., 2017) (Liao, Wu, Liu, & Chen, 2011). De facto, alguns estudos demonstraram que a condutividade térmica de esferas ocas de sílica é da ordem de $0,02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Liao et al., 2011), muito próxima da do ar ($0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Lemmon & Jacobsen, 2004), o que poderá explicar o efeito significativo da presença nas nanosílicas ocas nos revestimentos de barreira térmica e o abaixamento térmico observado.

De modo a avaliar o comportamento térmico do PVA com 20 wt % e sem as nanosílicas funcionalizadas (NPs D, E, F e G) realizaram-se ensaios de TGA (Figura 48).

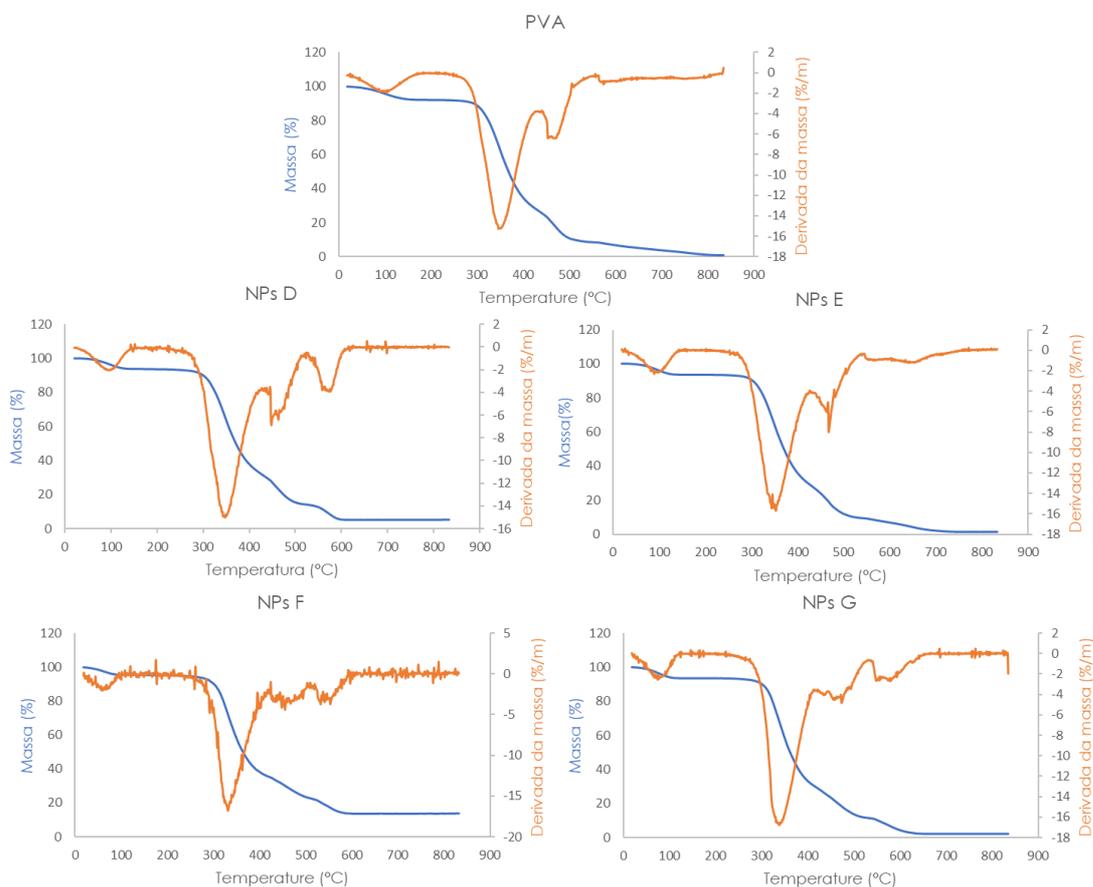


Figura 48. Espectros de TGA dos filmes de PVA e de PVA dopado com as NPs D, E, F e G.

A curva referente ao PVA puro apresenta duas fases de degradação, sendo que se denota uma pequena perda até aos $100 \text{ }^\circ\text{C}$, e depois uma degradação acentuada a partir dos $350 \text{ }^\circ\text{C}$. A primeira perda deverá ser resultado da evaporação da água presente na amostra, que ocorre por

volta dos 80 °C. A esta temperatura, as cadeias poliméricas rearranjam-se e o polímero torna-se mais cristalino e, conseqüentemente menos transparente. Poderá ainda existir a possibilidade da degradação por via da volatilização de pequenas moléculas e/ou monómeros (Guirguis & Moselhey, 2012).

Como é possível ver na **Figura 48** todos os espectros são bastante semelhantes, sendo que se pode concluir que o comportamento térmico dos filmes poliméricos não se altera significativamente com a incorporação de sílicas funcionalizadas. É de referir que não foram realizados ensaios de TGA para filmes com 40 wt % de nanosílicas por indisponibilidade do equipamento.

10. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ENERGÉTICO DOS PROTÓTIPOS LSC'S

A eficiência dos LSC's contruídos foi avaliada recorrendo a um simulador solar. Construíram-se cinco LSC's diferentes, com vidros revestidos com filmes de PVA com 20 wt % de sílica oca não funcionalizada (NPs 7), funcionalizada com 1, 2 e 3 % de Eu (NPs D, E e F) e funcionalizada com 0,5 % Nd³⁺:3% Yb³⁺ (NPs G). Para cada LSC, foram realizadas 3 réplicas e foram calculados alguns parâmetros, nomeadamente o Voc (potencial de circuito aberto), o Jsc (densidade de corrente de curto-circuito) e o FF (fator de preenchimento da célula). Tendo em conta estes parâmetros e através da **Equação 5**, calculou-se a eficiência de conversão energética (η_{PCE}). Os melhores valores das réplicas para cada LSC estão representados na **Tabela 5**. *Parâmetros calculados para os LSC's contruídos utilizando os filmes de PVA com 20 wt % das NPs 7, D, E, F e G*. Os valores calculados para todas as réplicas, assim como os gráficos da densidade de corrente em função do potencial, estão no **Anexo II**.

$$\eta_{PCE} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_s \cdot A_{in}} = \frac{(P_{out})_{LSC-PV}}{P_{in}} \quad (5)$$

Tabela 5. Parâmetros calculados para os LSC's contruídos utilizando os filmes de PVA com 20 wt % das NPs 7, D, E, F e G.

| Amostra | Voc (V) | Jsc (mA.cm ²) | FF | η_{PCE} (%) |
|---------|---------|---------------------------|-------|------------------|
| NPs 7 | 0,560 | 3,86 | 0,663 | 1,44 |
| NPs D | 0,524 | 2,01 | 0,636 | 0,67 |
| NPs E | 0,535 | 2,47 | 0,646 | 0,86 |
| NPs F | 0,504 | 1,37 | 0,602 | 0,41 |
| NPs G | 0,563 | 3,88 | 0,656 | 1,43 |

Através dos resultados da **Tabela 5** podemos verificar os LSC's com uma eficiência de conversão energética melhor são aqueles que foram construídos recorrendo à dopagem com as NPs 7 e G. Seria de esperar, que os LSC's que contivessem lantanídeos apresentassem resultados de eficiência melhores do que os que contivessem nanosílicas não funcionalizadas, no entanto tal não aconteceu.

