



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



JEFFERSON CRISTIANO GEMELLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS SÍLICA/ORGÂNICO
DOPADOS COM CÉRIO VISANDO A APLICAÇÃO COMO FILTRO UV
PARA PAINÉIS FOTOVOLTAICOS**

Pato Branco

2023

JEFFERSON CRISTIANO GEMELLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS SÍLICA/ORGÂNICO DOPADOS
COM CÉRIO VISANDO A APLICAÇÃO COMO FILTRO UV PARA PAINÉIS
FOTOVOLTAICOS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICA/ORGANIC XEROGELS
DOPED WITH CERIUM AIMING AT APPLICATION AS UV FILTERS FOR
PHOTOVOLTAIC PANELS**

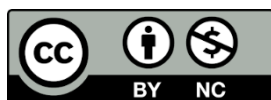
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químico e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Dr. Marcelo Sandrini

Coorientador: Dr. Marcos Paulo Belançon

PATO BRANCO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



JEFFERSON CRISTIANO GEMELLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS SÍLICA/ORGÂNICO DOPADOS
COM CÉRIO VISANDO A APLICAÇÃO COMO FILTRO UV PARA PAINÉIS
FOTOVOLTAICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 25 de Agosto de 2023

Dr. Marcelo Sandrini, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Leandro Herculano Da Silva, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Vitor Santaella Zanutto, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/08/2023.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus.

Agradeço ao meu orientador Dr. Marcelo Sandrini e coorientador Dr. Marcos Paulo Belançon por aceitar conduzir o meu trabalho de pesquisa, serei eternamente grato.

A todos os meus professores do curso da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR-PB pela excelência da qualidade técnica de cada um.

Aos meus pais Idair Gemelli e Denise Aparecida Meurer Gemelli que sempre estiveram ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória.

Aos amigos que de alguma forma ajudaram com apoio, experiência e correções a Dissertação.

À minha namorada Tainá Monaquel Raitz Steinheusen pela compreensão e paciência demonstrada durante o período do projeto.

RESUMO

A tecnologia fotovoltaica se mostra a mais promissora para a transição energética mundial, buscando reduzir o consumo de combustíveis fósseis substituindo-os por fontes renováveis e de baixo custo ambiental. Em geral, um painel fotovoltaico é composto por um conjunto de células de silício, responsáveis por converter a radiação solar em energia elétrica, cobertas por uma placa de vidro para proteção mecânica do sistema. A junção entre as células e o vidro de cobertura é feita por um encapsulante polimérico, sendo o Etileno Acetato de Vinila (EVA) o mais utilizado. Esses materiais têm papel fundamental pois são responsáveis por, além de impermeabilizar, proteger quimicamente e mecanicamente as delicadas células de silício. Entretanto, os polímeros encapsulante mais utilizados sofrem um processo de degradação induzido pela radiação ultravioleta, o que se torna um grande desafio para estender a vida útil dos painéis. Para superar essa questão, a aplicação de filmes ou material de revestimento com propriedades de bloqueio da radiação UV pode ser uma alternativa promissora. Nesse sentido, materiais híbridos orgânico-inorgânico ganham grande destaque devido às suas propriedades otimizadas oriundas da combinação das propriedades das fases constituintes, como por exemplo, flexibilidade, baixa densidade, estabilidade térmica e química, resistência mecânica, alta transparência e facilidade de produção de filmes finos. O presente trabalho propõe a síntese e a caracterização de monolitos xerogéis sílica-orgânico de alta qualidade óptica dopados com cério. Os xerogéis foram preparados a base de Tetraetilortossilicato (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) via processo sol-gel. A caracterização por difração de raios X, análise térmica e espectroscopia no infravermelho revelam uma estrutura híbrida amorfa e estável em função da concentração de dopante, chegando até 1% em massa. A matriz não dopada apresenta uma ampla janela de transmissão e a adição de cério resulta em um deslocamento para o vermelho da borda de corte, de cerca de 300 para 410 nm, e uma leve redução na reflectância. Além disso, todas as amostras apresentam valores de índice de refração adequados, combinado com o encapsulante EVA, o que minimiza as perdas por reflexão da radiação acima de 410nm transmitida. Esses resultados apontam o do sistema GPTS/TEOS dopado com cério como promissor candidato para revestimento de filtro UV em painéis fotovoltaicos.

Palavras-Chave: Materiais híbridos; Cério; Sol-gel; Painéis fotovoltaicos.

ABSTRACT

Photovoltaic technology is the most promising for global energy transition, seeking to reduce the consumption of fossil fuels by replacing them with renewable and low-cost environmental sources. Generally, a photovoltaic panel comprises a set of silicon cells responsible for converting solar radiation into electrical energy, covered by a glass plate for the mechanical protection of the system. The junction between the cells and the cover glass is made by a polymeric encapsulant, with Ethylene Vinyl Acetate (EVA) being the most used. These materials are fundamental because they chemically and mechanically protect the delicate silicon cells. However, the most used encapsulating polymers undergo a degradation process induced by ultraviolet radiation, which significantly challenges extending the panels' lifespan. Applying films or coating material with UV radiation-blocking properties can be a promising alternative to overcome this issue. In this sense, organic-inorganic hybrid materials have gained significant prominence due to their optimized properties from combining the constituent phases' properties, such as flexibility, low density, thermal and chemical stability, mechanical resistance, high transparency, and ease of production of thin films. This work proposes synthesizing and characterizing silica-organic xerogel monoliths with high optical quality doped with cerium. The xerogels were prepared based on Tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) via the sol-gel process. X-ray diffraction, thermal analysis, and infrared spectroscopy characterization reveal an amorphous and stable hybrid structure depending on the dopant concentration, reaching up to 1% by mass. The undoped matrix presents a wide transmission window and adding cerium results in a redshift of the cutoff edge from around 300 to 410 nm and a slight reduction in reflectance. Furthermore, all samples exhibit suitable refractive index values, combined with the EVA encapsulant, which minimizes losses due to the reflection of the radiation above 410nm transmitted. These results point to the GPTS/TEOS system doped with cerium as a promising candidate for UV filter coating in photovoltaic panels.

Keywords: hybrid materials; Cerium; Sol-gel; Photovoltaic panels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação molécula alcóxido de silício. a) não funcionalizado (TEOS) e b) funcionalizado (GPTS).	17
Figura 2 - Representação das possíveis reações de condensação.	19
Figura 3 - Matriz representativa para as 15 espécies distintas de Si tetra coordenado.	19
Figura 4 - Representação esquemática da transição de <i>sol</i> para <i>gel</i> : a) gelificação particulada e b) gelificação polimérica.	20
Figura 5 - Representação da Tabela Periódica com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras.	24
Figura 6 - Percentuais de produção de TR por diferentes países.	24
Figura 7 - Principais aplicações das TRs com seus respectivos percentuais de utilização, em termos do volume total.	26
Figura 8 - Diagrama comparativo dos níveis de energia eletrônica do Ce ³⁺ na forma de íon livre e submetido a interação de campo cristalino da matriz hospedeira.....	27
Figura 9 - Componentes de um módulo fotovoltaico de silício cristalino.	29
Figura 10 - Exemplo de amarelamento do encapsulante EVA devido à exposição à radiação UV.....	30
Figura 11 - Difratômetro de Raio X (Miniflex 600, Rigaku). Central de Análises, Politec UTFPR-PB.	35
Figura 12 - Analisador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments). Central de Análises, Politec UTFPR-PB.	36
Figura 13 - Representação esquemática da técnica de espectroscopia elipsométrica para um determinado ângulo de incidência (θ_0).	37
Figura 14 - Elipsômetro (modelo UVISEL Plus, HORIBA). Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP – UEM.	38
Figura 15 - Equipamento FT-IR (modelo Vertex 70v, Bruquer). Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP – UEM.	39
Figura 16 - Ilustração do espectrofotômetro (modelo Lambda 1050, PerkinElmer). .	40
Figura 17 - Fotografia dos monólitos xerogéis sintetizados para este trabalho. Da esquerda para a direita a concentração de Cério aumenta de 0 (base) a 1% em massa.	41

Figura 18 - Difractogramas de raios X dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado (Base) e dopados com diferentes concentrações de cério.	43
Figura 19 - Curva de análise térmica, perda de massa (TGA) e primeira derivada da perda de massa (DTGA), dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado (Base) e dopados com diferentes concentrações de cério.	44
Figura 20 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado (Base) e dopados com diferentes concentrações de cério.	44
Figura 21 - Representação esquemática das possíveis espécies de silicato formados por sol-gel na matriz GPTS/TEOS.	45
Figura 22 - Valores de índice de refração (n) dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS, de um vidro Soda-Lime padrão e de um encapsulante EVA, todos medidos em função do comprimento de onda. No destaque é apresentado o valor de n para o comprimento de onda de 632 nm.	46
Figura 23 - Espectros FTIR dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado e dopados com Ce.	48
Figura 24 - Resultados de espectroscopia UV-Vis. (a) Comparação entre os espectros de transmitância do xerogel GPTS/TEOS, do vidro comercial Soda-Lime e do EVA comercial; (b) Espectros de transmitância e (c) reflectância dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS.	50
Figura 25 - Estimativa de atenuação da radiação incidente pelo xerogel Ce:GPTS/TEOS com espessura de 0,1 mm.	52
Figura 26 - Valores de <i>band gap</i> óptico calculados para os xerogéis Ce:GPTS/TEOS.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese das amostras estudadas.....	32
Tabela 2 - Reagentes usados na matriz GPTS-TEOS e respectivas proporções molares.....	32
Tabela 3 - Concentrações em g/mL das soluções dopantes de Acetato de Cério (III).	33
Tabela 4 - Concentrações em g/ mL de Acetato de Cério (III) no <i>sol</i> de GPTS/TEOS.	34
Tabela 5 - Valores de densidade (ρ), estimativa do número de íons/cm ³ e da concentração em massa (wt.%) de Ce nos xerogéis GPTS/TEOS.	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 BREVE HISTÓRICO PROCESSO SOL-GEL	16
3.2 ASPECTOS TEÓRICOS DO PROCESSO SOL-GEL.....	17
3.3 SISTEMAS HÍBRIDOS SÍLICA/ORGÂNICO	21
3.4 TERRAS-RARAS	23
3.4.1 Cério	26
3.5 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS (PROBLEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO UV)	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	32
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
4.2.1 Síntese da Matriz Híbrida Sílica/Orgânico	32
4.2.2 Síntese dos Xerogéis Dopados com Cério	33
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
4.3.1 Densidade de Massa (Princípio de Arquimedes).....	34
4.3.2 Difratomia de Raios X.....	35
4.3.3 Análises Térmicas	36
4.3.4 Espectroscopia Elipsométrica.....	36
4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	38
4.3.6 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 DENSIDADE DE MASSA.....	41
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	42
5.3 ANÁLISES TÉRMICAS (TGA/DSC).....	43
5.4 ÍNDICE DE REFRAÇÃO	46

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	47
5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO UV-VIS	50
5.7 ENERGIA DE BAND GAP ÓPTICO	53
6 CONCLUSÃO	56
7 PERSPECTIVAS	58
REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral que a matriz energética mundial utiliza em sua maior parte combustíveis fósseis para a geração de energia elétrica e que, com enfoque em questões de ambientais e de sustentabilidade, o mundo está buscando substituir os combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis, uma indicação disso é o estabelecimento do acordo de Paris aprovado em dezembro de 2015 (HUANG; ZHAI, 2021).

Apesar do enorme desenvolvimento das energias hídrica e eólica nas últimas décadas, a luz solar ainda é a fonte de energia renovável mais abundante e capaz de suprir boa parte das necessidades da humanidade, entretanto isso impõe que seja aumentada de forma significativa infraestrutura fotovoltaica (PV) instalada hoje em todo o mundo (DE OLIVEIRA; CARDOSO; VIANA; LINS, 2018).

A tecnologia baseada em silício domina cerca de 95% do mercado mundial de painéis fotovoltaicos (SHEN; ZHAO; LIU, 2022). Embora essa tecnologia tenham uma pegada de carbono reduzida em comparação com outras fontes de energia, a produção de painéis solares consome quantidades significativas de energia e matérias-primas, tornando fundamental o desenvolvimento de caminhos para reduzir os impactos de custo energéticos e ambientais gerados pela infraestrutura PV. Além disso, nos próximos 25 - 30 anos existirá uma quantidade muito significativa de painéis descartados por defeito ou obsolescência, que demandará uma estratégia adequada de mitigação de impacto ambiental (BELANÇON; SANDRINI; MUNIZ; HERCULANO *et al.*, 2022; MUTERI; CELLURA; CURTO; FRANZITTA *et al.*, 2020; SRINIVASAN; KOTTAM, 2018).

Uma vez instalado, um painel solar deve suportar condições climáticas, como ciclos diários de variação de temperatura, umidade, radiação ultravioleta (UV), vento, neve e outros. Esses fatores muitas vezes podem causar a degradação do módulo, levando a uma diminuição gradual no desempenho e tempo de vida útil (OMAZIC; ORESKI; HALWACHS; EDER *et al.*, 2019).

Dentre os mecanismos que podem levar a degradação, alguns dos mais comuns são a quebra da lamínula de proteção, a fotodegradação do encapsulante de acetato de etileno-vinila, a quebra das células c-Si e a degradação potencial induzida (AGHAEI; FAIRBROTHER; GOK; AHMAD *et al.*, 2022; KIM; RABELO; PADI; YOUSUF *et al.*, 2021). Todos esses mecanismos estão de alguma forma relacionados

às propriedades do vidro de cobertura e do encapsulante, responsáveis por proteger química e mecanicamente as delicadas células de Si.

Dentre esses mecanismos, a fotodegradação do encapsulante polimérico tem atraído atenção, sendo seus principais causadores a absorção de UV e o aumento da temperatura do painel, que leva à geração de radicais livres, promovendo a quebra das cadeias poliméricas do material encapsulante. O intervalo UVB (280-320 nm) é a faixa no espectro solar que causa o maior dano de degradação do encapsulante polimérico (DE OLIVEIRA; CARDOSO; VIANA; LINS, 2018).

Alguns pesquisadores têm proposto diferentes mecanismos de reduzir o efeito de degradação do encapsulante devido à incidência de radiação UV. Por exemplo, a funcionalização do próprio EVA com espécies de terras raras (XUE; XU; ZHANG; WANG *et al.*, 2015) e óxido de grafeno (GO) (BAHMANYAR; SEDAGHAT; RAMAZANI SA; BANIASADI, 2015; DE OLIVEIRA; SOARES; VIANA; DINIZ *et al.*, 2020). Essa abordagem tem vantagens como proteção contra corrosão, estabilidade térmica e condutividade elétrica. Por outro lado, ela exige trabalhos com baixas concentrações de dopante uma vez que a transparência do encapsulante EVA diminui significativamente em função dessas concentrações, o que pode dificultar o alcance do resultado buscado.

Também é relatada na literatura a possibilidade de aplicação de filmes finos de TiO_2 como revestimento em vidro de cobertura em PVs (JURAIĆ; BOHAČ; PLAISIER; HODZIC *et al.*, 2022). Esses filmes apresentam alta absorção de UV e pode funcionar como um filtro. No entanto, sua síntese se dá por técnicas de deposição que exigem condições muito específicas, como pressão e relação Ar/O_2 na mistura gasosa. Isso torna essa alternativa pouco atraente para produção em larga escala.

Nessa direção de aplicação de filmes funcionalizados que apresentam propriedades de bloqueio de radiação UV, os materiais de silicato organicamente modificados (ORMOSIL - do inglês, "*Organic Modified Silicates*") preparados pelo método sol-gel podem ser promissores (RIZZO; BARILA; GALVAGNO; NERI *et al.*, 2003).

O processo sol-gel com alcóxidos de silício como precursores, como Tetraetilortosilicato (TEOS), tem sido extensivamente estudado devido à sua fácil conversão em dióxido de silício através de reações de hidrólise e policondensação. O alcóxido funcionalizado 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) é comumente utilizado

como precursor para o sistema ORMOSIL. O grupo epóxi do GPTS promove reticulação com redes inorgânicas, como por exemplo a base de silício em TEOS, resultando em melhores propriedades mecânicas, baixas temperaturas de processamento, resistência à corrosão, flexibilidade e excelente capacidade de formação de filme (DE VICENTE; FREDDI; OTUKA; MENDONÇA *et al.*, 2018; TIRINGER; MILOŠEV; DURÁN; CASTRO, 2018).

