

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

**Materiais híbridos de sílica dopados com Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} e Ti^{4+}
para aplicações como filtros ultravioleta: síntese e caracterização**

Alessandro Maciel Moretti

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO**

2026

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

ALESSANDRO MACIEL MORETTI

Materiais híbridos de sílica dopados com Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} e Ti^{4+} para aplicações como filtros ultravioleta: síntese e caracterização

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões
de Vicente

Rio Claro - SP

2026

M845m Moretti, Alessandro Maciel

 Materiais híbridos de sílica dopados com Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} e Ti^{4+}
para aplicações como filtros ultravioleta: síntese e caracterização /
Alessandro Maciel Moretti. -- , 2026
 96 p.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro,
Orientador: Fábio Simões de Vicente

 1. Sílica híbrida. 2. Processo sol-gel. 3. Filtros ultravioleta. 4.
Revestimentos fotoprotetores. I. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

ALESSANDRO MACIEL MORETTI

**Materiais híbridos de sílica dopados com Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} e Ti^{4+}
para aplicações como filtros ultravioleta: síntese e
caracterização**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas
do Campus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
como requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Física.

Comissão Examinadora
Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. ULISSES FERREIRA KANEKO
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. MARCELO SANDRINI
UTFPR / Pato Branco (PR)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 08 de Maio de 2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente pela oportunidade com o projeto.

Agradeço a minha família e amigos por me ajudarem e incentivarem sempre.

Agradeço a todos os funcionários do departamento de física e ao grupo Multifunctional Materials & Applications (MMA) pelos diversos tipos de ajuda que oferecem.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – 131434/2024-1 pela bolsa de pós-graduação concedida, também a CAPES e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos auxílios de materiais e de equipamentos fornecidos.

Agradeço também as análises realizadas pelo Dr. Daniel Angeli de Moraes do Departamento de Física que realizou as medidas das análises térmicas como também ao Dr. Iata Anderson de Souza e a UNESPetro que realizou as medidas da difração de raios X, ambas utilizadas neste trabalho.

RESUMO

A energia solar se destaca entre as fontes renováveis devido à abundância inesgotável e crescente viabilidade econômica impulsionando a sustentabilidade energética. Porém a degradação causada pela radiação ultravioleta (UV) ainda representa um desafio para dispositivos expostos ao ambiente. Nesse contexto, foram sintetizados e caracterizados materiais híbridos de sílica dopados com estrôncio (Sr), zinco (Zn), cério (Ce) e titânio (Ti), a partir de precursores acetato, nitrato e isopropóxido, visando obter filtros UV. Os xerogéis foram obtidos pelo método sol-gel, utilizando os alcóxidos de silício 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS), possibilitando a incorporação dos dopantes, sendo caracterizados por espectroscopia UV-Vis, difração de raios X (DRX) e análises térmicas (DSC e TGA). As análises ópticas revelaram que o cério apresentou a maior redução do bandgap óptico indireto, de 3,77 eV na sílica pura até 1,92 eV no nitrato de cério, juntamente com o titânio (2,93 eV) enquanto o estrôncio promoveu efeito moderado, mas com alta opacidade (2,09 eV), e o zinco preservou a estrutura eletrônica da sílica (3,69 eV). A estimativa da absorção percentual para filmes de 0,1 mm indicou elevada eficiência na região UV destacando-se as amostras com cério, sobretudo nitrato, e titânio, alcançando absorção maior que 80% em 280 nm. O estrôncio apresentou absorção intermediária, 27% em 280 nm na forma de acetato, porém com redução de seletividade óptica em altas concentrações, enquanto o zinco manteve alta transparência e baixa absorção (20% em 280 nm como nitrato). Os difratogramas indicaram que todas as amostras mantêm caráter predominantemente amorfo, favorecendo a transparência e minimizando o espalhamento de luz. As análises térmicas evidenciaram que dopante e precursor influenciam na estabilidade térmica dos xerogéis, sendo os nitratos associados a decomposições mais rápidas que os acetatos, enquanto o aumento do resíduo final confirmou a incorporação dos íons metálicos na matriz. Conclui-se que a escolha do dopante e do precursor permite modular o band gap e a absorção óptica da sílica híbrida, sendo o cério e o titânio os dopantes mais promissores para revestimentos fotoprotetores seletivos contra radiação UV.

Palavras-chave: Sílica híbrida; Processo sol-gel; Cério; Estrôncio; Zinco; Titânio; Revestimentos fotoprotetores; Filtros ultravioleta.