Para os LSC's com Eu^{3+} , é possível apurar que os valores da eficiência não são muito elevados, e que para a percentagem mais elevada de Eu^{3+} (3 %), registou-se o valor mais baixo. Este resultado é o oposto do esperado, mas poderá ser explicado pelos resultados da **Figura 44**, onde está representado o espectro de refletância dos filmes com 20 wt % de nanosílicas, em que o filme com as NPs F (3 % de Eu^{3+}) apresenta a menor refletância. Adicionalmente, este é o filme mais transmissível à radiação (**Figura 40**), pelo que a quantidade de fótons retidos no interior do revestimento deverá ser menor. Isto teoricamente levará a um menor número de reflexões internas, fazendo com que a energia luminosa recebida não seja transferida na sua totalidade para as células PV, e que, conseqüentemente, menos energia elétrica seja gerada. Também é possível que a funcionalização com o európio altere o índice de refração das sílicas, afetando a conversão energética. Tal observação carece, contudo, de verificação experimental, uma vez que não foi possível determinar os índices de refração das diferentes formulações no âmbito do presente trabalho.

Os valores obtidos para o LSC's com o par $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ estão de acordo com o esperado.

Em relação ao FF, é de esperar que este seja o mais próximo possível de 1. A nível gráfico, o FF ideal deverá ser como o apresentado na **Figura 5**. Globalmente, os valores obtidos para os diferentes protótipos não diferem muito entre si, e são próximos do valor esperado pelo fabricante das células solares de silício monocristalino, $\text{FF}=0,70$.

Os resultados obtidos para a densidade de corrente em função do potencial para o vidro sem revestimento, revestido com PVA e PVA com sílica coloidal (Barros, 2017), e revestido com os filmes poliméricos com 20 wt % de nanosílicas ocas não funcionalizadas (NPs 7) e funcionalizadas com 1, 2 e 3 % de Eu^{3+} (NPs D, E e F) e com o par 0,5 % Nd^{3+} :3 % Yb^{3+} (NPs G) estão representado na **Figura 49**.

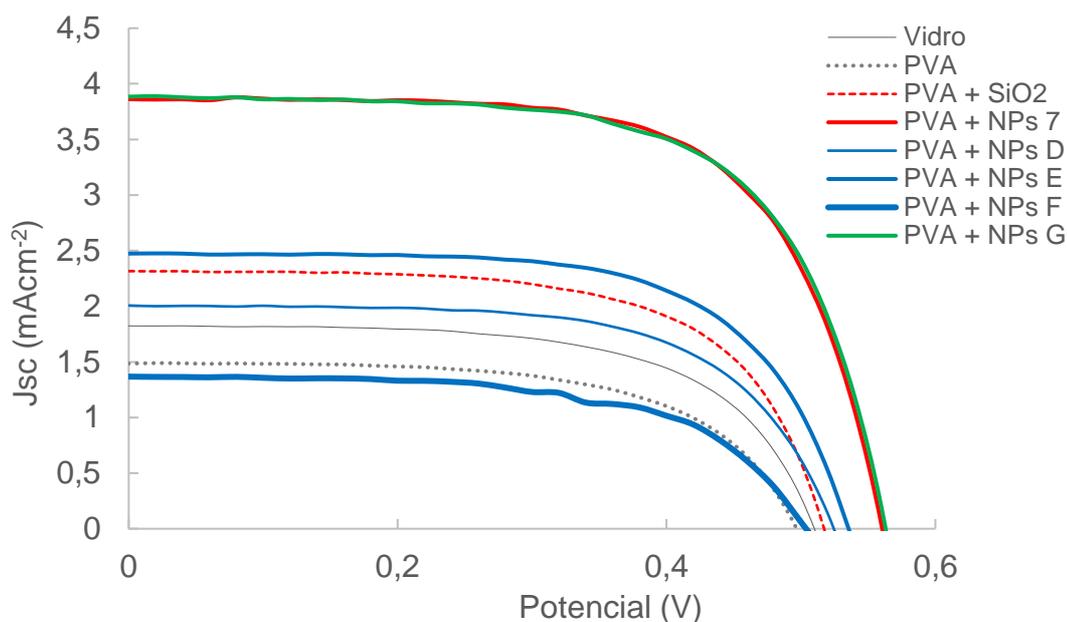


Figura 49. Representação gráfica da densidade de corrente em função do potencial para os LSCs com vidro sem revestimento, vidro revestido com PVA e com PVA mais sílica coloidal, e vidros com filmes com 20 wt % das NPs 7, D, E, F, G e H.

Da observação da **Figura 49** é possível observar que a aplicação de um revestimento de PVA limita a transmissão da radiação incidente na superfície do LSC até às células solares de silício, observando-se um decréscimo da densidade de corrente em comparação com o resultado obtido com o vidro não revestido. De uma forma geral, a incorporação das nanopartículas de sílica, funcionalizadas ou não, na matriz de PVA resulta num aumento da densidade de corrente, sugerindo um maior número de reflexões internas no guia de onda, e, conseqüentemente, menores perdas energéticas e uma maior eficiência de conversão da radiação solar em energia elétrica.

Também é possível verificar que os valores de densidade de corrente, são mais elevados para a sílica oca (NPs 7) do que para a sílica densa, provando que o facto das partículas serem ocas, tenderá a aumentar o número de reflexões internas, assim como a dispersão e a transmissão da radiação, de acordo com o que foi apresentado na **secção 2.3.3**.

PARTE IV – CONCLUSÕES

11. CONCLUSÕES

Este trabalho consiste no desenvolvimento de materiais funcionais para aplicações em janelas inteligentes, focando-se no desenvolvimento de revestimentos poliméricos de elevada transmitância, em substratos de vidro, com diferentes funcionalidades, nomeadamente barreira térmica e concentração/conversão energética. O princípio de funcionamento destes revestimentos é, assim, baseado nos LSC's.

De modo a cumprir o objetivo, foram sintetizadas nanopartículas ocas de sílica. Esta síntese foi otimizada, através dos mais variados parâmetros, tendo como fundamento, uma síntese base. Verificou-se que de todas as sínteses realizadas a “Síntese 7”, na qual o passo da centrifugação foi substituído por uma filtração e posterior lavagem, resultou na formação de nanosilicas com as melhores propriedades. As nanosilicas obtidas com esta síntese demonstraram ser as menos agregadas, tendo-se alcançado nanopartículas ocas com um diâmetro de cerca de 200 nm e uma *shell* com espessura de 25-30 nm. A funcionalização das nanosilicas com Eu^{3+} e com o par $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, também foi um passo bem sucedido, pois verificou-se um espessamento da *shell* de sílica, sugerindo a ancoragem dos lantanídeos na superfície das nanopartículas. Também foi possível confirmar a composição química esperada das sílicas funcionalizadas e não funcionalizadas.