Considerando o contexto apresentado, é proposto no presente trabalho a síntese e a caracterização de xerogéis sílica-orgânico dopados com Cério, avaliando sua capacidade de bloqueio de radiação e potencialidade para aplicação como filtros em painéis fotovoltaicos, com o intuito de reduzir o processo de fotodegradação do encapsulante EVA.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é sintetizar e caracterizar monólitos xerogéis híbridos orgânico-inorgânico dopados com cério, promovendo um estudo de caso para potencial aplicação como filtro de radiação UV para aplicação em painéis fotovoltaicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre materiais híbridos orgânico-inorgânico, sobre processo de síntese por rota química sol-gel e sobre painéis fotovoltaicos, bem como seus processos de degradação.
- Sintetizar xerogéis à base de GPTS/TEOS dopados com diferentes concentrações de acetato de cério.
- Promover uma caracterização quanto às propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas da matriz, bem como suas possíveis variações em função da presença e quantidade de dopante.
- Discutir e avaliar o potencial de aplicação desse material visando atender o desafio redução da fotodegradação do encapsulante EVA em painéis PV.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BREVE HISTÓRICO PROCESSO SOL-GEL

Na metade do século XIX, o processo de síntese por rota química denominado como processo sol-gel passou a ser utilizado na produção de materiais cerâmicos e vítreos como um método alternativo ao processo de fusão (BRINKER; SCHERER, 2013).

O início do desenvolvimento desse processo se dá com o químico francês Jacques-Joseph Ebelmen (1846) sintetizando alcóxido de silício Tetraetilortosilicato (TEOS) a partir de álcool e do tetracloreto de silício (SiCl_4). Ebelmen verificou que esse alcóxido TEOS era facilmente hidrolisável quando exposto a uma atmosfera húmida e que, lentamente, convertia-se em um gel de sílica amorfa imerso em fase líquida. Em 1864, o químico escocês Thomas Graham apresentou a possibilidade de substituição da água presente nos géis de sílica por solventes orgânicos, levantando a teoria de que o gel era constituído por uma rede sólida com poros interconectados e se contrapondo às teorias de que o gel seria uma solução coagulada de partículas envolvidas por uma camada d'água (BRINKER; SCHERER, 2013; GRAHAM, 1864; HENCH; WEST, 1990).

Na década de 1870, esse processo de gelificação foi identificado como uma reação de polimerização e a sequência hidrólise-gelificação foi então denominado de processo sol-gel. Porém, apenas em 1938, com o trabalho de Hurd, a descrição da estrutura do gel como sendo um esqueleto polimérico coberto com uma fase líquida passa a ser amplamente aceita. Um ano depois do trabalho de Hurd, a empresa alemã Schott Glaswerke aplicou o processo de sol-gel industrialmente para obtenção de filmes finos de óxidos sobre vidros para alterar a refletância, transmitância e absorção de luz (BRINKER; SCHERER, 2013; HURD, 1938).

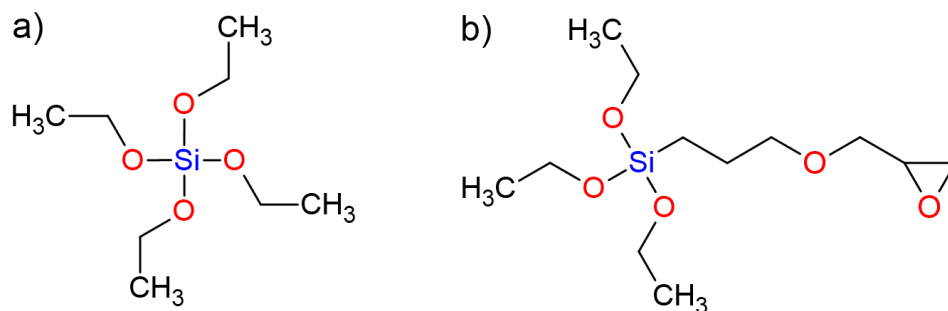
Na década de 1950, o método sol-gel começa a ser utilizado para sintetize de novas cerâmicas com composições de óxido, envolvendo Al, Si, Ti e Zr, que não poderiam ser feitas utilizando métodos tradicionais fusão. Desde então, o processo sol-gel tem ganhado cada vez mais destaque na comunidade científica devido ao fato de que esta técnica proporciona a obtenção de sistemas com elevada pureza e homogeneidade química além das baixas temperaturas de processamento (BRAGA; DUARTE-NETO; MENEZES; LIRA *et al.*, 2014; ROY; ROY, 1954).

Nos últimos anos, o processo sol-gel tem sido muito empregado na síntese de sistemas vítreos e cerâmicas devido às baixas temperaturas de processamento, menores que 500 °C, o que garante uma versatilidade na produção de materiais multifuncionais, com elevada pureza e homogeneidade química e que apresentam novas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas favoráveis para a ciência e tecnologia (BRINKER; SCHERER, 2013; RIZZO; BARILA; GALVAGNO; NERI *et al.*, 2003).

3.2 ASPECTOS TEÓRICOS DO PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel corresponde a um método alternativo de síntese de materiais fundamentado em um mecanismo químico. O termo sol-gel é aplicado a qualquer processo que envolve um sistema em solução que sofre uma transição de fase característica, de solução (sol) para gelificação (gel), devido às reações de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos (BRINKER; SCHERER, 2013). Os alcóxidos formam um grupo molecular caracterizado por um radical orgânico hidrolisável ligado a um metal ou a um dos elementos outrora classificados como semimetais¹ (B, Si, Ge, As, Sb, Te e Po), por meio de átomos de oxigênio negativamente carregados. Existem também os alcóxidos funcionalizados com radicais orgânicos ligados covalentemente ao átomo metálico. A Figura 1 mostra a representação estrutural de um (a) alcóxido de silício (Tetraetilortosilicato – TEOS) e um (b) alcóxido de silício funcionalizado (3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano – GPTS).

Figura 1 - Representação molécula alcóxido de silício. a) não funcionalizado (TEOS) e b) funcionalizado (GPTS).



Fonte: Adaptado de Manoel (2017).

¹ A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) não reconhece a classificação semimetais desde 1986.

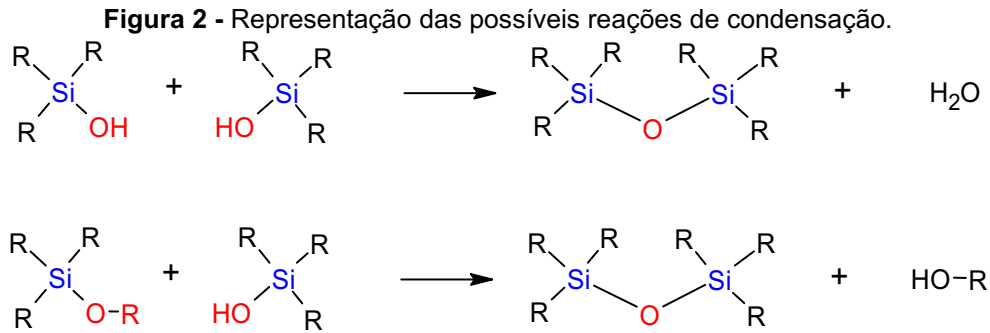
Os precursores mais comumente utilizados no processo sol-gel são os alcóxidos de silício, Tetraetilortosilicato (TEOS) e o Tetrametilortosilicato (TMOS). Estes são chamados de tetralcóxidos de silício porque possuem quatro grupos hidrolisáveis, os quais, após a hidrólise e policondensação, formam ligações (Si-O-Si) resultando em uma rede tridimensional de sílica. Já os alcóxidos de silício funcionalizados mais utilizados são o 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS), Aminopropiltriethoxissilano (APTS) e Viniltriethoxissilano (VTES), estes possuem 3 grupos hidrolisáveis e por isso são denominados trialcóxidos (MONTEIRO, 2015).

Em um processo sol-gel, a fase *sol* é definida como uma suspensão coloidal de partículas sólidas – com dimensões entre 1 e 1000 nanômetros, podendo ser aglomerados de moléculas ou íons, onde as interações são regidas majoritariamente por forças de Van der Waals. Dada as dimensões extremamente pequenas, a força gravitacional pode ser desprezada. Já a fase *gel* é definida por uma rede interconectada das partículas de fase sólida que formam uma entidade contínua em uma fase secundária. Essa fase é obtida por meio da realização de processos, como por exemplo, mudança de pH e/ou de temperatura, acarretando um aumento das conexões entre as partículas e moléculas, agrupando várias cadeias poliméricas, este processo é denominado gelificação (BRINKER; SCHERER, 2013).

Resumidamente, o processo sol-gel é baseado em duas reações principais: hidrólise e condensação. A reação de hidrólise é descrita pela equação (1), onde um dos radicais (RO^-) é substituído por um radical hidroxila (OH), o qual se liga diretamente no Si resultando em um grupo silanol e álcool representado por ROH (BRINKER; SCHERER, 2013; HENCH; WEST, 1990).



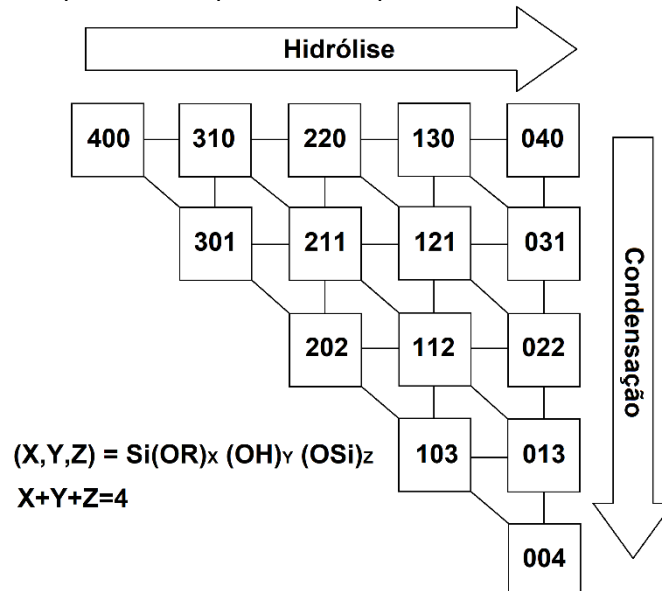
A reação de condensação começa antes mesmo da hidrólise terminar, ou seja, duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se unir formando um grupo siloxano e uma molécula de água ou de álcool. A Figura 2 apresenta esquematicamente essas reações.



Fonte: Autoria própria (2023).

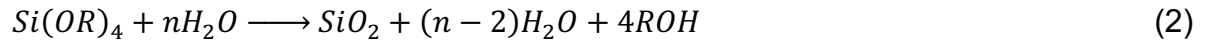
As reações de hidrólise e condensação ocorrem em cadeia, podendo ser chamada de policondensação. Cada átomo de Si em uma molécula estável possui um número de coordenação 4, sendo que os únicos grupos funcionais possíveis aos quais um átomo de Si pode se ligar neste sistema são (-OR), (-OH) ou (-OSi). Assim, dentro da reação global, existem 15 grupos de silício locais distinguíveis, partindo do tetralcóxido $\text{Si}(\text{OR})_4$, até a sílica anidra $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Essas espécies são apresentadas em forma de matriz na Figura 3, onde são designadas pelas coordenadas (X, Y, Z) que denotam o número de grupos funcionais (-OR), (-OH) e (-OSi) ligados ao átomo de silício central, respectivamente (KAY; ASSINK, 1988).

Figura 3 - Matriz representativa para as 15 espécies distintas de Si tetra coordenado.



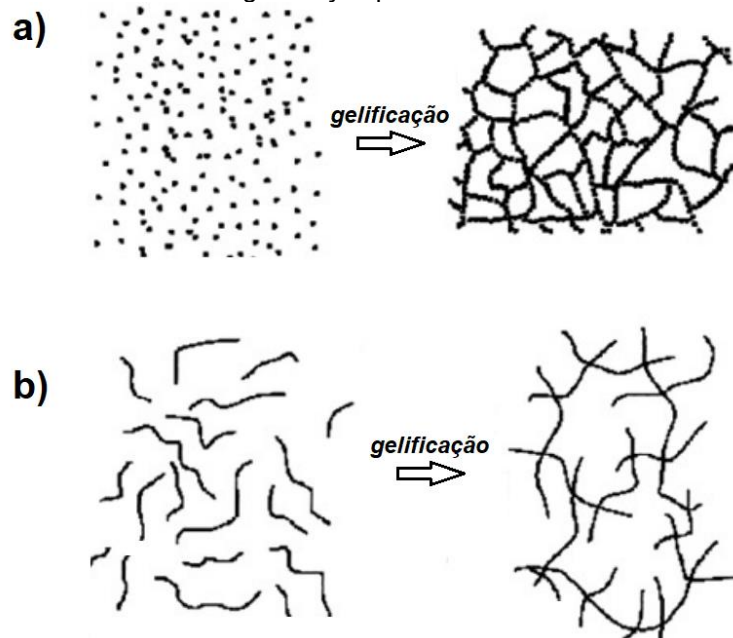
Fonte: Adaptado de (KAY; ASSINK, 1988).

Quando ocorre a substituição total dos grupos OR por OH a policondensação se completa e pode ser representada pela equação (2), a qual apresenta dois produtos, um sólido e outro líquido, que constituem a fase o *gel* do processo.



Embora a condensação dos grupos silanol (Si-OH) possa ser obtida apenas termicamente, a hidrólise é mais rápida e completa quando catalisadores são adicionados, podendo ser ácidos ou básicos (SCARPA, 2018). Contudo, diferentes características estruturais são geradas a depender do catalisador utilizado. No caso de hidrólise em meio básico, geralmente forma-se na fase *sol* uma dispersão particulada inicial que, após a transição para fase *gel*, forma uma rede fortemente condensada, conforme a Figura 4a. Já a hidrólise ácida tende a formar inicialmente um aglomerado de moléculas que, após a gelificação, formam redes com baixa ramificação, ilustrada na Figura 4b (BRINKER; SCHERER, 2013).

Figura 4 - Representação esquemática da transição de *sol* para *gel*: a) gelificação particulada e b) gelificação polimérica.



Fonte: Adaptado de (SKOVROINSKI, 2008)

O processo de secagem da fase líquida do gel possibilita obter uma amostra sólida e resulta em três tipos de produto:

- Xerogel (do grego xero = seco), refere-se a secagem da fase líquida proveniente da reação de hidrólise e policondensação, essa secagem é feita em temperatura inferior a 300 °C (FERREIRA; OTUKA; BARBANO; MANOEL *et al.*, 2015).
- Aerogel (do grego aero = ar), esse processo também é chamado de secagem supercrítica, a secagem é feita em autoclave em condições supercríticas, não existindo uma interface entre a fase líquida e vapor. Nesse processo não há forças capilares, a fase líquida é substituída por um algum solvente, podendo ser o metanol, etanol, água, entre outros. Esse processo apresenta um produto final com até 98% de espaços em sua estrutura ocasionando um material muito poroso (GURAV; JUNG; PARK; KANG *et al.*, 2010).
- Criogel (do grego crio = frio), esse método consiste no congelamento da fase líquida do gel seguida por sua remoção via métodos de sublimação sob vácuo (PAJONK; REPELLIN-LACROIX; ABOUARNADASSE; CHAOUKI *et al.*, 1990).

3.3 SISTEMAS HÍBRIDOS SÍLICA/ORGÂNICO

Materiais híbridos são constituídos pela combinação em escala molecular de componentes orgânicos e inorgânicos. Esses materiais, normalmente, apresentam propriedades complementares, por exemplo: flexibilidade, elasticidade e baixa densidade, características de polímeros orgânicos, combinadas com estabilidade térmica e química, resistência mecânica e alta transparência, características de materiais inorgânicos (KURAYAMA; SUZUKI; OYAMADA; FURUSAWA *et al.*, 2010; SANCHEZ; BELLEVILLE; POPALL; NICOLE, 2011).

Entretanto, as propriedades dos materiais híbridos não são necessariamente resultados de uma soma simples das propriedades dos constituintes, mas sim o produto de uma sinergia entre eles. Tal sinergia agrega a essa classe de materiais um caráter multifuncional com ampla gama de aplicações, como por exemplo, a preparação de membranas (GOUDA; TAMER; KONSOWA; FARAG *et al.*, 2021), revestimentos (CHEN; WEN; FENG; YUAN, 2020), aplicações ópticas (FEUILLADE; CROUTXÉ-BARGHORN; CARRÉ, 2005; VILELA; ZANONI; DE OLIVEIRA; DE VICENTE *et al.*, 2022), catálise (EPIFANI; LEO; LOMASCOLO; VASANELLI *et al.*,

2003), desenvolvimento de sensores químicos e biosensores (REN; YANG; QI; SONAR *et al.*, 2021), entre outras.

Apesar de os materiais híbridos já estarem presentes no contexto industrial desde a década de 1940, com algumas patentes estabelecidas por empresas como Dupont, Dow Corning, 3M e principalmente com aplicações em tintas, é apenas no período entre 1980 e 1995 que um grande avanço no desenvolvimento desses materiais acontece. Esse avanço se dá devido à concentração da comunidade científica na área de síntese por sol-gel, estabelecendo a principal rota de obtenção desses materiais (SANCHEZ; BELLEVILLE; POPALL; NICOLE, 2011).