Realizou-se também a caracterização dos filmes poliméricos de PVA com as nanopartículas de sílica incorporadas. Verificou-se que foram produzidos revestimentos com elevada transmitância (idêntica à do vidro sem qualquer tipo de revestimento). Apurou-se também que esta transmitância é praticamente independente da concentração de sílica (dentro da gama de concentrações testada) e da natureza e dose dos lantanídeos estudados. Avaliou-se também o desempenho térmico dos revestimentos produzidos e verificou-se que estes têm um ótimo efeito de barreira térmica, sendo que se obtiveram diferenças de temperatura entre o vidro não revestido e revestido de cerca de 10 °C. Foi para as concentrações de 40 wt % de sílica que se obtiveram os melhores resultados.

Avaliou-se também a eficiência de conversão energética dos LSC's construídos, tendo-se obtido valores satisfatórios e de acordo com a literatura. Verificou-se que os protótipos mais eficientes, foram aqueles que continham nanopartículas não funcionalizadas e funcionalizadas com o par de lantanídeos, tendo-se obtido valores de eficiência de 1,44 % e 1,43 %, respetivamente.

É possível dizer que se produziram LSC's com revestimentos transparentes, que além de terem a capacidade de converter energia solar em energia elétrica, têm um excelente efeito de barreira térmica, tornando-os excelentes soluções para a utilização em elementos arquitetônicos, nomeadamente janelas inteligentes que poderão ser utilizadas na construção de nZEB.

11.1 Proposta de trabalho futuro

Apesar deste trabalho, de uma forma geral, ter sido bem-sucedido, seria interessante explorar algumas hipóteses num futuro próximo.

Seria relevante testar mais concentrações de lantanídeos utilizados na dopagem das nanopartículas ocas de sílica, de modo a verificar se existiria uma melhoria na eficiência da conversão energética dos LSC's construídos. Também seria importante realizar ensaios de microscopia eletrônica de fluorescência dos filmes poliméricos com as nanosílicas funcionalizadas incorporadas, de modo a poder fazer um mapeamento dos lantanídeos, e confirmar a sua ancoragem na superfície das nanopartículas. De um modo geral, o estudo e a otimização da ligação dos lantanídeos à sílica, seria algo pertinente de se fazer. Também seria relevante testar outras partículas luminescentes, nomeadamente *quantum dots*.

Outra análise importante, seria a medição dos índices de refração dos filmes produzidos, de modo a relacionar esta propriedade com a eficiência da conversão energética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGC Interpane. (2018). AGC Interpane. Consultado em 28/10/2018, <https://www.interpane.com/en/products/solar-control.html>
- Baker, M. J., Gazi, E., Shanks, J. H., Gardner, P., & Clarke, N. W. (2008). FTIR-based spectroscopic analysis in the identification of clinically aggressive prostate cancer, (November), 1859–1866.
- Bao, Y., Shi, C., Wang, T., Li, X., & Ma, J. (2016). Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 227, 121–136.
- Barros, A. (2017). *Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas*. Universidade do Minho.
- Bhattacharjee, S. (2016). Review article DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351.
- Binnemans, K. (2009). Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, 109, 4283–4374.
- Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1–45.
- Boselli, L. (2010). Non-invasive spectroscopy study of 19th century artist's materials, (5), 182.
- Browning, N. D., Buban, J. P., Chi, M., Gipson, B., Herrera, M., Masiel, D. J., ... Stahlberg, H. (2012). *The Application of Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) to the Study of Nanoscale Systems*.
- Burger, N., Laachachi, A., Ferriol, M., Lutz, M., Toniazzo, V., & Ruch, D. (2016). Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory. *Progress in Polymer Science*, 61, 1–28.
- Carter, M., & Shieh, J. (2015). *Guide to Research Techniques in Neuroscience* (Second edi).
- Chang, H., Xie, J., Zhao, B., Liu, B., Xu, S., Ren, N., ... Huang, W. (2014). Rare Earth Ion-Doped Upconversion Nanocrystals: Synthesis and Surface Modification. *Nanomaterials*, 5(1), 1–25.
- Chang, Y. W., & Kim, S. W. (2013). UV curable transparent urethane-acrylate/clay nanocomposite coating materials with thermal barrier property. *Surface and Coatings Technology*, 232, 182–187.
- Chen, D., Wang, Y., & Hong, M. (2012). Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application. *Nano Energy*, 1(1), 73–90.
- Coats, A., & Redfern, J. (1963). *Thermogravimetric Analysis. Analyst*.
- Comite, A., Cozza, E. S., Di Tanna, G., Mandolino, C., Milella, F., & Vicini, S. (2015). Thermal barrier coatings based on alumina microparticles. *Progress in Organic Coatings*, 78, 124–132.
- Corrado, C., Leow, S. W., Osborn, M., Chan, E., Balaban, B., & Carter, S. A. (2013). Optimization of gain and energy conversion efficiency using front-facing photovoltaic cell luminescent solar concentrator design. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 111, 74–81.
- Correia, S. F. H., De Zea Bermudez, V., Ribeiro, S. J. L., André, P. S., Ferreira, R. A. S., & Carlos, L. D. (2014). Luminescent solar concentrators: Challenges for lanthanide-based organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5580–5596.
- Deng, Z., Zhen, Z., Hu, X., Wu, S., Xu, Z., & Chu, P. K. (2011). Hollow chitosan-silica nanospheres as pH-sensitive targeted delivery carriers in breast cancer therapy. *Biomaterials*, 32(21), 4976–4986.
- Eldin, A. H. (2007). A Review on Photovoltaic Solar Energy Technology and its Efficiency, (Dezembro).
- Energy. (2018). Questions & Answers on Energy Performance in Buildings Directive. Consultado em 24/09/2018, https://ec.europa.eu/info/news/questions-answers-energy-performance-buildings-directive-2018-apr-17_en
- Ernawati, L., Ogi, T., Balgis, R., Okuyama, K., Stucki, M., Hess, S. C., & Stark, W. J. (2016). Hollow Silica as an Optically Transparent and Thermally Insulating Polymer Additive. *Langmuir*, 32(1), 338–345.
- Euroglas GmbH. (2018). Euroglas. Consultado em 28/10/2018, <https://www.euroglas.com/en/our-products/coated-glass.html>
- Flachglas Wernberg. (2018). Flachglas Wernberg. Consultado em 28/10/2018,

- <https://www.flachglas.de/en/products/facade-glass/thermal-insulation-glass/>
- Fuji, M., Takai, C., Watanabe, H., & Fujimoto, K. (2015). Improved transparent thermal insulation using nano-spaces. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 857–860.
- Gao, T., Sandberg, L., Jelle, B., & Gustavsen, A. (2012). *Fueling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage*. (A. Mendez-Vilas, Ed.), Brown Walker Press (Vol. 1).
- Goetzberger, A., & Greubel, W. (1977). Applied Physics Solar Energy Conversion with Fluorescent Collectors. *Applied Physics*, 14, 123–139.
- Guirguis, O. W., & Moselhey, M. T. H. (2012). Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural Science*, 04(01), 57–67.
- Hernandez-Noyola, H., Potterveld, D., Holt, R., & Darling, S. (2012). Optimizing luminescent solar concentrator design. *Energy & Environmental Science*, 5(2). d
- Hughes, M. D., Borca-Tasciuc, D. A., & Kaminski, D. A. (2017). Highly efficient luminescent solar concentrators employing commercially available luminescent phosphors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 171 (Julho), 293–301.
- Internacional, G. (2016). Conhecimento básico sobre o recurso solar. Consultado em 24/09/2018, http://recursosolar.geodesign.com.br/Pages/Sol_Rad_Basic_RS.html
- Kaniyoor, A., Mckenna, B., Comby, S., & Evans, R. C. (2016). Design and Response of High-Efficiency, Planar, Doped Luminescent Solar Concentrators Using Organic-Inorganic Di-Ureasil Waveguides. *Advanced Optical Materials*, 4(3), 444–456.
- Kohl, R., & Mittal, K. (2015). *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Vol.1* (Second edi).
- Lee, S. W., Lim, C. H., & Salleh, E. @ I. Bin. (2016). Reflective thermal insulation systems in building: A review on radiant barrier and reflective insulation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 643–661.
- Lemmon, E. W., & Jacobsen, R. T. (2004). Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon, and air. *International Journal of Thermophysics*, 25(1), 21–69.
- Li, X., Zhang, F., & Zhao, D. (2013). Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges. *Nano Today*, 8(6), 643–676.
- Liao, Y., Wu, X., Liu, H., & Chen, Y. (2011). Thermal conductivity of powder silica hollow spheres. *Thermochimica Acta*, 526(1–2), 178–184.
- Lim, H. S., Yoo, Y. C., Kwoon, S., & Young, S. (2017). Method for manufacturing hollow silica particles, hollow silica particles, and composition and thermal insulation sheet comprising same.
- Mebert, A. M., Baglolle, C. J., Desimone, M. F., & Maysinger, D. (2017). Nanoengineered silica: Properties, applications and toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 109, 753–770.
- Meinardi, F., Bruni, F., & Brovelli, S. (2017). Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics. *Nature Reviews Materials*, 2, 1–9.
- Moran, C. E., Hale, G. D., & Halas, N. J. (2001). Synthesis and characterization of lanthanide-doped silica microspheres. *Langmuir*, 17(26), 8376–8379.
- Muller, E. I., Abad, F., Dallarosa, J., A, S. C. S., Frederico, A., Ritter, A., & Rs, C. (2010). *Quim. Nova*, 33(4), 984–987.
- Naito, M., Yokoyama, T., Hosokawa, K., & Nogi, K. (2018). *Nanoparticle Technology Handbook* (3rd ed.). Elsevier.
- Ng, S., Jelle, B. P., Sandberg, L. I., Gao, T., & Alex Mofid, S. (2018). Hollow silica nanospheres as thermal insulation materials for construction: Impact of their morphologies as a function of synthesis pathways and starting materials. *Construction and Building Materials*, 166, 72–80.
- Nocera, D. G., & Lewis, N. (2007). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, 104(42).
- Ossila. (2018). Large-Scale Deposition of Organic Solar Cells. Consultado em 24/09/2018, <https://www.ossila.com/pages/opv-large-scale-deposition>
- PHYSEE. (2018). PHYSEE. Consultado em 28/10/2018, <https://www.physee.eu/>
- Pingan, H., Mengjun, J., Yanyan, Z., & Ling, H. (2017). A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength. *RSC Advances*, 7(5), 2450–2459.
- Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent

- properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-A review. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 15.
- Raven Window. (2018). Raven Window. Consultado em 28/10/2018, <http://www.ravenwindow.com/smart-window-technology>
- Réféga, R. (2010). *Nanopartículas para Aplicação Biomédica-Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais*. Instituto Superior Técnico.
- Reisfeld, R., & Neuman, S. (1978). Planar solar energy converter and concentrator based on uranyl-doped glass. *Nature*.
- Romeo, S. L. (2015). *Studies on synthesis and physicochemical properties of some rare earth RE equal Eu³⁺ Tb³⁺ and Dy³⁺ doped La₂O₃ and Y₂O₃ nanoparticles and electrodeposited ZnO from nitrate bath*. Maniour University.
- Saint-Gobain. (2018). Saint-Gobain. Consultado em 28/10/2018, <https://uk.saint-gobain-building-glass.com/en-gb>
- Shahsavari, A., & Akbari, M. (2018). Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(June 2017), 275–291.
- Sontakke, A. D., Biswas, K., Sen, R., & Annapurna, K. (2010). Efficient non-resonant energy transfer in Nd³⁺-Yb³⁺ codoped Ba-Al-metaphosphate glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, 27(12), 2750.
- Stober, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62–69.
- Suthabanditpong, W. (2016). *Synthesis of hollow silica nanoparticles and their structure control for optical properties*. Nagoya Institute of Technology.
- Suthabanditpong, W., Takai, C., Fuji, M., Buntem, R., & Shirai, T. (2016). Improved optical properties of silica/UV-cured polymer composite films made of hollow silica nanoparticles with a hierarchical structure for light diffuser film applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(24), 16293–16301.
- Szalay, Z., & Zöld, A. (2014). Definition of nearly zero-energy building requirements based on a large building sample. *Energy Policy*, 74(December), 510–521.
- Tan, M. N., & Park, Y. S. (2009). Synthesis of stable hollow silica nanospheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(3), 365–369.
- Tao Gao, Linn Ingunn C. Sandberg, Bjørn Petter Jelle, A. G. (2012). Nano insulation materials for energy efficient buildings: a case study on hollow silica nanospheres. *PhD Proposal*, 1(January), 535–539.
- Ulacia, J. I. (2015). Masa Atmosferica (AM0, AM1,AM1.5). Consultado em 24/09/2018, <http://econotecnia.com/Curso/eMasaAtmosfera.html>
- Vahtrus, M., Oras, S., Antsov, M., Reedo, V., Mäeorg, U., Löhmus, A., ... Löhmus, R. (2017). Mechanical and thermal properties of epoxy composite thermal insulators filled with silica aerogel and hollow glass microspheres. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 66(4), 339–346.
- Vasiliev, M., Alarm, M., & Alameh, K. (2018). Spectrally-Selective Energy-Harvesting Solar Windows for Public Infrastructure Applications, (June), 1–15.
- Weber, W. H., & Lambe, J. (1976). Luminescent greenhouse collector for solar radiation. *Applied Optics*, 15(10), 2299.
- Wilson, L. R. (2010). *Luminescent solar concentrators: a study of optical properties, re-absorption and device optimisation*.
- Yin, Y., Wei, G., Zou, X., & Zhao, Y. (2015). Functionalized hollow silica nanospheres for His-tagged protein purification. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 209, 701–705.
- Young, A. (1981). Rayleigh scattering. *Optical Society of America*, 53(9), 1689–1699.
- Zhao, Y. (2015). *Transparent luminescent solar concentrators*.
- Zhou, A., Yu, Z., Chow, C. L., & Lau, D. (2017). Enhanced solar spectral reflectance of thermal coatings through inorganic additives. *Energy and Buildings*, 138, 641–647.
- Zou, H., Wu, S., Ran, Q., & Shen, J. (2008). A Simple and Low-Cost Method for the Preparation of Monodisperse Hollow Silica Spheres, 11623–11629.