O termo “híbrido orgânico-inorgânico” passa a ser adotado nesse período iniciado na década de 80 e abrange uma variedade relativamente grande de composições e espécies híbridas. Como a combinação das fases orgânica e inorgânica ocorre em dimensões moleculares, a interface entre essas fases desempenha um papel central para classificação das diferentes espécies em duas classes (SANCHEZ; BELLEVILLE; POPALL; NICOLE, 2011). São elas:

- Classe I: os componentes orgânicos e inorgânicos se conectam via ligações mais fracas (pontes de hidrogênio, Van de Waal ou algumas ligações iônicas)
- Classe II: as fases orgânicas e inorgânicas estão totalmente ou parcialmente ligadas entre si por ligações fortes caracterizadas por uma sobreposição orbital (ligações covalentes).

No caso dos materiais ORMOSIL três subdivisões podem ser estabelecidas (JOSÉ; PRADO, 2005), são elas:

- **Tipo I** – os componentes orgânicos e inorgânicos não se ligam ou se conectam por ligações fracas (classe I) e as moléculas de fase orgânica ocupam poros da rede inorgânica de sílica. Durante o processo de policondensação no estágio *sol* da síntese, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de *gel* essas moléculas ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica. Geralmente a estrutura tem escala nanométrica nas três dimensões.
- **Tipo II** – A ligação entre a fase orgânica e a inorgânica é feita por meio de ligações de hidrogênio (classe I) que impede a separação de fase e conferindo transparência ao compósito. Geralmente apenas duas dimensões têm escala

nanométrica, como por exemplo nanotubos de carbono, e é amplamente utilizado para controle da porosidade em géis de sílica.

- **Tipo III** – As fases orgânica e inorgânica se ligam de forma covalente (classe II). A natureza mais forte da ligação melhora as propriedades mecânicas e térmicas desses híbridos e, em geral, apenas uma fase dispersa está em escala nanométrica, por exemplo, sob a forma de lâminas ou nanopartículas.

No presente trabalho será estudada a matriz híbrida sílica/orgânico de precursores GPTS e TEOS. A partir desses alcóxidos, a sílica estabelece ligações covalentes com a parte orgânica gerando um produto ORMOSIL do tipo III, apresentando propriedades de grande interesse para aplicações ópticas e espectroscópicas (ABEGÃO, 2017; de VICENTE 2018) (ABEGÃO; MANOEL; OTUKA; FERREIRA *et al.*, 2017; DE VICENTE; FREDDI; OTUKA; MENDONÇA *et al.*, 2018; VILELA; ZANONI; DE OLIVEIRA; DE VICENTE *et al.*, 2022).

3.4 TERRAS-RARAS

As terras raras (TRs) compreendem um grupo de 17 elementos metálicos quimicamente semelhantes denominados lantanídeos que vai do número atômico 57 ao 71 e também os elementos escândio e ítrio com as respectivos siglas e número atômico (Sc; 21) e (Y; 39) (BINNEMANS; JONES; BLANPAIN; VAN GERVEN *et al.*, 2013; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992). Segundo recomendações da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y, conforme apresentado Figura 5 (SOUSA; GALAÇO; SERRA, 2020).

Figura 5 - Representação da Tabela Periódica com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras.

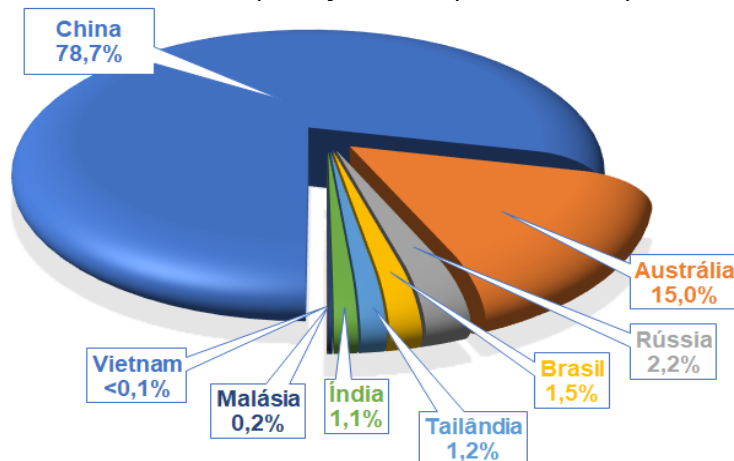
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Lantanídeos	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Actinídeos	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Fonte: (SOUSA; GALAÇO; SERRA, 2020).

Os TRs não são encontrados como metais puros, ao contrário, são encontrados agregados a uma variedade de minerais, incluindo silicatos, óxidos, carbonatos, fosfatos e halogenetos e, portanto, os tornam custosos para seu isolamento e separação. Entretanto, apesar do nome Terras-Raras, estes elementos são considerados abundantes, com exceção do promécio. Estima-se a reserva de TRs em mais de 100 milhões de toneladas ao redor do mundo, sendo que quase um terço encontra-se em território chinês. Quando se pensa em extração e produção de TR o papel da China se torna ainda mais expressivo, por volta de 80% da produção mundial (SOUSA; GALAÇO; SERRA, 2020). A Figura 6 apresenta o percentual comparativo de produção de TR por diferentes países, estimado no ano de 2020.

Figura 6 - Percentuais de produção de TR por diferentes países.



Fonte: Adaptado de (SOUSA; GALAÇO; SERRA, 2020).

De forma geral, os raios iônicos dos elementos na tabela periódica aumentam com o número atômico. Isso que não ocorre para os TRs, que exibem uma redução de seus raios iônicos com o aumento do número atômico. Essa redução é denominada “contração de lantanídeos” e pode ser atrelada ao fato de que, à medida que se atravessa as séries de lantanídeos, a carga crescente no núcleo – associado ao aumento do número atômico – faz com que os níveis eletrônicos desses elementos sejam puxados para mais perto do núcleo do átomo. Esse aumento de atração não é compensado pela adição de elétrons, pois eles ocupam uma subcamada interna 4f que é fortemente protegida dos subníveis eletrônicos. Essa característica é o fator mais importante que governa as propriedades espectroscópicas dos TRs (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

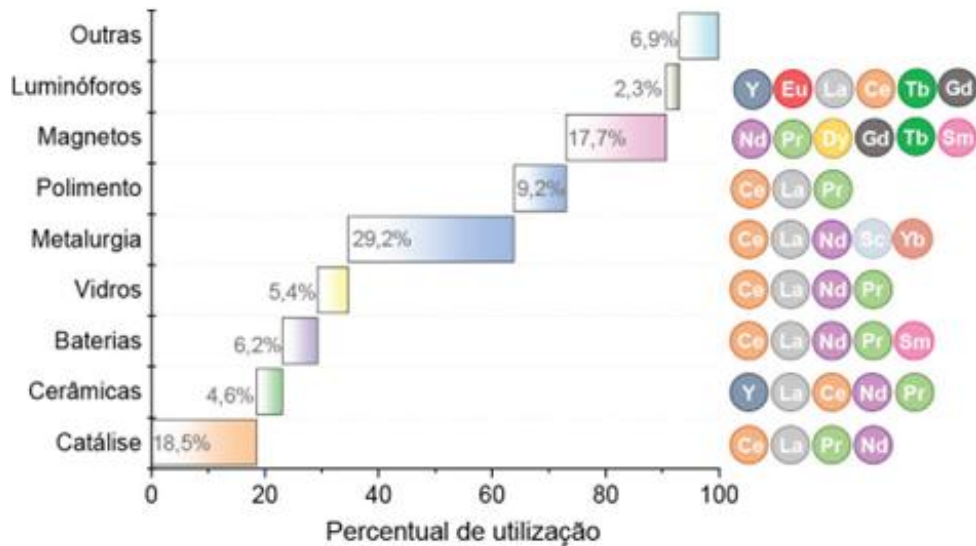
Dois tipos de configuração eletrônica são possíveis para os elementos lantanídeos: $[Xe]4f^n6s^2$ e $[Xe]4f^{(n-1)}5d6s^2$, onde $[Xe]$ representa a distribuição eletrônica do xenônio e n varia entre 1-14. Há uma predominância destes elementos no estado de ionização TR^{3+} mais estável, embora sejam observados os estados TR^{2+} para o Yb e Eu e TR^{4+} para o Ce e Tb. A ionização remove preferencialmente elétrons das camadas 6s e 5d.

A atividade óptica na região do visível e infravermelho por parte dos íons trivalentes é atribuído às transições internas dentro do nível 4f, as quais são proibidas por dipolo elétrico por não haver mudança de paridade exigida pela regra de seleção de Laporte ($\Delta L = \pm 1$) (GUPTA; SINGH; BHAGWAN; SINGH, 2021). Contudo, a interação com o campo da matriz hospedeira e/ou com estados vibracionais provoca a mistura de estados eletrônicos de paridades opostas $4f^{(n-1)}5d$ nos estados 4f possibilitando a ocorrência destas transições. Devido à baixa probabilidade, em geral, as intensidades das transições 4f-4f são relativamente baixas caracterizadas por linhas estreitas de emissão e absorção, consequência da fraca interação com o campo ligante. Por outro lado, além das transições $4f^N-4f^N$, também podem ocorrer em sistemas com Terras-Raras transições do tipo $4f^N-4f^{(N-1)}5d$ permitidas por paridade, que geram intensas absorções e emissões com bandas alargadas. A luminescência do Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição (ANDRADE; LIMA; BAESSO; NOVATSKI *et al.*, 2012; FARIAS; SANDRINI; VIANA; BAESSO *et al.*, 2015).

A demanda por elementos de terras raras disparou nos últimos anos devido ao seu uso crescente em inúmeras aplicações de alta tecnologia, incluindo ímãs permanentes de alta resistência, fósforo para displays eletrônicos, aplicações em uma

variedade de tecnologias de energia renovável e como ligantes em metais (SOUSA; GALAÇO; SERRA, 2020). A Figura 7 apresenta as principais aplicações das TRs com seus respectivos percentuais de utilização, em termos do volume total.

Figura 7 - Principais aplicações das TRs com seus respectivos percentuais de utilização, em termos do volume total.



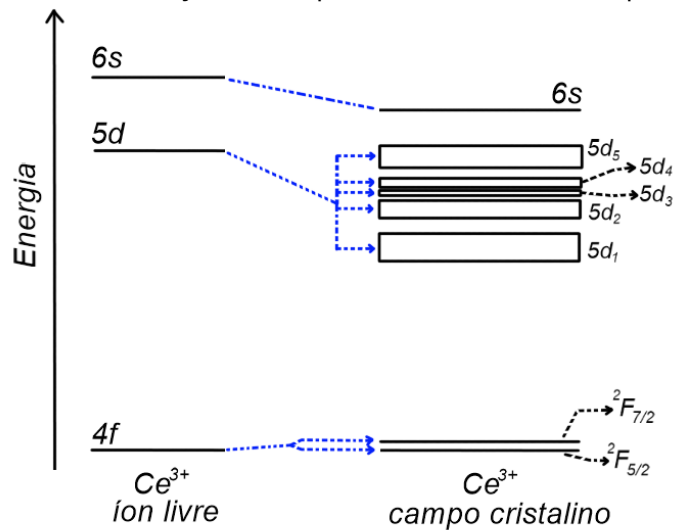
Fonte: (SOUSA; GALAÇO; SERRA, 2020).

3.4.1 Cério

Dentre os elementos terras-raras, o cério é encontrado em maior abundância nas reservas mundiais – geralmente na forma de óxidos Ce_2O_3 e CeO_2 – e oferece várias aplicações importantes, como catalisadores, células de combustível, filmes ópticos, materiais de polimento, sensores de gás, entre outros (ZHANHENG, 2011; ZHOU; LI; CHEN, 2017).

O cério neutro possui uma configuração eletrônica $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$ e na forma de íon pode ser encontrado nos estados trivalente, $[Xe] 4f^1 5d^0 6s^0$, e tetravalente, $[Xe] 4f^0 5d^0 6s^0$. O íon trivalente é opticamente ativo e suas propriedades espectroscópicas são atribuídas à configuração final dos seus níveis de energia quando inserido em uma matriz hospedeira (REISFELD; PATRA; PANCZER; GAFT, 1999). A Figura 8 mostra um esquema simplificado para os níveis de energia do cério trivalente a forma de íon livre e sob interação com campo cristalino da matriz.

Figura 8 - Diagrama comparativo dos níveis de energia eletrônico do Ce^{3+} na forma de íon livre e submetido a interação de campo cristalino da matriz hospedeira.



Fonte: Adaptado de (CHEN; CHEN; LIU *et al.*, 2015; REISFELD; PATRA; PANCZER; GAFT, 1999).

A interação com o campo cristalino da matriz resulta em um deslocamento global do nível 5d do Ce^{3+} para menores energias, comprado aos valores de íons livres, e esse deslocamento aumenta com o grau de covalência da ligação cério-ânion. Além disso, a interação spin-órbita divide o estado fundamental 4f em dois estados $2F_{5/2}$ e $2F_{7/2}$. Como a camada 4f é blindada pelos elétrons das camadas 5s e 5p, a divisão geral dos estados $2F_J$ é pequena ($\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$). Dependendo da simetria do local, a degeneração do estado 5d é parcial ou completamente removida, promovendo uma separação em até cinco subníveis. A divisão global do nível 5d é tipicamente da ordem de 10000 cm^{-1} (CHEN; CHEN; LIU *et al.*, 2015; REISFELD; PATRA; PANCZER; GAFT, 1999).

Já as propriedades ópticas do íon tetravalente são atribuídas à teoria de orbital molecular. Nos orbitais preenchidos que surgem dos níveis do Ce^{4+} e o meio circundante, os elétrons ficam localizados preferencialmente nos ligantes se estendendo pouco ao átomo de cério. Por outro lado, os orbitais vazios ou semipreenchidos aumentam a capacidade de aceitação eletrônica e, quando exposto à luz por exemplo, favorecem transições de transferência de carga (CT, *charger transfer*) do orbital 2p do oxigênio para o nível 4f não preenchido do íon terra-rara (BAZHUKOVA; SOKOVNIN; ILVES; MYSHKINA *et al.*, 2019; EBENDORFF-HEIDEPRIEM; EHRT, 2000).

Nos últimos anos, devidos às suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas, os íons de cério têm sido amplamente aplicados nos campos de

catalisadores, blindagem de ultra violeta, sensores químicos e controle de poluentes gasosos, células de combustível, diagnósticos médicos, entre outras aplicações (SHAN; LIU; LI; YANG, 2020).

3.5 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS (PROBLEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO UV)

Nas últimas décadas, a questão energética tem ganhado destaque e papel norteador na busca de novas tecnologias devido ao aumento do consumo ocasionado, dentre outros motivos, pelo crescimento populacional, por um novo padrão de consumo e o desenvolvimento econômico (CITARISTI, 2022). Sendo assim, o desenvolvimento e aprimoramento de fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis se torna extremamente necessário, principalmente devido às questões climáticas.

A energia solar é o recurso de energia renovável terrestre mais abundante e, dentre as abordagens desse tipo de energia, os painéis fotovoltaicos (PV) despontam como a tecnologia predominante no setor e a mais acessível ao consumidor final. No entanto, para serem economicamente viáveis, espera-se que os módulos fotovoltaicos mantenham seu rendimento, perda de eficiência inferior a 20%, por 25 a 30 anos nas condições em que são instalados (KIM; RABELO; PADI; YOUSUF *et al.*, 2021). Diante disso, faz-se necessário um maior entendimento quanto à confiabilidade e à vida útil de um sistema fotovoltaico, bem como o desenvolvimento de tecnologias buscando prolongar sua durabilidade.

Um painel PV é constituído por um conjunto de múltiplas células conectadas que fornecem energia a partir da conversão da radiação solar em corrente elétrica. As células solares são divididas em três grupos geracionais de tecnologia distintas (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017).

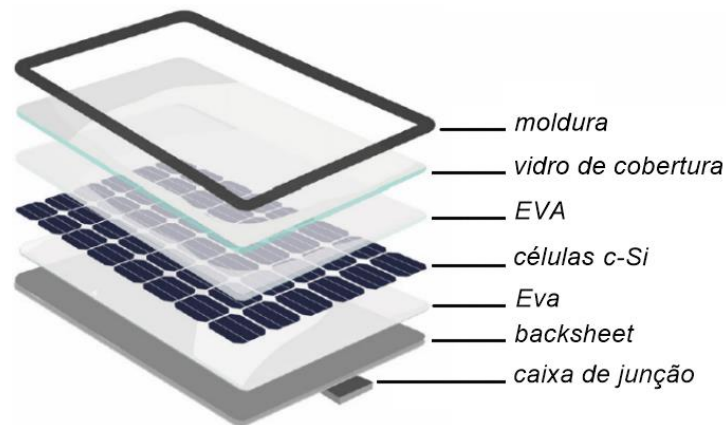
A primeira geração é definida pelas células de silício mono ou policristalino (c-Si). Essa geração tem mais de 95% da participação no mercado devido às vantagens da indústria como, baixo custo de fabricação e alta confiabilidade do material (SHEN; ZHAO; LIU, 2022). A segunda geração, também conhecidas como células fotovoltaicas de película, é definida por um grupo de células constituídas por módulos de diferentes espécies, como por exemplo, silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) e disseleneto de cobre-índio (CIS).