ANEXO I – DESEMPENHO TÉRMICO DOS REVESTIMENTOS

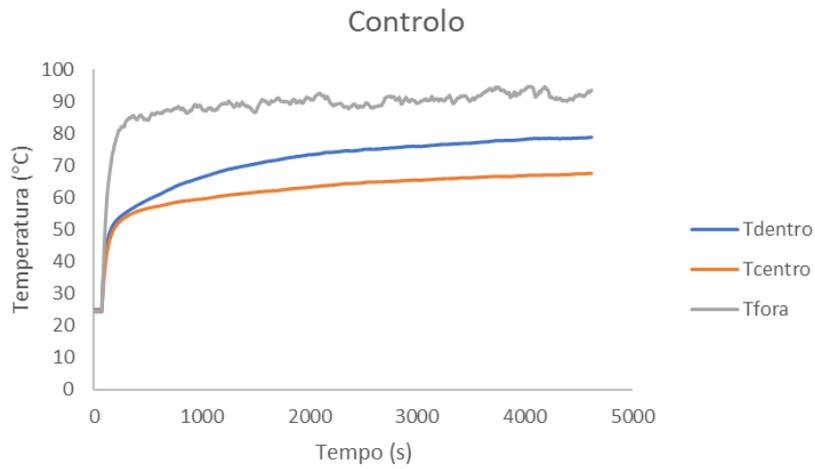


Figura 1. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro sem revestimento.

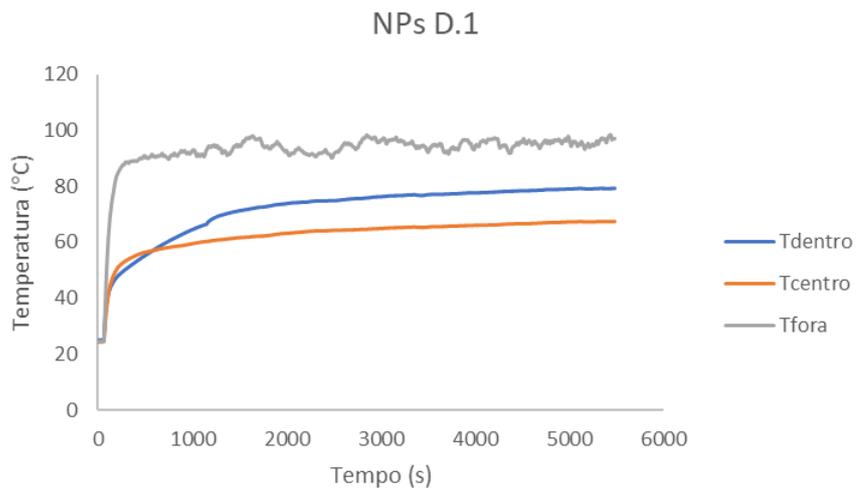


Figura 2. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 1 revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs D.

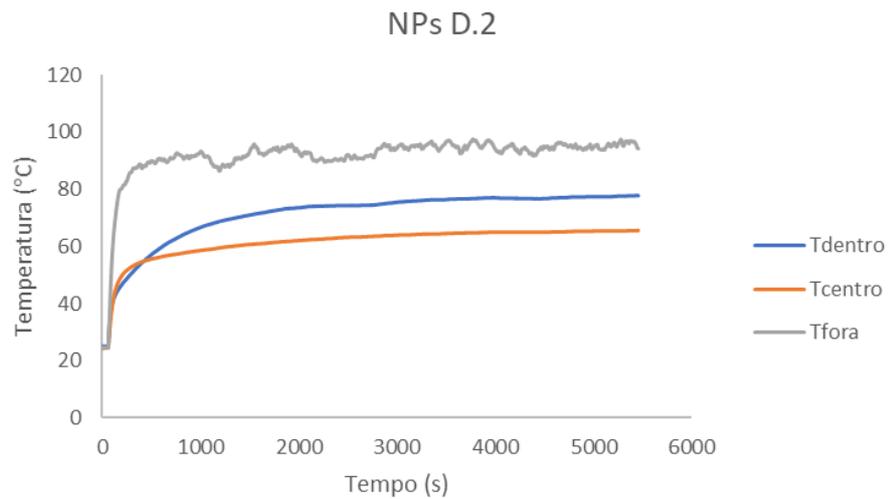


Figura 3. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 2 revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs D.

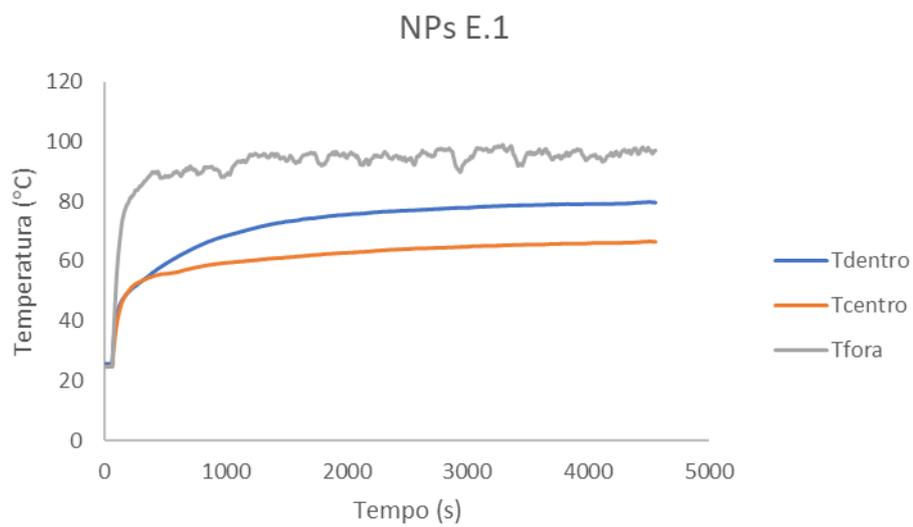


Figura 4. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 1 revestido com um filme polimérico com a incorporação de 20 wt % de NPs E.

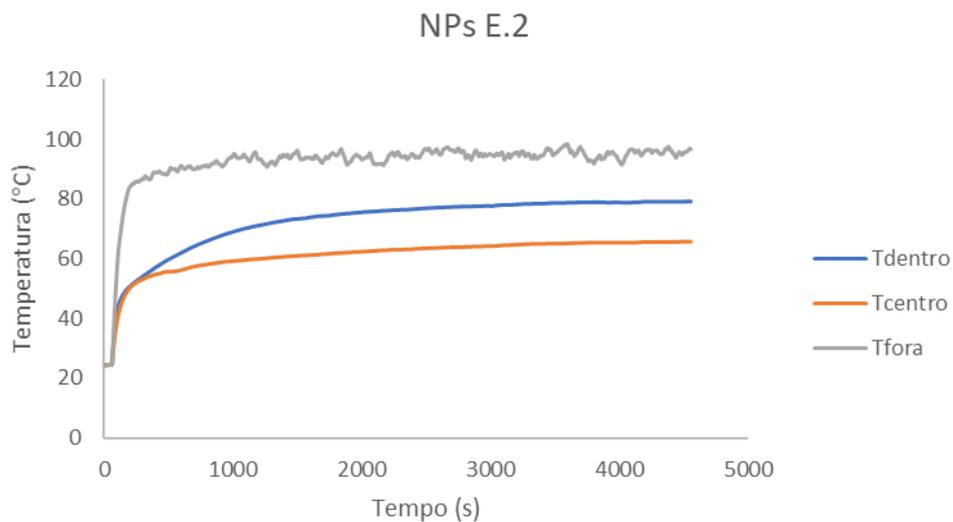


Figura 5. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 2 revestido com um filme polimérico com a incorporação de 20 wt % de NPs E.