Por serem geralmente semitransparentes e flexíveis, essa geração tem sido bastante direcionada para aplicações arquitetônicas diversificadas. Por sim, a terceira geração é definida pelas células fotovoltaicas orgânicas (OPV), células *dye-sensitized solar cell* (DSSC) e células baseadas em pontos quânticos (*quantum dots*).

Um painel fotovoltaico da primeira geração dominante no mercado, além das células de Si, é constituído por (Figura 9):

- **Tampa frontal** para proteção mecânica, geralmente de vidro (cover glass), mas pode ser encontrado módulos utilizando resinas termoplásticas;
- **Encapsulante** utilizado para proporcionar a adesão entre o vidro frontal e as células solares, geralmente são polímeros, sendo o mais comum o copolímero de Etileno Acetato de Vinila (EVA);
- **Folha traseira** (*backsheet*) de polímeros fluorados, o mais utilizado é o fluoreto de polivinila, conhecido como Tedlar® (TPT);
- **Borda de vedação** geralmente uma borracha butílica ou silicone;
- **Caixa de junção** para conexões elétricas, localizado na parte traseira do módulo;
- **Moldura estrutural** de alumínio ou plástico.

Figura 9 - Componentes de um módulo fotovoltaico de silício cristalino.



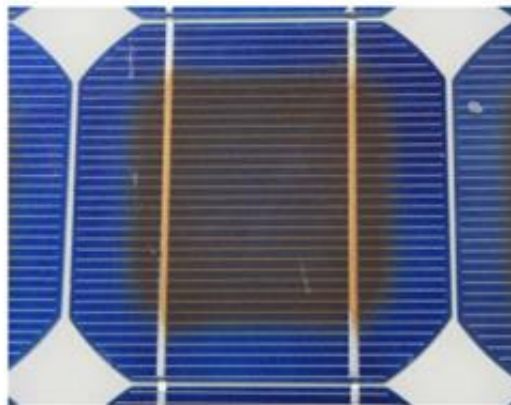
Fonte: Adaptado de (ARYAN; FONT-BRUCART; MAGA, 2018).

A eficiência de um painel fotovoltaico está diretamente ligada à sua degradação, devido principalmente às condições ambientais e climáticas como, irradiação solar, temperatura, umidade e intensidade da radiação ultravioleta (UV). Os principais problemas de degradação gerados são: abrasão mecânica, impurezas,

acúmulo de sujeira e detritos no vidro, degradação fototérmica, oxidação e degradação do encapsulante, interdifusão dos íons e reações na interface polimérica que causam reações de delaminação.

Dentre esses problemas destaca-se a fotodegradação dos encapsulantes poliméricos mais especificamente do EVA, majoritariamente utilizado nos painéis comerciais por exposição à radiação ultravioleta (UV). Como a radiação nessa região do espectro eletromagnético tem energia suficiente para exceder a energia de dissociação das ligações covalentes dos polímeros, quando exposto a UV o encapsulante sofre reações que alteram sua estrutura polimérica primária, causando reticulação ou quebra das cadeias e outras alterações químicas. Deste modo, a fotodegradação gera um amarelamento (*yellowing*) do EVA, Figura 10, que é originalmente transparente, levando a uma queda na transmitância do sistema e, conseqüentemente, redução na irradiação da célula de Si e perda de eficiência do painel.

Figura 10 - Exemplo de amarelamento do encapsulante EVA devido à exposição à radiação UV.



Fonte: (WOHLGEMUTH; KEMPE; MILLER, 2013).

Com a finalidade de reduzir a incidência de UV sobre o encapsulante, alguns fabricantes adotam a adição de íons de cério no vidro de cobertura, devido a sua propriedade de absorção óptica nessa região. Em primeira análise, a adição de cério no vidro seria um método promissor para o prolongamento na vida útil do painel PV, entretanto, um efeito colateral surge desse processo.

Quando inserido na matriz vítrea, geralmente matriz soda-lime, o cério pode coexistir nos estados Ce^{3+} e Ce^{4+} e, devido ao processo de produção em larga escala, é impossível que o vidro não contenha íons de ferro em sua composição, especialmente Fe^{3+} . Uma vez exposto à radiação UV, o Ce^{3+} oxida para Ce^{4+} e a

reação de redução de contrapartida é do Fe^{3+} para Fe^{2+} . O problema dessa dopagem com cério surge pelo fato de que o íon Fe^{2+} apresenta forte absorção em torno de 1050 nm, que é muito próximo da região de máxima eficiência da célula de silício, gerando uma redução na performance de geração de energia do painel PV (DE OLIVEIRA; CARDOSO; VIANA; LINS, 2018).

Para Kempe e colaboradores (KEMPE; MORICONE; KILKENNY, 2009), uma alternativa esse problema seria a aplicação de um filme ou película de cobertura, com potencialidade de filtro UV, aplicada sobre o vidro de cobertura ou até mesmo entre o vidro e o EVA. Isso abre a linha de estudos para o desenvolvimento de um material com composição e propriedades otimizadas para tal aplicação e é exatamente nesse contexto que surge a motivação par o presente projeto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados para a síntese da matriz híbrida à base de GPTS/TEOS e das amostras dopadas Ce:GPTS/TEOS estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese das amostras estudadas.

Reagentes	Marcas	Purezas (%)	Fórmula Molecular
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Sigma-Aldrich	> 99	Si(OC ₂ H ₅) ₄
3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS)	Sigma-Aldrich	> 99	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si
Acetato de Cério (III) Hidratado	Sigma-Aldrich	> 99	Ce(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O
Etanol	Dinâmica	>99	C ₂ H ₅ OH
Ácido Nítrico	ALPHATEC	>99	HNO ₃
Água Deionizada	-	-	H ₂ O

Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Síntese da Matriz Híbrida Sílica/Orgânico

A matriz híbrida foi sintetizada por processo de sol-gel via hidrólise ácida dos precursores alcóxidos GPTS e TEOS, segundo metodologia descrita por F.S. de Vicente (DE VICENTE; FREDDI; OTUKA; MENDONÇA *et al.*, 2018). As proporções molares estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes usados na matriz GPTS-TEOS e respectivas proporções molares.

Reagentes	Proporções molares (mol)
Tetraetoxissilano (TEOS)	1
3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS)	1
Água Deionizada	4
Etanol	0,4
Ácido Nítrico (HNO ₃)	0,07

Fonte: Autoria própria (2023).

Inicialmente foi preparada uma solução com 60 mL (0,27 mol) de GPTS, 61 mL (0,27 mol) de TEOS e 6,5 mL (0,11 mol) de etanol. Essa mistura foi mantida em condições de refluxo, com agitação mecânica à temperatura de 80°C durante 30 minutos para homogeneização. Decorrido esse período, a mistura de alcóxidos foi resfriada novamente à temperatura ambiente e então, adicionada por gotejamento uma solução catalisadora ácida pré-preparada com 19,7 mL (1,09 mol) de água deionizada e 0,85 mL (0,02 mol) de ácido nítrico. Após total adição da solução catalizadora, a solução final foi novamente colocada em refluxo sob agitação mecânica a 80°C e mantida assim por aproximadamente 24 horas de forma a garantir a hidrólise completa dos precursores.

Após esse processo, a fase “sol” da matriz híbrida está pronta, resultando em uma solução viscosa, totalmente translúcida e estável. Se mantida em temperatura ambiente e protegida de luz, a mesma pode ser armazenada por até um ano sem que se inicie o estágio de gelificação.

4.2.2 Síntese dos Xerogéis Dopados com Cério

Para o processo de dopagem, foi preparada em temperatura ambiente uma solução de 0,1 g de acetato de cério em 5 ml de água deionizada. A partir dessa solução inicial, foram realizadas quatro diluições para obtenção das demais concentrações para soluções dopantes. Cada uma das soluções preparadas está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações em g/mL das soluções dopantes de Acetato de Cério (III).

Solução	Concentração Acetato de Cério (III)
	(g/mL)
1	0,020
2	0,010
3	0,005
4	0,002
5	0,001

Fonte: Autoria própria (2023).

Em seguida, a síntese das amostras dopadas com Ce foi estabelecida a partir da mistura da matriz híbrida de GPTS/TEOS na fase *sol* com as soluções dopantes

seguindo a proporção de 4:1, respectivamente. As concentrações de acetato de cério (III) no *sol* dopado estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações em g/ mL de Acetato de Cério (III) no *sol* de GPTS/TEOS.

Número do <i>sol</i> dopado	Concentração Acetato de Cério (III) (g/mL)
1	4,0 x 10 ⁻³
2	2,0 x 10 ⁻³
3	1,0 x 10 ⁻³
4	4,0 x 10 ⁻⁴
5	2,0 x 10 ⁻⁴

Fonte: Autoria própria, (2023).

Para o processo de secagem e obtenção dos xerogéis, foram separados volumes de 1 mL tanto da matriz quanto de cada amostra dopada e acondicionados em potes de acrílico selados. Esses potes foram mantidos por trinta dias dentro de uma estufa com temperatura controlada a 40°C, iniciando-se o processo de gelificação do material híbrido. Posteriormente, foi aberto um pequeno orifício na tampa de cada pote e a temperatura da estufa foi ajustada para 50°C, na qual o sistema permanece por mais 10 dias sofrendo um processo de secagem lenta. Finalmente, as amostras foram removidas dos recipientes e mantidas a 80°C por 24h para um processo de total densificação.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Densidade de Massa (Princípio de Arquimedes)

A densidade de massa (ρ) de um dado material é definida pela razão entre a sua massa e o seu volume, equação (3):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Porém, no presente trabalho, as densidades das amostras sintetizadas foram determinadas a partir do princípio de Arquimedes, o qual possibilita a determinação

dessa grandeza mesmo para sólidos cujo volume não é facilmente determinado. Neste método, a densidade é obtida por meio da equação (4):

$$\rho = \left(\frac{m}{m - m_a} \right) \rho_{\text{água}} \quad (4)$$

onde ρ é a densidade da amostra estudada, $\rho_{\text{água}}$ é a densidade de um líquido conhecido – para essa medida foi usada água destilada em temperatura ambiente –, m é a massa da amostra aferida em ar e m_a é a massa aparente aferida com a amostra submersa em água. Para medida das massas foi utilizada uma balança analítica (Kern ABT, Modelo 120-5DM).

4.3.2 Difratometria de Raios X

Para identificação da natureza estrutural, amorfa ou cristalina, das amostras sintetizadas foi utilizado um difratômetro de Raio X de bancada (modelo Miniflex 600, Rigaku - Figura 11) com radiação Cu K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com 40 kV e 30 mA. O intervalo de varredura foi definido $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ com um tamanho de passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2s/passos em modo semi-contínuo (*step scan*). Essas medidas foram realizadas no laboratório multiusuário Central de Análises, no edifício Politec da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR – Campus Pato Branco.

Figura 11 - Difrátômetro de Raio X (Miniflex 600, Rigaku). Central de Análises, Politec UTFPR-PB.

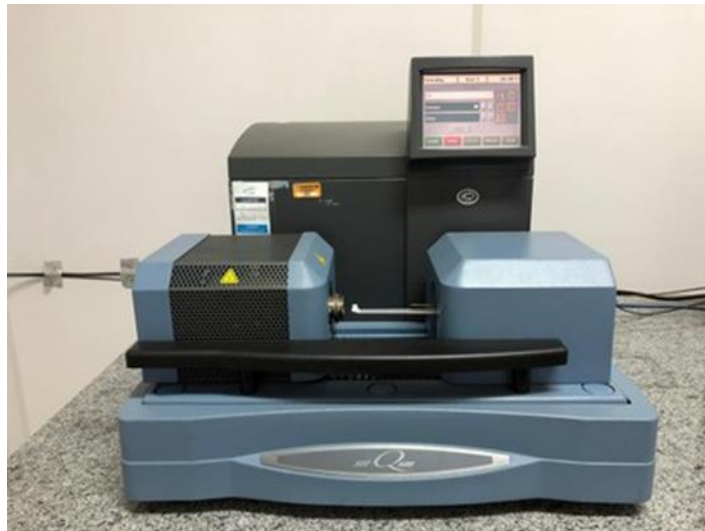


Fonte: Autoria própria (2023).

4.3.3 Análises Térmicas

A análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric analysis*) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC, *Differential scanning calorimetry*) foram empregadas com o intuito de identificação do perfil térmico das amostras sintetizadas para o presente trabalho. Os termogramas foram obtidos em um calorímetro diferencial (modelo SDT Q600, TA Instruments - Figura 12). Para cada medida foi utilizado aproximadamente 5 mg de cada amostra, acondicionadas em cadinho de platina e submetidas a uma programação térmica com taxa de aquecimento de 10 °C/min em um intervalo de 30 a 650 °C. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Essas medidas foram realizadas no laboratório multiusuário Central de Análises, no edifício Politec da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR – Campus Pato Branco.

Figura 12 - Analisador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments). Central de Análises, Politec UTFPR-PB.

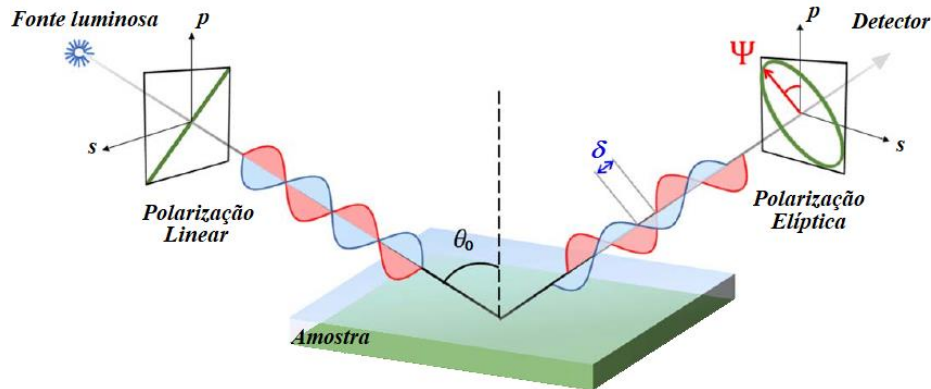


Fonte: A autoria própria (2023).

4.3.4 Espectroscopia Elipsométrica

A técnica de espectroscopia elipsométrica foi utilizada para obtenção dos valores de índice de refração (n) das amostras estudadas, em função do comprimento de onda. Esta técnica baseia-se na análise da mudança no estado de polarização de um feixe luminoso incidente, após sua reflexão na superfície da amostra de estudo.

Figura 13 - Representação esquemática da técnica de espectroscopia elipsométrica para um determinado ângulo de incidência (θ_0).



Fonte: (SOULT; SILLER; ZHU; GEHLHAAR *et al.*, 2022).

Resumidamente, como apresentado na Figura 13, um feixe de radiação policromática linearmente polarizado é incidido sobre a superfície da amostra com ângulo de incidência (θ_0) conhecido. A onda refletida pela amostra adquire polarização elíptica, gerando alterações tanto na fase (δ) quanto na amplitude (Ψ) das componentes do campo elétrico do feixe incidente. Esse feixe refletido passa por um monocromador, onde é decomposto em função do comprimento de onda, e por fim chega a um detector para análise de intensidade.

A mudança do estado de polarização pode ser expressa pela razão entre as componentes – paralelo (RP) e perpendicular (RS) ao plano de incidência – do campo elétrico refletido, conhecida como equação fundamental da elipsometria (SOULT; SILLER; ZHU; GEHLHAAR *et al.*, 2022), apresentada na equação (5):

$$\rho = \frac{R^P}{R^S} = \tan(\Psi) e^{i\delta} \quad (5)$$

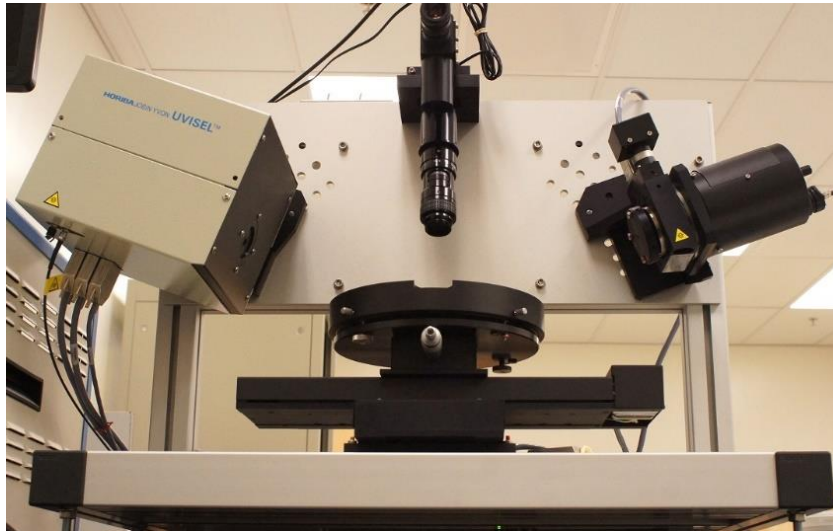
Finalmente, o índice de refração pode ser obtido pela solução numérica da equação (6)

$$\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 = \sin^2\theta_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2\theta_0 \right] \quad (6)$$

onde n_1 , n_0 e θ_0 são, respectivamente, o índice de refração da amostra estudada, o índice de refração do Ar e o ângulo de incidência da radiação policromática(FUJIWARA, 2007).

No presente trabalho, foi usando um Elipsômetro (modelo UVISEL Plus, HORIBA - Figura 14). As medições foram feitas em um intervalo de comprimento de onda de 190–1500 nm com ângulo de incidência de 55°. Essas medidas foram realizadas no laboratório de Espectrometria do Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP da Universidade Estadual de Maringá, UEM – Campus Sede.

Figura 14 - Elipsômetro (modelo UVISEL Plus, HORIBA). Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP – UEM.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*) foi aplicada com objetivo de identificação e caracterização dos grupos funcionais que estruturam a matriz estudada, bem como a identificação de possíveis mudanças estruturais causadas devido ao processo de dopagem dessa matriz.

Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} . Para tal foi utilizado espectrômetro (model Vertex 70v, Bruker - Figura 15) com acessório de Refletância Atenuada Total (ATR) no laboratório de Espectrometria do Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP da Universidade Estadual de Maringá, UEM – Campus Sede.

Figura 15- Equipamento FT-IR (modelo Vertex 70v, Bruquer). Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP – UEM.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.3.6 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

A fim de caracterizar a janela de transmissão óptica da matriz híbrida estudada, bem como possíveis variações em função da incorporação de cério como dopante, foi executada a análise de espectroscopia na região do Ultravioleta-Vísivel (UV-Vis).

A janela de transmissão de um material é decorrente das suas propriedades de absorção e reflexão, as quais atenuam o fluxo de radiação através dele. Essa atenuação é descrita pela lei de Beer-Lambert (BACH; NEUROTH, 1998), dada na equação (7):

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (7)$$

onde I e I_0 representam, respectivamente, as intensidades de radiação incidente e transmitida, α é o coeficiente de absorção óptico e L a espessura da amostra. A razão entre a intensidade transmitida e a incidente estabelece a transmitância (T) do material. Entretanto, para materiais sólidos semitransparentes é necessário que seja realizada uma correção de reflectância (R) (BACH; NEUROTH, 1998).

Na superfície de incidência, parte do feixe é refletido fazendo com que a intensidade transmitida para dentro da amostra, imediatamente na fronteira, seja dada

por $I_0(1 - R)$. Dentro do material o feixe é atenuado de acordo com a lei de Beer-Lambert

$$I_d = I_0(1 - R)e^{-\alpha L} \quad (8)$$

e ao incidir na superfície de saída novamente parte do feixe é refletido. Dessa forma a intensidade transmitida através do material fica descrita pela relação:

$$I_T = I_d(1 - R) \quad (9)$$

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha L} \quad (10)$$

logo, o coeficiente de absorção óptico pode ser determinado por:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{I}{I_0(1 - R)^2}\right) = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{T}{(1 - R)^2}\right). \quad (11)$$

Para obtenção dos espectros de transmitância (T) e de refletância (R) foi utilizado um espectrofotômetro (modelo Lambda 1050, PerkinElmer - Figura 16) no intervalo espectral de 200-900 nm. Essas medidas foram realizadas no Complexo de Apoio à Pesquisa, COMCAP da Universidade Estadual de Maringá, UEM – Campus Sede.

Figura 16- Ilustração do espectrofotômetro (modelo Lambda 1050, PerkinElmer).



Fonte: Autoria própria (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por meio do método de síntese descrito na seção 1.2, foi preparado um conjunto de amostras da matriz híbrida GPTS/TEOS (1:1) dopadas com acetato de cério (III). A Figura 17 apresenta uma fotografia dos xerogéis obtidos ao fim do processo, as amostras estão organizadas da esquerda para direita de acordo com aumento da concentração de cério. A justificativa dos códigos de identificação de cada amostra será apresentada na próxima seção.

Pode-se perceber que os monólitos xerogéis apresentam excelente qualidade óptica, sendo que, apenas a amostra indicada pelo código 0.05Ce apresentou a formação de uma pequena rachadura. Isso é devido à criticalidade do processo de secagem da fase *sol* para obtenção do xerogel. Entretanto, com o aperfeiçoamento e domínio do processo de secagem, esse tipo de defeito tem sua recorrência reduzida significativamente.

Figura 17- Fotografia dos monólitos xerogéis sintetizados para este trabalho. Da esquerda para a direita a concentração de Cério aumenta de 0 (base) a 1% em massa.



Fonte: A autoria própria (2023).

5.1 DENSIDADE DE MASSA

Durante o processo de secagem das amostras para obtenção dos monólitos xerogéis, ocorre uma redução drástica no volume do sistema devido à eliminação dos solventes, alterando a concentração do dopante no sistema final com relação àquela estabelecida na fase de solução.

Determinar as concentrações de cério nos xerogéis Ce:GPTS/TEOS, bem como o número de íons por centímetro cúbico, é extremamente importante para estudos das propriedades ópticas e espectroscópicas desses materiais. Para isso, foram medidas a massa e a massa aparente em água de cada uma das amostras e a

partir do princípio de Arquimedes foram calculadas as respectivas densidades (ρ), as quais estão apresentadas na Tabela 5.

Em posse dos valores de densidade e a partir da análise estequiométrica, foram estimados os valores de concentração em massa (wt%) e o número de íons/cm³ de cério nas amostras sintetizadas. Esses valores também estão apresentados na Tabela 5. Os códigos adotados para identificação de cada amostra foram baseados nos respectivos valores de concentração de cério em massa. Daqui para frente serão usados esses códigos para referência das amostras no texto.

Tabela 5 - Valores de densidade (ρ), estimativa do número de íons/cm³ e da concentração em massa (wt.%) de Ce nos xerogéis GPTS/TEOS.

Número do <i>sol</i> / dopado	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,02$)	íons/ cm ³ ($\times 10^{18}$)	wt.% de Ce	Código do xerogel
1	1,39	29,9	1,10	1.00Ce
2	1,40	14,4	0,54	0.50Ce
3	1,41	7,2	0,27	0.25Ce
4	1,42	2,9	0,11	0.10Ce
5	1,43	1,4	0,05	0.05Ce
-	1,43	-	-	Base

Fonte: Autoria própria (2023).

Os valores de densidade obtidos não mostraram variação expressiva com a concentração de cério, permanecendo em torno de 1,4 g/cm³. Esse resultado é um primeiro indicativo de que a incorporação do dopante não causa alterações estruturais significativas na matriz base, uma vez que tais alterações levariam a mudanças na conformação espacial da rede, afetando o volume molar e consequentemente a densidade do material.

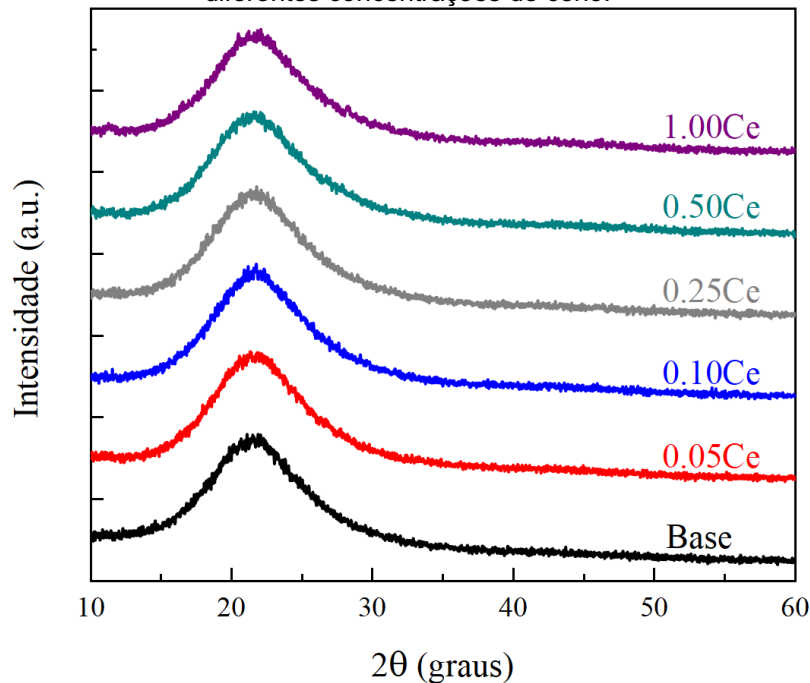
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 18 são mostrados os difratogramas de raios X para a série de xerogéis GPTS/TEOS não dopado (base) e dopados com cério. Podemos verificar a presença de uma larga banda na região de 2θ entre 15° e 30° que é o mesmo perfil difratográfico característico do estado amorfo da sílica (GONÇALVES; SABIONI;

FERRAZ; COSTA *et al.*, 2009; MUNIZ; SOARES; MONTAGNINI; MEDINA *et al.*, 2021; ZHANG; CAI; SI; GE *et al.*, 2012).

Além disso, a ausência de picos característicos de fases cristalinas em todos os difratogramas indica que a incorporação de acetato de cério como dopante, bem como o processo de condensação e secagem adotados para obtenção dos xerogéis, não induzem o processo de cristalização do sistema. Esse resultado concorda com a estabilidade nos valores de densidade indicando que o processo de dopagem não gera alterações significativas no perfil estrutural da matriz hospedeira.

Figura 18 - Difratogramas de raios X dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado (Base) e dopados com diferentes concentrações de cério.

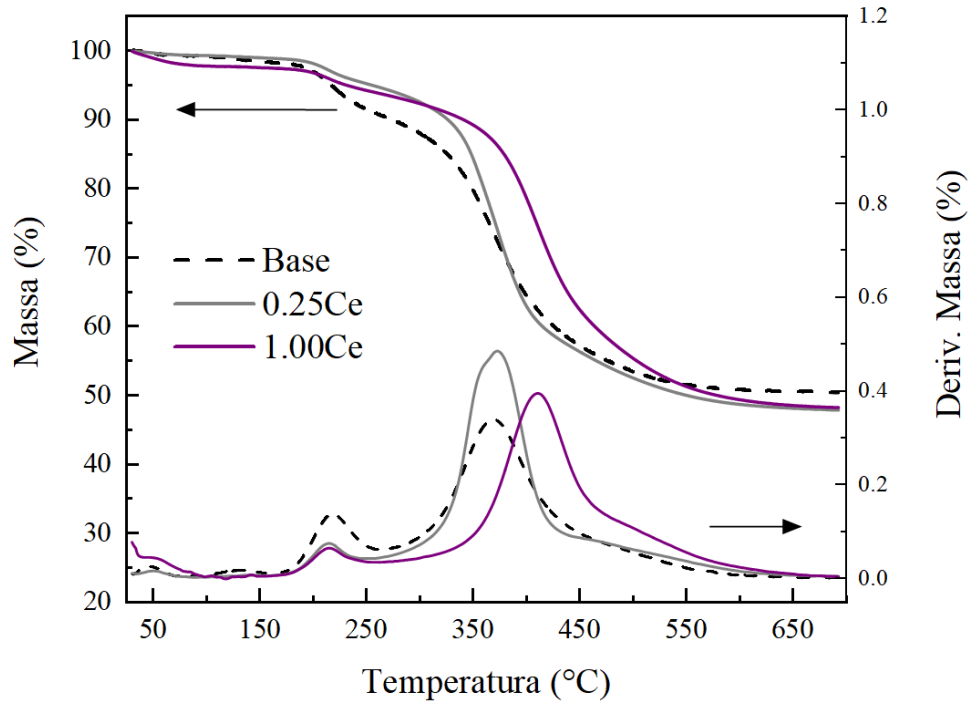


Fonte: Autoria própria (2023).

5.3 ANÁLISES TÉRMICAS (TGA/DSC)

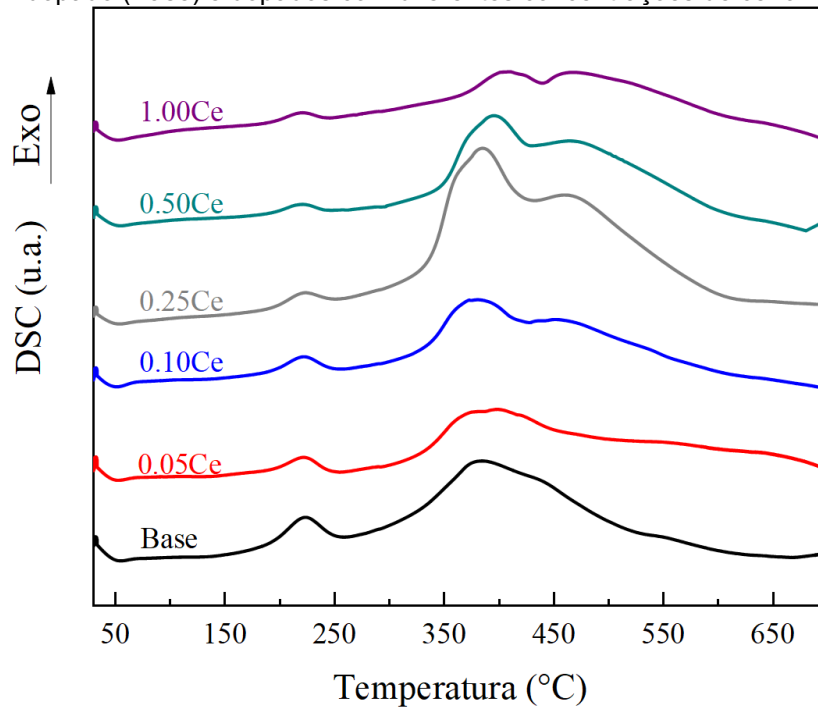
A Figura 19 mostra os resultados da análise termogravimétrica (TGA/DTGA) obtidos para Xerogéis GPTS/TEOS não dopado e dopados. Com intuito de facilitar a visualização dos históricos térmicos, são apresentados apenas os termogramas de três amostras de referência para as análises, o xerogel base e os xerogéis 0.25Ce e 1.00Ce. No entanto, enfatizamos que todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de perda de massa, no qual podem ser observados três estágios principais, são eles: (i) $T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$, (ii) $180 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$, (iii) $300 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 19 - Curva de análise térmica, perda de massa (TGA) e primeira derivada da perda de massa (DTGA), dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado (Base) e dopados com diferentes concentrações de cério.



Fonte: Autoria própria, (2023).

Figura 20 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado (Base) e dopados com diferentes concentrações de cério.



Fonte: Autoria própria, (2023).

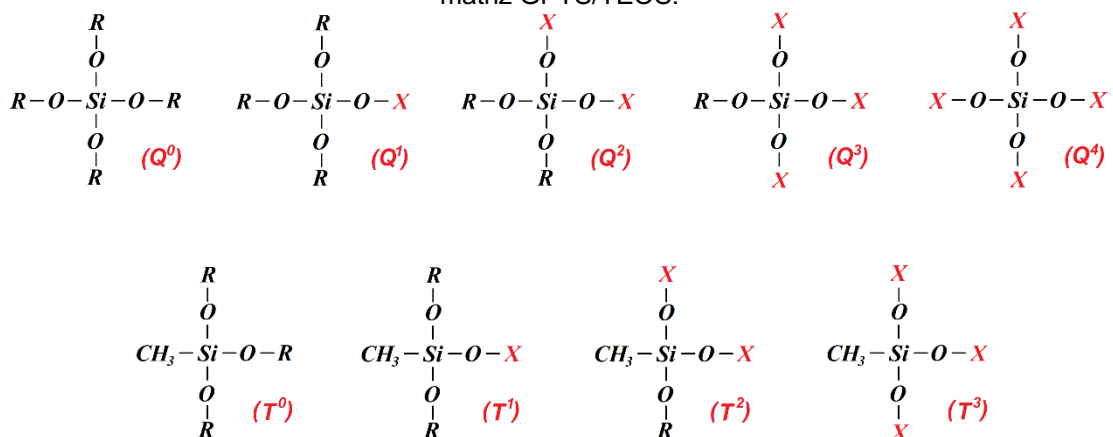
No primeiro estágio ($T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$) ocorre uma redução de massa muito pequena, menos de 2%, que é atribuída à perda de água e etanol residuais adsorvidos na estrutura do xerogel. Corroborando essa atribuição, um pequeno evento endotérmico está presente na curva calorimetria exploratória diferencial (DSC) na mesma faixa de temperatura, vide Figura 20.