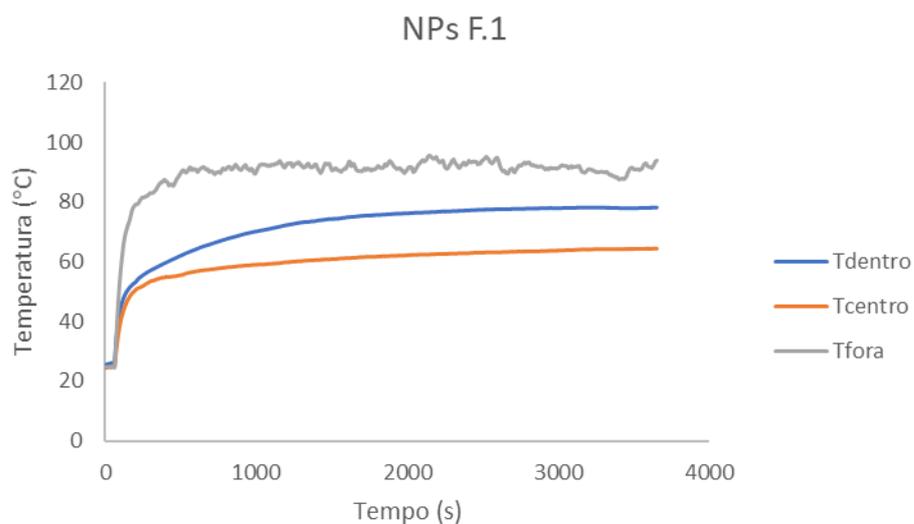


Figura 6. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 1 revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs F.

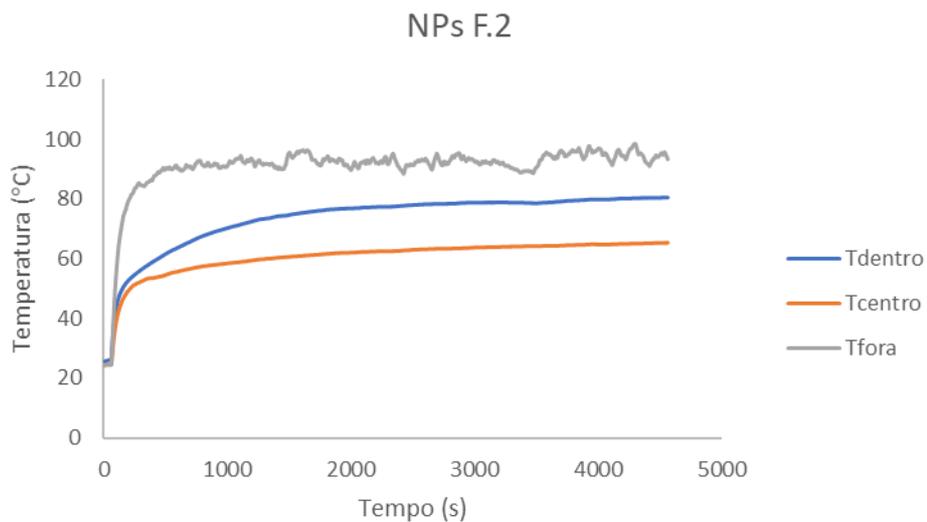


Figura 7. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 2 revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs F.

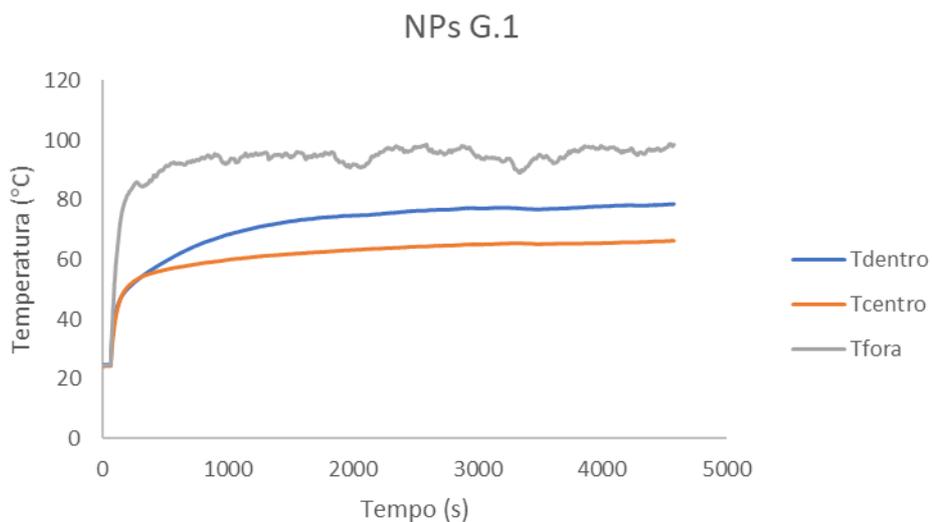


Figura 8. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 1 revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs G.

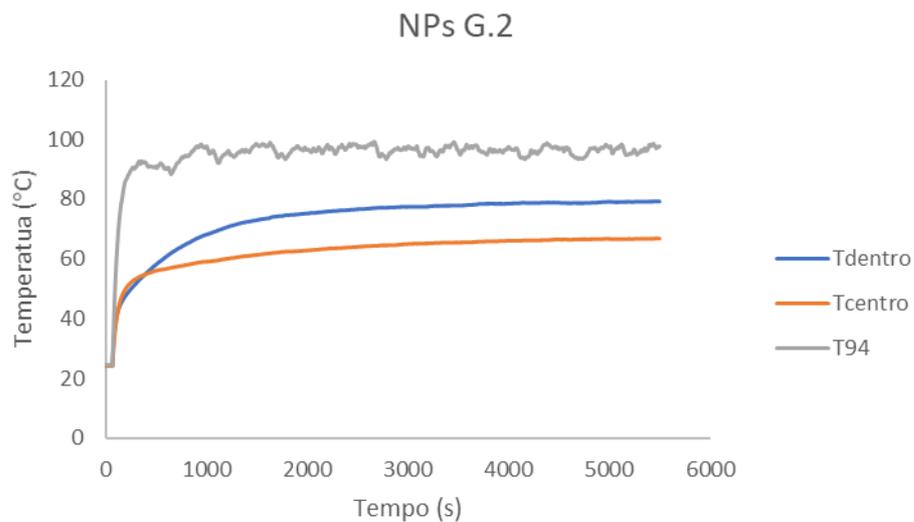


Figura 9. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro 2 revestido com um filme polimérico com incorporação de 20 wt % de NPs G.