Já no segundo estágio ($180 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$) uma perda de massa de cerca de 10% é observada para a amostra xerogel não dopada, ao passo que, para amostras de xerogel dopadas a perda de massa é de aproximadamente 5%. Também é observado a presença de um evento exotérmico nas curvas de DSC nesse intervalo de temperatura. Este evento está associado ao processos incompletos de polimerização de grupos epóxi e a degradação de grupos metóxi residuais do percursos GPTS (VILELA; ZANONI; DE OLIVEIRA; DE VICENTE *et al.*, 2022).

Por fim, o terceiro estágio ($300 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$) apresenta uma robusta redução de massa, cerca de 50% (Figura 19), e um pico exotérmico agudo (Figura 20) devido à decomposição de resíduos orgânicos ligados ao unidades T^n da matriz híbrida organossilicato (VILELA; ZANONI; DE OLIVEIRA; DE VICENTE *et al.*, 2022).

A notação Q^n e T^n é comumente utilizada na literatura para diferenciação de estrutura Si-O-R, em que R representa um grupo orgânico. Os índices Q e T são atribuídos as estruturas quaternária e ternária de oxigênio, já o índice n indica o número de outras estruturas de silício ligados àquela em questão (GLASER; WILKES; BRONNIMANN, 1989). A Figura 21 apresenta esquematicamente os diferentes tipos de estruturas de silicato possíveis na matriz GPTS/TEOS e as respectivas notações.

Figura 21 - Representação esquemática das possíveis espécies de silicato formados por *sol-gel* na matriz GPTS/TEOS.



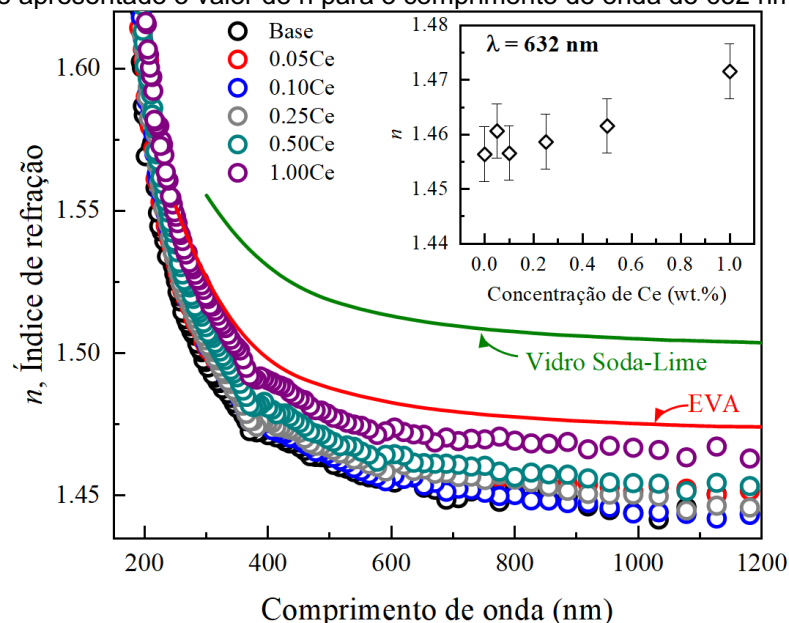
Fonte: Adaptado de Glaser; Wilkes; Bronnimann (1989).

É importante destacar também que, as curvas DSC (Figura 20) para os xerogéis dopados apresentam uma superposição de dois eventos térmicos dentro do terceiro estágio. O pico em temperatura mais alta, acima de 450 °C, também está associado à decomposição de grupos metil; no entanto, aparentemente, estes grupos provêm da estrutura do acetato de cério (III), uma vez que esse evento é pronunciado apenas nas amostras dopadas e com aumento de intensidade relativa em função da quantidade de dopante. Por outro lado, o pico em temperatura mais baixa é praticamente inalterado como em função da concentração de acetato de cério, indicando que sua incorporação não altera a estrutura base do xerogel GPTS/TEOS.

5.4 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A Figura 22 mostra os valores de índice de refração dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS em função do comprimento de onda da radiação incidente. Também estão apresentados os valores referente a um encapsulante EVA e um vidro Soda-Lime comerciais reportados na literatura (VOGT; HOLST; SCHULTE-HUXEL; BLANKEMEYER *et al.*, 2016). Os valores de n das amostras xerogéis são menores que os valores reportados para o vidro de Soda-lime e muito próximos dos valores do EVA comumente usados em painéis fotovoltaicos.

Figura 22 - Valores de índice de refração (n) dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS, de um vidro Soda-Lime padrão e de um encapsulante EVA, todos medidos em função do comprimento de onda. No destaque é apresentado o valor de n para o comprimento de onda de 632 nm.



Fonte: Autoria própria, (2023).

Em destaque na Figura 22 são mostrados os valores de n dos xerogéis em função da concentração de cério para o comprimento de onda fixo em 632 nm. Observa-se uma ligeira tendência de crescimento do índice de refração com o aumento da concentração do dopante, entretanto dentro do limite de dopagem adotado no presente trabalho, o valor de n da amostra com maior concentração ainda se encontra inferior os valores do vidro Soda-Lime e do EVA, ambos comumente usados em painéis fotovoltaicos comerciais.

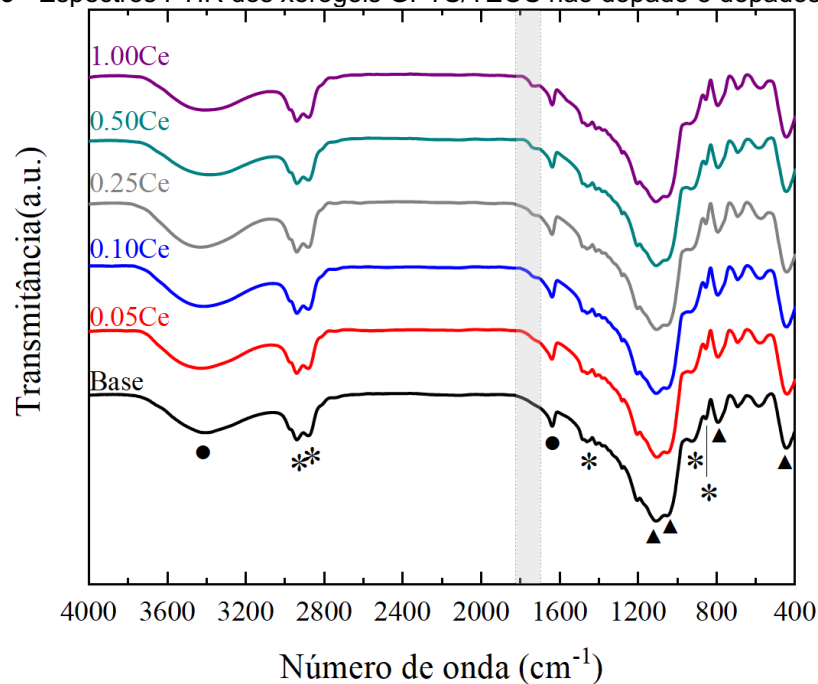
O índice de refração de um material semitransparente é uma das principais propriedades que o caracteriza como promissor ou não para aplicação como material de cobertura em painéis PVs. É fundamental que o material de estudo não contribua para diminuição de eficiência do painel, devido às perdas por reflectância atribuídas ao índice de refração. Essas perdas são minimizadas quando os componentes adjacentes em um painel PV possuem índices de refração semelhante, ou então, quando o elemento inferior – com relação a incidência de luz – possui índice menor que o da camada superior. Por exemplo, a interface ar/vidro em um painel PV tem uma incompatibilidade de índice de refração de aproximadamente 0,50 o que leva a uma refletância de cerca de 4%, causando redução na incidência de luz sobre a célula de silício e, conseqüentemente, uma redução na produção de energia elétrica.

Dessa forma, os resultados de índice de refração indicam que, a aplicação de uma camada de xerogel Ce:GPTS/TEOS entre o vidro de cobertura e o EVA não causaria perda de eficiência por reflectância na conversão de energia do painel fotovoltaico.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Medidas de FTIR foram realizadas com o intuito de investigar os principais grupos funcionais que estabelecem a estrutura dos xerogéis GPTS/TEOS, bem como possíveis alterações acarretadas pela incorporação do dopante acetato de cério (III). A Figura 23 apresenta os espectros dos xerogéis sintetizados no presente trabalho.

Figura 23 - Espectros FTIR dos xerogéis GPTS/TEOS não dopado e dopados com Ce.



Fonte: Autoria própria, (2023).

Como esperado, os espectros de absorção IR de todas as mostras são compostos por bandas características de uma rede silicato e grupos poliméricos, evidenciando a formação de um sistema híbrido. As principais bandas identificadas podem ser classificadas em três grupos distintos:

- **Grupo 1** (indicado na figura por triângulos sólidos): Bandas características de estrutura tridimensional de ligações siloxano. As bandas em aproximadamente 450 e 790 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, a flexão e a vibração simétrica do átomo de oxigênio em ligações Si-O-Si (MURASHKEVICH; LAVITSKAYA; BARANNIKOVA; ZHARSKII, 2008). Assim como, as bandas em 1048 e 1100 cm^{-1} são características das vibrações de alongamento assimétrico em ligações Si-O-Si (DARMAWAN; HANDAYANI; SAPUTRA, 2021; DUDÁS; LEN; IANĂȘI; PALADINI, 2020; VILELA; ZANONI; DE OLIVEIRA; DE VICENTE *et al.*, 2022).
- **Grupo 2** (indicado na figura por asteriscos): Bandas características dos modos de vibração da fase polimérica na estrutura do xerogel. As bandas em centradas em 860 e 915 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração do anel epóxi, já as bandas em 2875 e 2945 cm^{-1} são assinaturas de estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, dos grupos CH_3 e CH_2 (VILELA;

ZANONI; DE OLIVEIRA; DE VICENTE *et al.*, 2022). Por fim, a banda em torno de 1460 cm^{-1} é atribuída à deformação em tesoura dos grupos CH_2 (SHUKLA; KASISOMAYAJULA; PARAMESWARAN, 2008).

- **Grupo 3** (indicado na figura por círculos sólidos): Bandas características de molécula de água e hidroxila, que são observadas em $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ e centradas em 3420 cm^{-1} .

Outras bandas de absorção IR menos proeminentes também podem ser observadas. Por exemplo, as bandas centradas em torno de 580 e 690 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração do anel de siloxano (ADEOGUN; HAY, 2001) e ao estiramento simétrico da ligação Si-O (RANGELOVA; RADEV; NENKOVA; MIRANDA SALVADO *et al.*, 2011), respectivamente. A banda em 1210 corresponde à vibração de alongamento C-O (MAITY; KASISOMAYAJULA; PARAMESWARAN; BASU *et al.*, 2008), já a banda em 1285 cm^{-1} corresponde à vibração simétrica do Si- CH_3 (DARMAWAN; HANDAYANI; SAPUTRA, 2021).

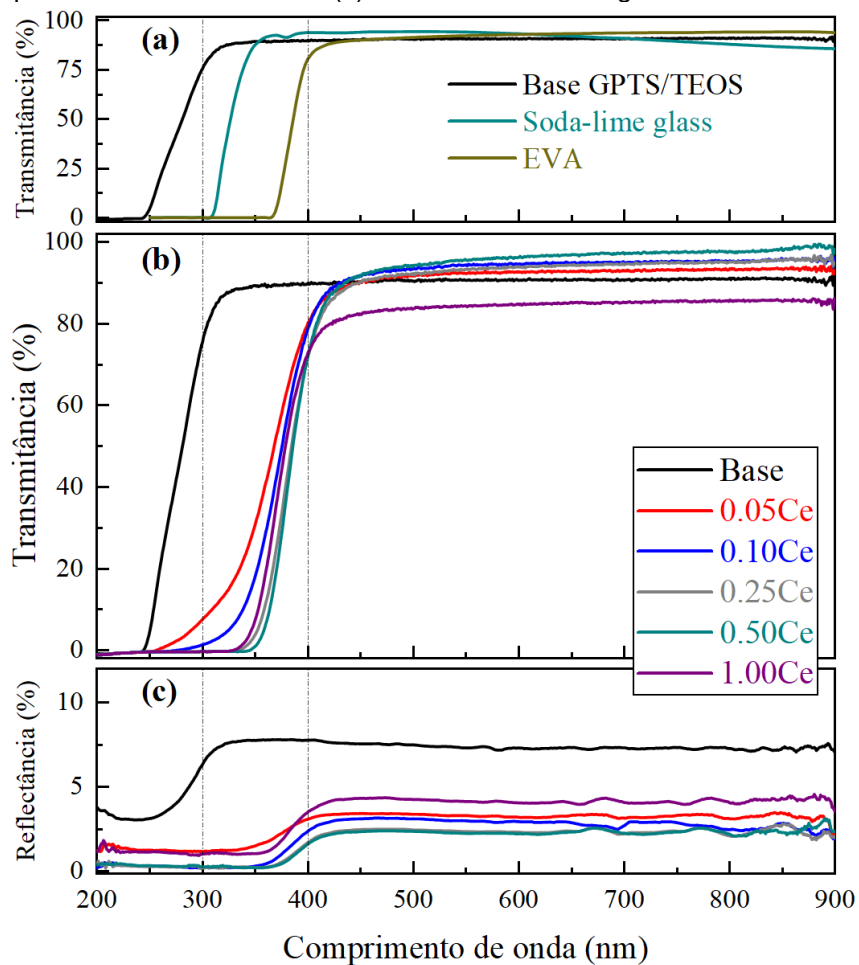
Ainda na Figura 23, a faixa cinza vertical destaca uma banda adicional em 1740 cm^{-1} , que é atribuída à vibração de alongamento C=O dos grupos carbonila (SASAKI; LANYI; NEEDLEMAN; YOSHIZAWA *et al.*, 1994). Fica claro que essa banda está presente apenas em espectros de xerogéis dopados, tendo sua intensidade relativa aumenta sutilmente em função da concentração do dopante. Isso sugere que a estrutura molecular do acetato ainda está presente residualmente na matriz do xerogel, o que concorda com o comportamento observando nos resultados de análise térmica.

Destaca-se também que, a forma e a posição das bandas características das estruturas de Si (grupo 1) e da fase polimérica (grupo 2) praticamente não sofrem nenhuma alteração com o aumento da quantidade de dopante, corroborando o entendimento de que o processo de dopagem não acarreta em alterações estruturais significativas na matriz base do xerogel GPTS/TEOS.

5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO UV-VIS

Na Figura 24 estão apresentados os resultados de espectroscopia UV-Vis. Verifica-se na Figura 24 (a) que o xerogel base GPTS/TEOS possui ampla janela de transmitância, com valores em torno de 90% para comprimentos de onda acima de 300 nm. Ainda na Figura 24 (a) estão apresentados os espectros de transmitância de um vidro Soda-Lime e um encapsulante EVA reportados na literatura (LEYRE; CAPPELLE; DURINCK; ABASS *et al.*, 2014), onde fica claro que o range de transmitância do xerogel base é significativamente maior que dos outros dois materiais referência.

Figura 24 - Resultados de espectroscopia UV-Vis. (a) Comparação entre os espectros de transmitância do xerogel GPTS/TEOS, do vidro comercial Soda-Lime e do EVA comercial; (b) Espectros de transmitância e (c) reflectância dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS.



Fonte: Autoria própria, (2023).

Nas Figura 24 (b) e Figura 24 (c) estão apresentados, respectivamente, os resultados de transmitância e de reflectância dos xerogéis GPTS/TEOS para

diferentes concentrações de dopante. A adição do cério como dopante provoca em um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda – efeito comumente chamado de “*redshift*” –, indo de aproximadamente 310 para 410 nm. Com isso, a absorção do xerogel dopado praticamente coincide com o perfil de absorção do encapsulante EVA. Esse resultado é extremamente importante na busca por um material para aplicação como filtro de proteção UV para painéis PV.

Mais especificamente, na Figura 24 (c), verifica-se que o xerogel não dopado apresenta reflectância uniforme de aproximadamente 7,5% para comprimentos de onda acima de 310 nm. Já nas amostras dopadas, a reflectância fica entre 2 e 3% e a borda de reflectância também sofre *redshift*. Esta redução da intensidade de reflectância mostra um comportamento antirreflexivo das amostras dopadas.

Diversos trabalhos na literatura abordando sistemas amorfos dopados com íons de cério atribuem essa borda de absorção às transições 4f-5d do cério trivalente (Ce^{3+}) e a banda de transferência de carga (TC) do cério tetravalente ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) (EBENDORFF-HEIDEPRIEM; EHRT, 2000; JIA; WEN; LUO; DONG *et al.*, 2020; SONTAKKE; UEDA; TANABE, 2016; TANIGUCHI; DA SILVA; DA SILVA; HERCULANO *et al.*, 2020; TAO; TSANG; ZHOU; RICHARDS *et al.*, 2012; ZHANG; LIN; YU; CHEN *et al.*, 2014).