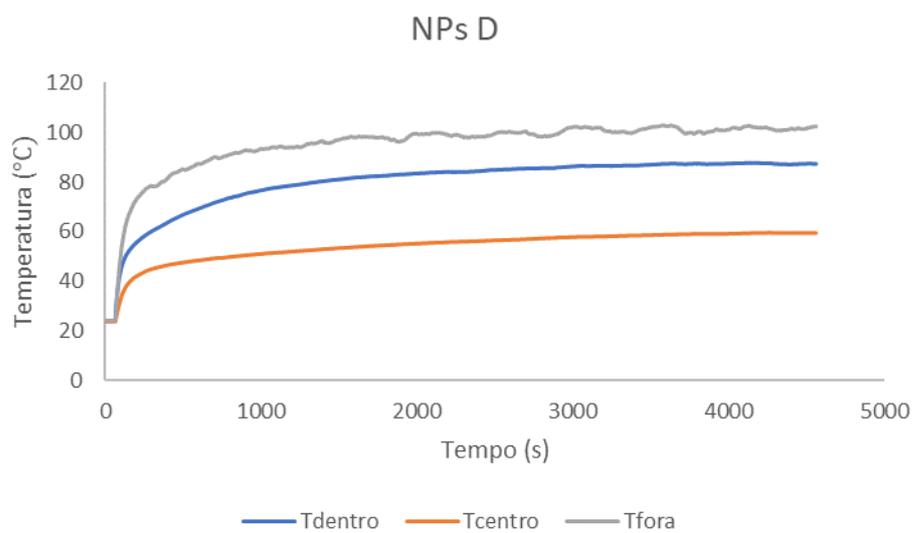


Figura 10. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro revestido com um filme polimérico com a incorporação de 40 wt % de NPs D.

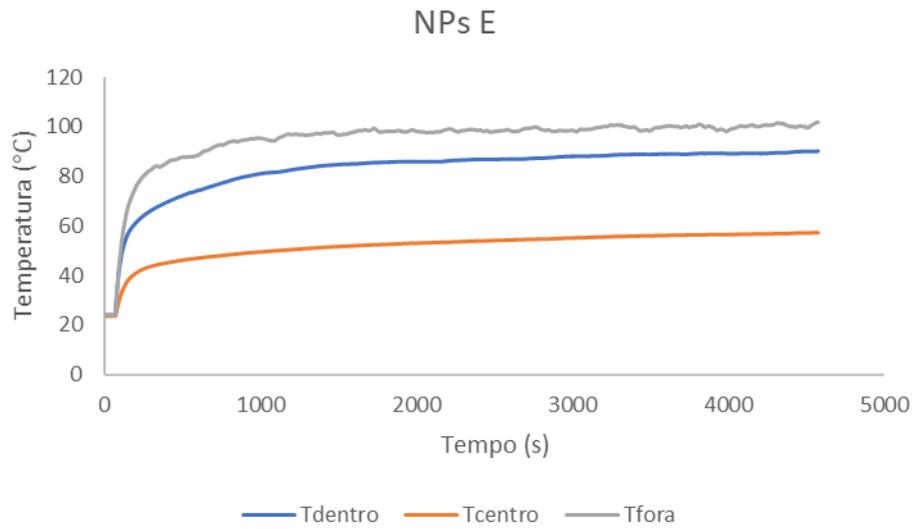


Figura 11. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % de NPs E.

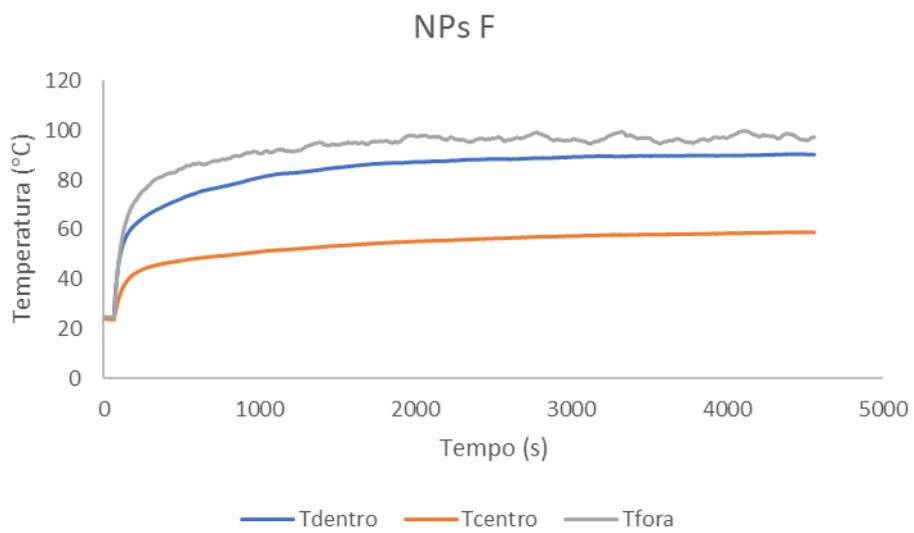


Figura 12. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % das NPs F.

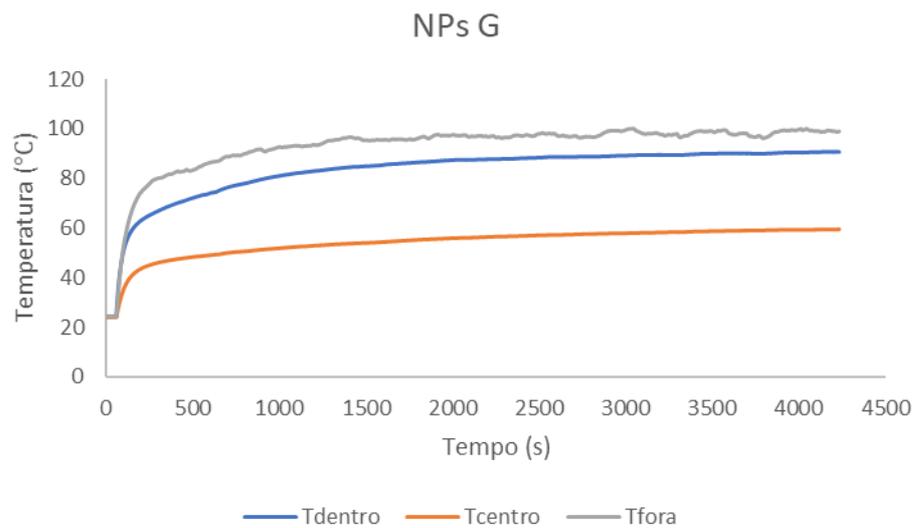


Figura 13. Registo da temperatura dos termopares Tdentro, Tcentro, e Tfora em função do tempo para o vidro revestido com um filme polimérico com incorporação de 40 wt % de NPs G.

ANEXO II – DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS LSC'S

Tabela I. Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e de η calculados para os LSC's com NPs 7.

| Amostra | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF | η (%) |
|---------|--------------|---------------------------------|-------|------------|
| NPs 7_1 | 0,560 | 3,86 | 0,663 | 1,43551 |
| NPs 7_2 | 0,553 | 3,32 | 0,654 | 1,20 |
| NPs 7_3 | 0,552 | 3,30 | 0,654 | 1,19 |

Tabela II. Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e de η calculados para os LSC's com NPs D.

| Amostra | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF | η (%) |
|---------|--------------|---------------------------------|-------|------------|
| NPs E_1 | 0,524 | 2,01 | 0,636 | 0,67 |
| NPs E_2 | 0,522 | 1,98 | 0,637 | 0,66 |
| NPs E_3 | 0,521 | 1,97 | 0,636 | 0,65 |

Tabela III. Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e de η calculados para LSC's com as NPs E.

| Amostra | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF | η (%) |
|---------|--------------|---------------------------------|-------|------------|
| Eu2_1 | 0,535 | 2,47 | 0,646 | 0,86 |
| Eu2_2 | 0,520 | 1,89 | 0,636 | 0,62 |
| Eu2_3 | 0,519 | 1,88 | 0,637 | 0,62 |

Tabela IV. Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e de η calculados para LSC's com as NPs F.

| Amostra | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF | η (%) |
|---------|--------------|---------------------------------|-------|------------|
| Eu3_1 | 0,492 | 1,20 | 0,627 | 0,36890 |
| Eu3_2 | 0,478 | 0,98 | 0,620 | 0,29 |
| Eu3_3 | 0,504 | 1,37 | 0,602 | 0,41 |

Tabela V. Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e de η calculados para LSC's com as NPs G.

| Amostra | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF | η (%) |
|-----------|--------------|---------------------------------|-------|------------|
| Lant1_rep | 0,557 | 3,57 | 0,639 | 1,27 |
| Lant2 | 0,5627 | 3,88E+00 | 0,656 | 1,43 |
| Lant3_rep | 0,555 | 3,53 | 0,635 | 1,24 |

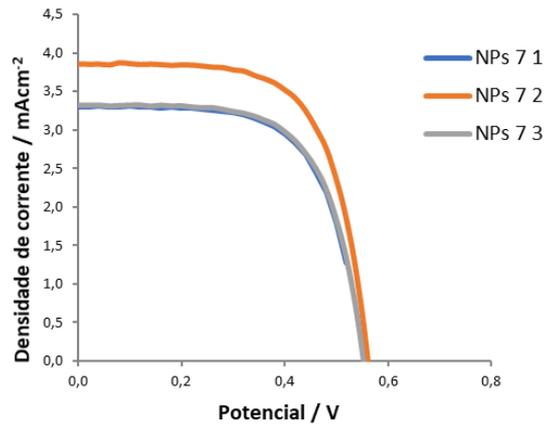


Figura 14. Representação gráfica, de três réplicas, da densidade de corrente em função do potencial do LSC com NPs 7.

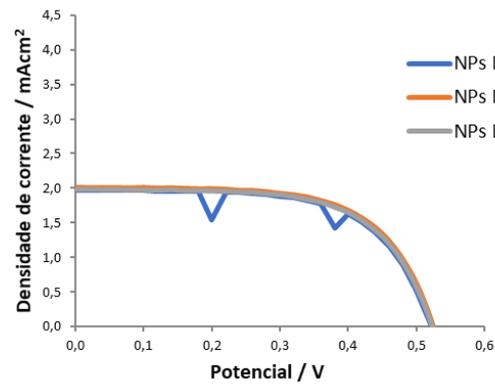


Figura 15. Representação gráfica, de três réplicas, da densidade de corrente em função do potencial do LSC com NPs D.

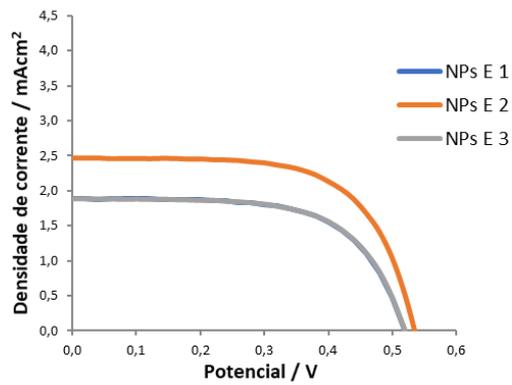


Figura 16. Representação gráfica, de três réplicas, da densidade de corrente em função do potencial do LSC com NPs E.

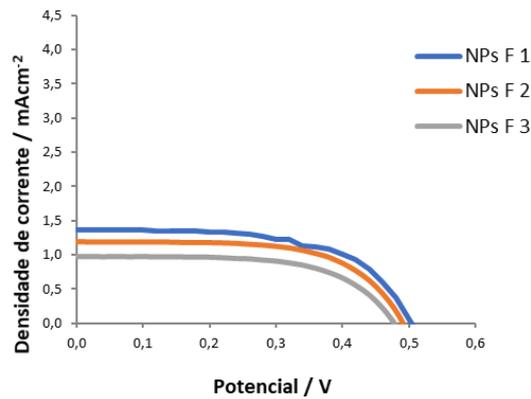


Figura 17. Representação gráfica, de três réplicas, da densidade de corrente em função do potencial do LSC com NPs F.

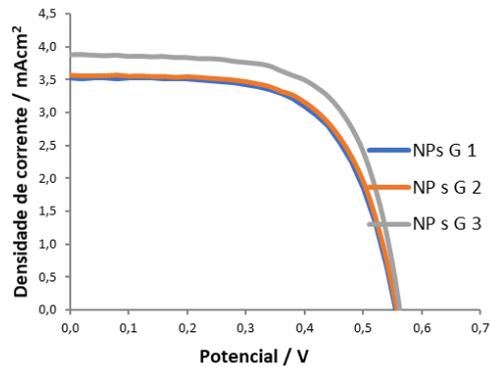


Figura 18. Representação gráfica, de três réplicas, da densidade de corrente em função do potencial do LSC com NPs G.

Os resultados das figuras anteriores mostram várias variações entre réplicas. Uma vez que há sombreamento da célula PV que está acoplada ao sistema, pequenas variações no protótipo podem provocar alterações da intensidade de corrente. Estas variações podem estar relacionadas com o facto de a célula estar colada ao vidro, o que provoca instabilidade, também o facto de existirem cabos ligados ao sistema que podem provocar alguns movimentos. O Voc pode não variar muito, mas estas pequenas alterações alteram bastante a intensidade da corrente. Esta dispersão de resultados, não fazia sentido apresentar valores médios, por isso se escolheram os melhores resultados de cada réplica.

ANEXO III – DETERMINAÇÃO DO DESVIO DE STOKES

E – Energia dos Fótons (eV)

λ – Comprimento de onda dos fótons (nm)

h – Constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15} \text{eV}\cdot\text{s}$)

c – Velocidade da luz no vácuo ($299792458 \times 10^9 \text{nm/s}$)

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$eV (E) = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{eV}\cdot\text{s} \times \frac{299792458 \times 10^9 \text{nm}}{\text{s}}}{\text{nm} (\lambda)} = \frac{1239,942 \text{eV}\cdot\text{nm}}{\text{nm} (\lambda)}$$

Exemplo de cálculo:

$E_{\text{emissão,Eu}}$ – Energia de emissão máxima dos fótons de Eu^{3+}

$\lambda_{\text{emissão,Eu}}$ – Comprimento de onda de emissão máximo do Eu^{3+} (592 nm)

$$E_{\text{emissão,OR}} = \frac{1239,942 \text{eV}\cdot\text{nm}}{\lambda_{\text{emissão,OR}}} = \frac{1239,942 \text{eV}\cdot\text{nm}}{592 \text{nm}} = 2,09 \text{eV}$$