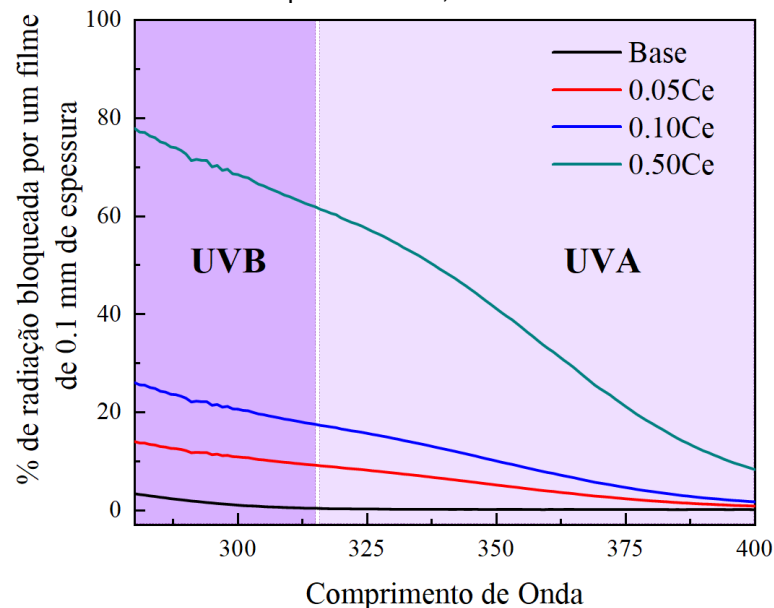
Uma vez que as transições 4f-5d e TC permitidas eletronicamente, elas apresentam bandas com altas intensidades de absorção e são bastante sensíveis às interações com o campo cristalino, o que altera suas posições características no espectro em função das composições da matriz hospedeira. A banda TC é geralmente atribuída a comprimentos de onda menores na região UV, ≤ 350 nm, enquanto as bandas de absorção características das transições 4f-5d ocorrem em comprimentos de onda comparativamente maiores, entre 350 e 500 nm (SONTAKKE; UEDA; TANABE, 2016; TAO; TSANG; ZHOU; RICHARDS *et al.*, 2012; ZHANG; LIN; YU; CHEN *et al.*, 2014).

A coexistência de Ce^{4+} e Ce^{3+} tem sido verificada em diferentes matrizes dopadas (JIA; WEN; LUO; DONG *et al.*, 2020; KOZLOVSKIY; ZDOROVETS, 2021; MASAI; SHINOZAKI; OKADA; KAWAGUCHI *et al.*, 2018; TANIGUCHI; DA SILVA; DA SILVA; HERCULANO *et al.*, 2020). No caso dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS, embora o cério seja adicionado a composição no estado de oxidação Ce^{3+} , ele pode ser oxidado para Ce^{4+} durante o processo de condensação e secagem. Desta forma, a presença dos dois estados de valência nas amostras de xerogel é possível. Entretanto, era

esperado que a transição 5d-4f apresentasse uma intensa emissão no visível, característica do Ce^{3+} (TANIGUCHI; DA SILVA; DA SILVA; HERCULANO *et al.*, 2020), o que não foi observado para nenhuma das amostras estudadas. Esse resultado sugere a predominância do estado Ce^{4+} para o dopante na matriz estudada, e que a banda TC seja a justificativa mais provável *redshift* observado na borda de absorção.

Para avaliar o potencial de aplicação do sistema estudado como filtro para bloqueio de radiação UV, foi realizada uma estimativa da capacidade de bloqueio do xerogel Ce:GPTS/TEOS com 0,1 mm de espessura e para algumas dopagens de interesse. Essa estimativa foi estabelecida a partir dos coeficientes de absorção óptico calculados pela equação (11). Os resultados dessa estimativa estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Estimativa de atenuação da radiação incidente pelo xerogel Ce:GPTS/TEOS com espessura de 0,1 mm.



Fonte: Autoria própria, (2023).

Como esperado, todas as amostras dopadas apresentam um valor de bloqueio na região UV, sendo que, a amostra de 0.50Ce apresenta valores realmente significativos para uma possível aplicação. Esta amostra absorve cerca de 70% da radiação UVB e 40% da UVA. Como mencionamos anteriormente, a degradação do encapsulante em PVs é extremamente sensível a radiação UVB.

Outra estimativa importante a ser feita é a de aumento de massa em um painel fotovoltaico devido à aplicação desse recobrimento xerogel Ce:GPTS/TEOS. Um painel comercial de porte pequeno (modelo KS20T, Kyocera Solar) tem dimensões de

52 x 35,2 cm² e massa de 2400 g (BELANÇON; SANDRINI; TONHOLI; HERCULANO *et al.*, 2022). Considerando que o xerogel cubra toda área do painel e que tenha a espessura de 0,01 cm, o volume adicional total seria de aproximadamente 18,3 cm³. Assumindo o valor médio para a densidade dos xerogéis estudados (~1,4 g/cm³), essa camada de cobertura geraria um adicional de 25,6 g, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 1% na massa total do painel. Esse aumento de massa é não crítico e não geraria novas demandas ou dificuldades ao processo de instalação dos painéis.

5.7 ENERGIA DE BAND GAP ÓPTICO

Em caráter de caracterização, também foram determinados os valores de *band gap* dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS, uma vez que a propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais são diretamente influenciadas por suas estruturas de banda.

Para sistemas amorfos aplica-se a teoria de Mott-Davis, a qual descreve a relação entre coeficiente de absorção óptico (α) e a energia do fóton incidente ($h\nu$) e introduz o conceito de energia do *band gap* óptico (E_{opt}). O valor de E_{opt} é determinado a partir da relação de Tauc, equação (12)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{opt})^m \quad (12)$$

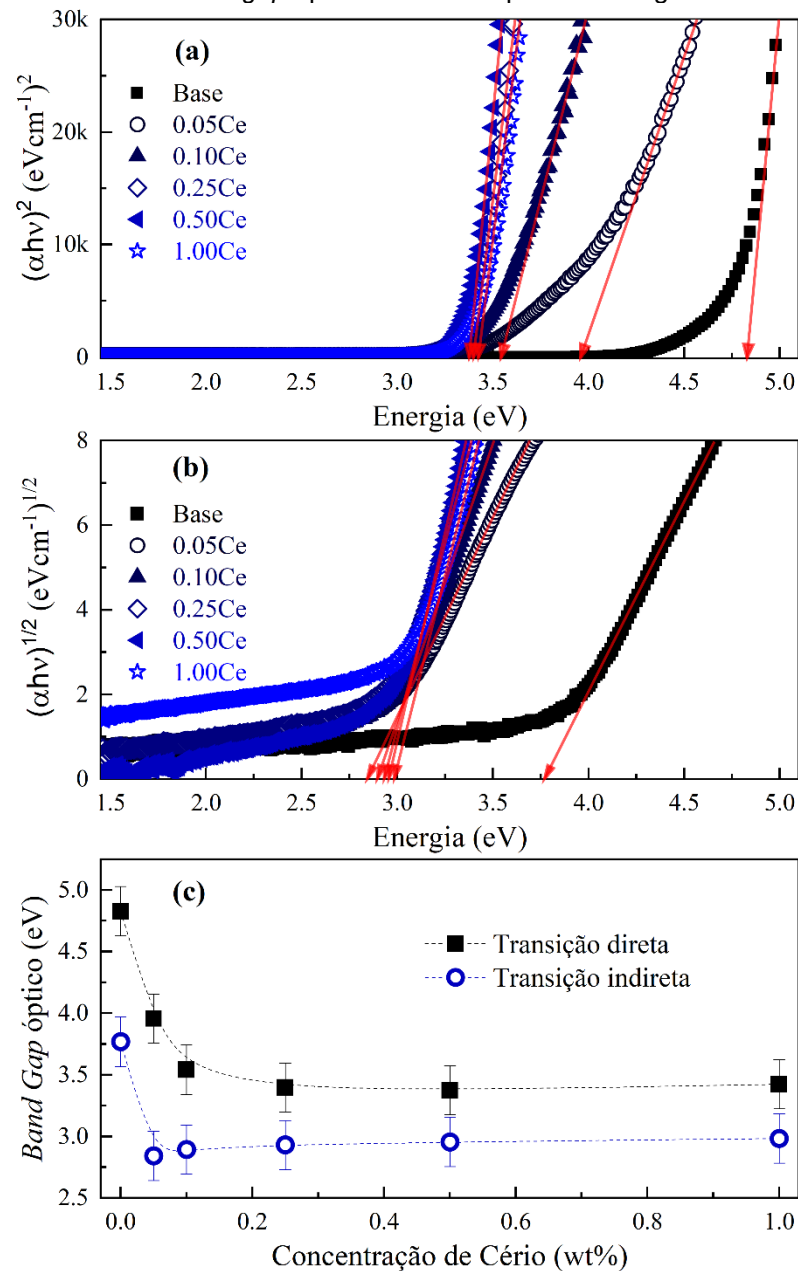
onde A é uma constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton (CHIALANZA; FACCIO; PEREIRA; MAROTTI, 2022; MOTT; DAVIS, 2012). O expoente m indica o tipo de transição característica do sistema, podendo assumir os valores de 1/2 e 2 que corresponde a transições permitidas diretas e indiretas, respectivamente. A partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/m} \times h\nu$, o ponto de cruzamento entre a extrapolação da região linear do gráfico com o eixo de energia $[(\alpha h\nu)^{1/m}=0]$ fornece o valor de E_{opt} .

Atualmente na literatura existe uma divergência quanto o tipo de transição – direta, indireta ou até mesmo a ocorrência de ambas transições – em sistemas amorfos (ABD-ELNAIEM; HUSSEIN; ASSAEDI; MEBED, 2021; GUNHA; MUNIZ; SOMER; GONCALVES *et al.*, 2022; HUANG; ZHENG; GUO; HUANG *et al.*, 2018; KAPOOR; GEORGE; BETZEN; AFFATIGATO *et al.*, 2000; KHAN; ALDALBAHI; AL

DWAYYAN, 2017; KULKARNI; JALI, 2018; REZVANI; FARAHINIA, 2015; WANTANA; KAEWNUAM; CHANTHIMA; KAEWJAENG *et al.*, 2018; ZEKRI; HERRMANN; TURKI; RÜSSEL *et al.*, 2019).

Para o estudo de xerogéis Ce:GPTS/TEOS, o gráfico $[(\alpha h\nu)^{1/m} \times h\nu]$ apresentou ótimo ajuste tanto para transições diretas quanto para indiretas ($m=1/2$ e $m=2$), mostrados nas Figura 26 (a) e Figura 26 (b). Os valores obtidos para E_{opt} direto e indireto, em função da concentração de dopante, são mostrados na Figura 26c.

Figura 26 - Valores de *band gap* óptico calculados para os xerogéis Ce:GPTS/TEOS.



Fonte: Autoria própria, (2023).

Para ambos os tipos de transições, os valores de E_{opt} apresentam uma redução inicial em função da concentração de dopante, seguido por uma estabilização nas concentrações de Ce acima de 0,25 wt.%. Essa redução do *band gap* para as amostras dopadas em comparação com as não dopadas pode ser atribuída a variação do número de oxigênios não ligados (NBO- “*non-bridging oxygen*”) nas estruturas de xerogel devido à incorporação do dopante. O aumento do número de NBOs gera mais centros doadores para a transição de $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$, além disso, também aumenta o número de cargas negativas circundando os íons Ce^{3+} , resultando em um estreitamento do gap de energia entre as camadas 4f e 5d (WANTANA; KAEWNUAM; CHANTHIMA; KAEWJAENG *et al.*, 2018), acarretando, em ambos os casos, na redução dos valores de E_{opt} .

6 CONCLUSÃO

Xerogéis sílica-orgânicos a base de GPTS/TEOS dopados com acetato de Ce(III) foram sintetizados com sucesso pelo processo *sol-gel*. Todas as amostras apresentam excelente qualidade óptica sendo que, apenas uma amostra (0.05Ce) apresentou uma pequena rachadura.

Os resultados difração de raios X das amostras estudadas indicam a formação de uma estrutura totalmente amorfa. Esses resultados também mostraram que a dopagem e o processo de condensação/secagem adotados não induzem ao processo de cristalização da matriz. Os resultados das análises térmicas e FTIR corroboraram a natureza híbrida orgânica-inorgânica da matriz base e, novamente, o processo de dopagem não alterou significativamente sua estrutura.

As análises de transmitância e reflectância mostraram que a matriz GPTS/TEOS possui ampla janela de transmissão, porém, a adição de cério na composição causa um deslocamento para o vermelho da borda de transmissão – iniciando em torno de 310 nm para a matriz não dopada e chegando até aproximadamente 410 nm para a amostra com 1% em massa de cério – coincidindo com o perfil de absorção do EVA. O mesmo comportamento foi verificado para reflectância juntamente com uma pequena redução na intensidade de reflectância com a concentração de dopante. Esses resultados são muito promissores, pois indicam a potencialidade de atuação como filtro de bloqueio UV das amostras dopadas.

Também são promissores os resultados referentes ao índice de refração (n) e a densidade de massa (ρ). Todas as amostras estudadas apresentaram valores de n abaixo dos valores referentes ao vidro de cobertura Soda-Lime em todo o intervalo UV-Vis-IR do espectro. Além disso, os valores obtidos ficaram próximo aos do encapsulante EVA, o que garante que, uma possível aplicação dos xerogéis Ce:GPTS/TEOS entre o vidro de cobertura e o encapsulante não acarretaria a redução na intensidade de radiação, acima de 410 nm, sobre as células de silício devido às perdas por reflexão. Além disso, graças a sua baixa densidade em massa ($\sim 1,4 \text{ g/cm}^3$) e excelente habilidade em formação de filme da matriz híbrida GPTS/TEOS, sua adição para a estrutura não causaria um aumento significativo no peso do módulo fotovoltaico.

Dentre as amostras estudadas, dada a capacidade de bloqueio de radiação UV, mesmo com baixa espessura, juntamente com os resultados de reflectância, baixo índice de refração e densidade, o xerogel dopado com 0,5% em massa de cério se apresenta como composição otimizada para aplicação em dispositivos fotovoltaicos de forma a reduzir suas degradações e prolongar o seu tempo de vida útil.

7 PERSPECTIVAS

Como perspectiva de continuidade desse trabalho elencam-se os seguintes projetos:

- Produzir e caracterizar filmes finos com diferentes espessuras de xerogéis Ce:GPTS/TEOS depositados em vidros Soda-Lime, com o intuito de verificar a capacidade de bloqueio UV efetiva e identificar a espessura otimizada para tal aplicação.
- Construção de um protótipo de painel solar com adição do filtro xerogel Ce:GPTS/TEOS e caracterizar eficiência de geração de energia sob condições naturais de funcionamento, bem como desenvolvimento de estudo de estimativa de tempo de vida útil de funcionamento desse sistema final.
- Realizar novos estudos de casos com adição de diferentes dopantes terras-raras, buscando não apenas o bloqueio de radiação UV, mas também a potencial atuação como conversores espectrais com intuito de aumento da eficiência na produção de energia.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELNAIEM, A. M.; HUSSEIN, S. I.; ASSAEDI, H. S.; MEBED, A. Fabrication and evaluation of structural, thermal, mechanical and optical behavior of epoxy-TEOS/MWCNTs composites for solar cell covering. **Polymer Bulletin**, 78, n. 7, p. 3995-4017, 2021.
- ABEGÃO, L. M.; MANOEL, D.; OTUKA, A.; FERREIRA, P. *et al.* Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel. **Laser Physics Letters**, 14, n. 6, p. 065801, 2017.
- ADEOGUN, M.; HAY, J. Structure control in sol-gel silica synthesis using ionene polymers. 2: evidence from spectroscopic analysis. **Journal of sol-gel science and technology**, 20, n. 2, p. 119-128, 2001.
- AGHAEI, M.; FAIRBROTHER, A.; GOK, A.; AHMAD, S. *et al.* Review of degradation and failure phenomena in photovoltaic modules. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 159, p. 112160, 2022.
- ANDRADE, L.; LIMA, S.; BAESSO, M.; NOVATSKI, A. *et al.* Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices. **Journal of Alloys and Compounds**, 510, n. 1, p. 54-59, 2012.
- ARYAN, V.; FONT-BRUCART, M.; MAGA, D. A comparative life cycle assessment of end-of-life treatment pathways for photovoltaic backsheets. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 26, n. 7, p. 443-459, 2018.
- BACH, H.; NEUROTH, N. **The properties of optical glass**. Springer Science & Business Media, 1998. 3540583572.
- BAHMANYAR, M.; SEDAGHAT, S.; RAMAZANI SA, A.; BANIASADI, H. Preparation of ethylene vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposite films via solution casting method and determination of the mechanical properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 54, n. 2, p. 218-222, 2015.
- BAZHUKOVA, I.; SOKOVNIN, S. Y.; ILVES, V.; MYSHKINA, A. *et al.* Luminescence and optical properties of cerium oxide nanoparticles. **Optical Materials**, 92, p. 136-142, 2019.
- BELANÇON, M. P.; SANDRINI, M.; MUNIZ, H. S.; HERCULANO, L. S. *et al.* Float, borosilicate and tellurites as cover glasses in Si photovoltaics: Optical properties and performances under sunlight. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 161, p. 110396, 2022.
- BELANÇON, M. P.; SANDRINI, M.; TONHOLI, F.; HERCULANO, L. S. *et al.* Towards long term sustainability of c-Si solar panels: The environmental benefits of glass sheet recovery. **Renewable Energy Focus**, 42, p. 206-210, 2022.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T. *et al.* Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of cleaner production**, 51, p. 1-22, 2013.

BRAGA, A.; DUARTE-NETO, J.; MENEZES, R.; LIRA, H. *et al.* Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 9, n. 2, 2014.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013. 0080571034.

CHEN, L.; CHEN, X.; LIU, F.; CHEN, H. *et al.* Charge deformation and orbital hybridization: intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of Y3Al5O12: Ce3+ luminescence by doping Gd3+ for warm white LEDs. **Scientific reports**, 5, n. 1, p. 1-17, 2015.

CHEN, X.; WEN, S.; FENG, T.; YUAN, X. High solids organic-inorganic hybrid coatings based on silicone-epoxy-silica coating with improved anticorrosion performance for AA2024 protection. **Progress in Organic Coatings**, 139, p. 105374, 2020.

CHIALANZA, M. R.; FACCIO, R.; PEREIRA, H. B.; MAROTTI, R. The non-direct band gap in borate glasses; a brief discussion on analysis methodologies and its interpretation. **Optical Materials**, 123, p. 111890, 2022.

CITARISTI, I. International Energy Agency—IEA. *In: The Europa Directory of International Organizations 2022*: Routledge, 2022. p. 701-702.

DARMAWAN, A.; HANDAYANI, D. L.; SAPUTRA, R. E. Hydrophobic silica films derived from methyltriethoxysilane (MTES): Effect of pH and calcination temperature. **Applied Physics A**, 127, n. 9, p. 1-8, 2021.

DE OLIVEIRA, M. C. C.; CARDOSO, A. S. A. D.; VIANA, M. M.; LINS, V. D. F. C. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 81, p. 2299-2317, 2018.

DE OLIVEIRA, M. C. C.; SOARES, L. G.; VIANA, M. M.; DINIZ, A. S. A. C. *et al.* Development of ethylene-vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposites for crystalline silicon photovoltaic modules. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 100, p. 102595, 2020.

DE VICENTE, F.; FREDDI, P.; OTUKA, A.; MENDONÇA, C. R. *et al.* Photoluminescence tuning and energy transfer process from Tb3+ to Eu3+ in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films. **Journal of Luminescence**, 197, p. 370-375, 2018.

DUDÁS, Z.; LEN, A.; IANĂȘI, C.; PALADINI, G. Structural modifications caused by the increasing MTES amount in hybrid MTES/TEOS-based silica xerogels. **Materials Characterization**, 167, p. 110519, 2020.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses. **Optical Materials**, 15, n. 1, p. 7-25, 2000.

EPIFANI, M.; LEO, G.; LOMASCOLO, M.; VASANELLI, L. *et al.* Sol-gel synthesis of hybrid organic-inorganic monoliths doped with colloidal CdSe/ZnS core-shell nanocrystals. **Journal of sol-gel science and technology**, 26, n. 1-3, p. 441-446, 2003.

FARIAS, A. M.; SANDRINI, M.; VIANA, J. R. M.; BAESSO, M. L. *et al.* Emission tunability and local environment in europium-doped OH⁻-free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications. **Materials Chemistry and Physics**, 156, p. 214-219, 2015.

FERREIRA, P.; OTUKA, A.; BARBANO, E.; MANOEL, D. *et al.* Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel. **Optical Materials**, 47, p. 310-314, 2015.

FEUILLADE, M.; CROUTXÉ-BARGHORN, C.; CARRÉ, C., 2005, **Self-Developing Hybrid Sol-Gel Materials for Holographic and Non-Linear Optical Applications**. Optica Publishing Group. 294.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2007. 0470060182.

GLASER, R. H.; WILKES, G. L.; BRONNIMANN, C. E. Solid-state ²⁹Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. **Journal of non-crystalline solids**, 113, n. 1, p. 73-87, 1989.

GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M. D. *et al.* Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Rem: Revista Escola de Minas**, 62, p. 367-372, 2009.

GOUDA, M. H.; TAMER, T. M.; KONSOWA, A. H.; FARAG, H. A. *et al.* Organic-Inorganic Novel Green Cation Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Energies**, 14, n. 15, p. 4686, 2021.

GRAHAM, T. XXXV.—On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, 17, p. 318-327, 1864.

GUNHA, J. V.; MUNIZ, R. F.; SOMER, A.; GONCALVES, A. *et al.* Characterization of oxyfluorotellurite glasses with TeO₂–Li₂O–ZnO–LiF composition. **Ceramics International**, 48, n. 3, p. 4302-4311, 2022.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **International materials reviews**, 37, n. 1, p. 197-248, 1992.

GUPTA, I.; SINGH, S.; BHAGWAN, S.; SINGH, D. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review. **Ceramics international**, 47, n. 14, p. 19282-19303, 2021.

GURAV, J. L.; JUNG, I.-K.; PARK, H.-H.; KANG, E. S. *et al.* Silica aerogel: synthesis and applications. **Journal of Nanomaterials**, 2010, p. 1-11, 2010.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical reviews**, 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HUANG, L.; ZHENG, C.; GUO, Q.; HUANG, D. *et al.* Characterization and enhanced nonlinear optical limiting response in carbon nanodots dispersed in solid-state hybrid organically modified silica gel glasses. **Optical Materials**, 76, p. 335-343, 2018.

HUANG, M.-T.; ZHAI, P.-M. Achieving Paris Agreement temperature goals requires carbon neutrality by middle century with far-reaching transitions in the whole society. **Advances in Climate Change Research**, 12, n. 2, p. 281-286, 2021.

HURD, C. B. Theories for the mechanism of the setting of silicic acid gels. **Chemical Reviews**, 22, n. 3, p. 403-422, 1938.

JIA, M.; WEN, J.; LUO, W.; DONG, Y. *et al.* Improved scintillating properties in Ce: YAG derived silica fiber with the reduction from Ce⁴⁺ to Ce³⁺ ions. **Journal of Luminescence**, 221, p. 117063, 2020.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, 41, p. 97-114, 2013.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, 28, p. 281-288, 2005.

JURAIĆ, K.; BOHAČ, M.; PLAISIER, J. R.; HODZIC, A. *et al.* Titania Thin Film Coated Glass for Simultaneous Ammonia Degradation and UV Light Blocking Layer in Photovoltaics. **Sustainability**, 14, n. 17, p. 10970, 2022.

KAPOOR, S.; GEORGE, H. B.; BETZEN, A.; AFFATIGATO, M. *et al.* Physical properties of barium borate glasses determined over a wide range of compositions. **Journal of non-crystalline solids**, 270, n. 1-3, p. 215-222, 2000.

KAY, B. D.; ASSINK, R. A. Sol-gel kinetics: II. Chemical speciation modeling. **Journal of non-crystalline solids**, 104, n. 1, p. 112-122, 1988.

KEMPE, M. D.; MORICONE, T.; KILKENNY, M., 2009, **Effects of cerium removal from glass on photovoltaic module performance and stability**. SPIE. 203-214.

KHAN, M. N.; ALDALBAHI, A.; AL DWAYYAN, A. Composite rods based on nanoscale porous silicon in sol-gel silica and ormosil matrices for light-emitting applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 82, n. 2, p. 551-562, 2017.

KIM, J.; RABELO, M.; PADI, S. P.; YOUSUF, H. *et al.* A review of the degradation of photovoltaic modules for life expectancy. **Energies**, 14, n. 14, p. 4278, 2021.

KOZLOVSKIY, A.; ZDOROVETS, M. Effect of doping of Ce^{4+/3+} on optical, strength and shielding properties of (0.5-x) TeO₂-0.25 MoO₃-0.25 Bi₂O₃-xCeO₂ glasses. **Materials Chemistry and Physics**, 263, p. 124444, 2021.

KULKARNI, S.; JALI, V., 2018, **Structural investigation and optical properties of xMnO₂-25Li₂O-5Na₂O-15Bi₂O₃-(55-x) B₂O₃ glasses**. IOP Publishing. 012057.

KURAYAMA, F.; SUZUKI, S.; OYAMADA, T.; FURUSAWA, T. *et al.* Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino-functional silane coupling agent in aqueous media. **Journal of Colloid and interface Science**, 349, n. 1, p. 70-76, 2010.

LEYRE, S.; CAPPELLE, J.; DURINCK, G.; ABASS, A. *et al.* The use of the adding-doubling method for the optical optimization of planar luminescent down shifting layers for solar cells. **Optics Express**, 22, n. 103, p. A765-A778, 2014.

MAITY, P.; KASISOMAYAJULA, S. V.; PARAMESWARAN, V.; BASU, S. *et al.* Improvement in surface degradation properties of polymer composites due to pre-processed nanometric alumina fillers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 15, n. 1, p. 63-72, 2008.

MASAI, H.; SHINOZAKI, K.; OKADA, G.; KAWAGUCHI, N. *et al.* Luminescence of Ce³⁺ in aluminophosphate glasses prepared in air. **Journal of Luminescence**, 195, p. 413-419, 2018.

MONTEIRO, D. A. Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel. 2015.

MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic processes in non-crystalline materials**. Oxford university press, 2012. 0199645337.

MUNIZ, R.; SOARES, V.; MONTAGNINI, G.; MEDINA, A. *et al.* Thermal, optical and structural properties of relatively depolymerized sodium calcium silicate glass and glass-ceramic containing CaF₂. **Ceramics International**, 47, n. 17, p. 24966-24972, 2021.

MURASHKEVICH, A.; LAVITSKAYA, A.; BARANNIKOVA, T.; ZHARSKII, I. Infrared absorption spectra and structure of TiO₂-SiO₂ composites. **Journal of Applied Spectroscopy**, 75, n. 5, 2008.

MUTERI, V.; CELLURA, M.; CURTO, D.; FRANZITTA, V. *et al.* Review on life cycle assessment of solar photovoltaic panels. **Energies**, 13, n. 1, p. 252, 2020.

OMAZIC, A.; ORESKI, G.; HALWACHS, M.; EDER, G. *et al.* Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: A literature review. **Solar energy materials and solar cells**, 192, p. 123-133, 2019.

PAJONK, G.; REPELLIN-LACROIX, M.; ABOUARNADASSE, S.; CHAOUKI, J. *et al.* From sol-gel to aerogels and cryogels. **Journal of non-crystalline solids**, 121, n. 1-3, p. 66-67, 1990.

RANGELOVA, N.; RADEV, L.; NENKOVA, S.; MIRANDA SALVADO, I. M. *et al.* Methylcellulose/SiO₂ hybrids: sol-gel preparation and characterization by XRD, FTIR and AFM. **Central European Journal of Chemistry**, 9, n. 1, p. 112-118, 2011.

REISFELD, R.; PATRA, A.; PANCZER, G.; GAFT, M. Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses. **Optical Materials**, 13, n. 1, p. 81-88, 1999.

REN, Z.; YANG, J.; QI, D.; SONAR, P. *et al.* Flexible sensors based on organic-inorganic hybrid materials. **Advanced Materials Technologies**, 6, n. 4, p. 2000889, 2021.

REZVANI, M.; FARAHINIA, L. Structure and optical band gap study of transparent oxyfluoride glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals. **Materials & Design**, 88, p. 252-257, 2015.

RIZZO, G.; BARILA, P.; GALVAGNO, S.; NERI, G. *et al.* Sol-gel glass from organic modified silicates for optics applications. **Journal of sol-gel science and technology**, 26, n. 1-3, p. 1017-1021, 2003.

ROY, D. M.; ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, 39, n. 11-12, p. 957-975, 1954.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 74, p. 590-601, 2017.

SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, 40, n. 2, p. 696-753, 2011.

SASAKI, J.; LANYI, J. K.; NEEDLEMAN, R.; YOSHIZAWA, T. *et al.* Complete identification of C: O stretching vibrational bands of protonated aspartic acid residues in the difference infrared spectra of M and N intermediates versus bacteriorhodopsin. **Biochemistry**, 33, n. 11, p. 3178-3184, 1994.

SCARPA, E. Z. Preparação e caracterização óptica de filmes finos de sílica/orgânico dopados com molibdênio. 2018.

SHAN, Y.; LIU, Y.; LI, Y.; YANG, W. A review on application of cerium-based oxides in gaseous pollutant purification. **Separation and Purification Technology**, 250, p. 117181, 2020.

SHEN, W.; ZHAO, Y.; LIU, F. Highlights of mainstream solar cell efficiencies in 2021. Springer 2022.

SHUKLA, D. K.; KASISOMAYAJULA, S. V.; PARAMESWARAN, V. Epoxy composites using functionalized alumina platelets as reinforcements. **Composites Science and Technology**, 68, n. 14, p. 3055-3063, 2008.

SKOVROINSKI, E. **Aplicação de géis de polifosfatos à construção de dispositivos eletroquímicos**. 2008. -, Universidade Federal de Pernambuco.

SONTAKKE, A. D.; UEDA, J.; TANABE, S. Effect of synthesis conditions on Ce³⁺ luminescence in borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 431, p. 150-153, 2016.

SOULT, M. C.; SILLER, V.; ZHU, X.; GEHLHAAR, R. *et al.* Spectroscopic Ellipsometry for Operando Monitoring of (De) Lithiation-Induced Phenomena on LiMn₂O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, 169, n. 4, p. 040501, 2022.

SOUSA, P. C. D.; GALAÇO, A. R.; SERRA, O. A. terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, 42, p. 1208-1224, 2020.

SRINIVASAN, S.; KOTTAM, V. K. R. Solar photovoltaic module production: Environmental footprint, management horizons and investor goodwill. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 81, p. 874-882, 2018.

TANIGUCHI, M. M.; DA SILVA, E.; DA SILVA, M. A. T.; HERCULANO, L. S. *et al.* The role of Ce³⁺/Ce⁴⁺ in the spectroscopic properties of cerium oxide doped zinc-tellurite glasses prepared under air. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 547, p. 120307, 2020.

TAO, L.; TSANG, Y. H.; ZHOU, B.; RICHARDS, B. *et al.* Enhanced 2.0 μm emission and energy transfer in Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ triply doped tellurite glass. **Journal of non-crystalline solids**, 358, n. 14, p. 1644-1648, 2012.

TIRINGER, U.; MILOŠEV, I.; DURÁN, A.; CASTRO, Y. Hybrid sol-gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO₂ and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 85, n. 3, p. 546-557, 2018.

VILELA, R. R.; ZANONI, K. P.; DE OLIVEIRA, M.; DE VICENTE, F. S. *et al.* Structural and photophysical characterization of highly luminescent organosilicate xerogel doped with Ir (III) complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 102, n. 1, p. 236-248, 2022.

VOGT, M. R.; HOLST, H.; SCHULTE-HUXEL, H.; BLANKEMEYER, S. *et al.* Optical constants of UV transparent EVA and the impact on the PV module output power under realistic irradiation. **Energy Procedia**, 92, p. 523-530, 2016.

WANTANA, N.; KAEWNUAM, E.; CHANTHIMA, N.; KAEWJAENG, S. *et al.* Ce³⁺ doped glass for radiation detection material. **Ceramics International**, 44, p. S172-S176, 2018.

WOHLGEMUTH, J. H.; KEMPE, M. D.; MILLER, D. C., 2013, **Discoloration of PV encapsulants**. IEEE. 3260-3265.

XUE, H.; XU, Z.; ZHANG, M.; WANG, J. *et al.* Ethylene vinyl acetate films filled with ytterbium containing rare earth particles (Y₂SiO₅: Ce³⁺, Yb³⁺) which have optical down-conversion capabilities and useful for encapsulating solar cells. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, 31, n. 3, p. 233-247, 2015.

ZEKRI, M.; HERRMANN, A.; TURKI, R.; RÜSSEL, C. *et al.* Experimental and theoretical studies of Dy³⁺ doped alkaline earth aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, 212, p. 354-360, 2019.

ZHANG, R.; LIN, H.; YU, Y.; CHEN, D. *et al.* A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass. **Laser & Photonics Reviews**, 8, n. 1, p. 158-164, 2014.

ZHANG, Y.; CAI, W.; SI, F.; GE, J. *et al.* A modified Nafion membrane with extremely low methanol permeability via surface coating of sulfonated organic silica. **Chemical Communications**, 48, n. 23, p. 2870-2872, 2012.

ZHANHENG, C. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of rare earths**, 29, n. 1, p. 1-6, 2011.

ZHOU, B.; LI, Z.; CHEN, C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. **Minerals**, 7, n. 11, p. 203, 2017.