ABSTRACT

Solar energy stands out among renewable energy sources due to its virtually inexhaustible availability and increasing economic viability, contributing to sustainable energy development. However, degradation caused by ultraviolet (UV) radiation remains a major challenge for devices exposed to outdoor environments. In this context, hybrid silica materials doped with strontium (Sr), zinc (Zn), cerium (Ce), and titanium (Ti) were synthesized and characterized using acetate, nitrate, and isopropoxide precursors to develop UV-filtering materials. Xerogels were prepared by the sol-gel method using the silicon alkoxides 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS), enabling the incorporation of the dopants. The samples were characterized by UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and thermal analyses (DSC and TGA). Optical analyses revealed that cerium produced the greatest reduction in the indirect optical band gap, from 3.77 eV for pure silica to 1.92 eV for cerium nitrate, followed by titanium (2.93 eV), whereas strontium produced a moderate reduction accompanied by high opacity (2.09 eV), and zinc preserved the electronic structure of silica (3.69 eV). The estimated UV absorption for 0.1 mm thick films demonstrated high efficiency in the ultraviolet region, with cerium and titanium-doped samples achieving more than 80% absorption at 280 nm, particularly for cerium nitrate. Strontium exhibited intermediate absorption, reaching 27% at 280 nm for the acetate precursor, although with reduced optical selectivity at higher concentrations, while zinc maintained high transparency and low absorption (20% at 280 nm for the nitrate precursor). The XRD patterns indicated that all samples retained a predominantly amorphous structure, favoring optical transparency and minimizing light scattering. Thermal analyses showed that both the dopant and precursor influenced the thermal stability of the xerogels, with nitrate-based samples exhibiting faster decomposition than acetate-based ones. Furthermore, the increase in the final residue confirmed the successful incorporation of metallic ions into the silica matrix. The results demonstrate that the appropriate selection of dopants and precursors enables modulation of the optical band gap and optical absorption of hybrid silica materials, with cerium and titanium emerging as the most promising dopants for transparent UV-selective photoprotective coatings.

Keywords: Hybrid silica; Sol-gel process; Cerium; Strontium; Zinc; Titanium; Photoprotective coatings; Ultraviolet filters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de um painel solar [].	16
Figura 2 - Estrutura molecular do TEOS (a) e do GPTS (b). R é o radical funcional do GPTS [].	20
Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia do Ce^{3+} [].	25
Figura 4 - Representação esquemática das bandas de valência e condução promovendo um elétron após absorver radiação UV []. Figura modificada pelo autor.	28
Figura 5 - Balança analítica Shimadzu AUW220D equipada com termômetro e sistema para fazer a medida em ar e em fluido.	42
Figura 6 – <i>Esquema do espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-Vis, representando a fonte da luz, o monocromador, a amostra e o detector [] (modificado pelo autor).</i>	44
Figura 7 - Difratoograma dos padrões de nanopartículas de óxido de cério [].	48
Figura 8 - Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50.	50
Figura 9 - Calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC-50.	51
Figura 10 – <i>Imagem das amostras (xerogel) de GPTS/TEOS dopadas com a) acetato de cério, b) nitrato de cério, c) acetato de estrôncio, d) nitrato de estrôncio, e) acetato de zinco, f) nitrato de zinco e g) isopropóxido de titânio. Os valores próximos às imagens são referentes à concentração em % de massa de cada dopante.</i>	53
Figura 11 – <i>Espectro de transmissão da amostra GT Pura em comparação com as de GT dopadas com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.</i>	56
Figura 12 – <i>Imagem microscópica da amostra GT dopada com SrNt 1,93 evidenciando a presença de estruturas alongadas na matriz.</i>	57
Figura 13 – <i>Espectro de absorbância da amostra de GT Pura em comparação com as de GT dopadas com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.</i>	59
Figura 14 – <i>Relação de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (transição direta) para GT Pura e GT dopado com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.</i>	61

Figura 15 – Relação de Tauc de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (transição indireta) para GT Puro GT dopado com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.	62
Figura 16 - Valores do gap óptico para transições diretas e indiretas como função de concentrações das amostras de GT dopadas com (a) CeAc; (b) CeNt; (c) SrAc; (d) SrNt; (e) ZnAc; (f) ZnNt; (g) Ti-Isop.	65
Figura 17 - Influência da concentração (% de massa) dos diferentes dopantes no comprimento de onda da borda de absorção associado ao gap direto das amostras de GT dopadas com a) acetatos e b) nitratos, e ao gap indireto das amostras de GT dopadas com c) acetatos e d) nitratos, e do e) isopropóxido de titânio.	68
Figura 18 - <i>Estimativa de luz absorvida em um revestimento de 0,1 mm de espessura das amostras da matriz GT Pura e GT dopada com (a) CeAc; (b) CeNt; (c) SrAc; (d) SrNt; (e) ZnAc; (f) ZnNt; (g) Ti-Isop.</i>	71
Figura 19 – Difratogramas da amostra de GT Puro comparado com as amostras de GT dopadas com (a) CeAc, (b) CeNt, (c) SrAc, (d) SrNt, (e) ZnAc, (f) ZnNt e (g) Ti-Isop.	74
Figura 20 - Termograma de DSC das amostras de GT Puro e das amostras de GT dopadas com a) CeAc, b) CeNt, c) SrAc, d) SrNt, e) ZnAc, f) ZnNt e (g)Ti-Isop.	77
Figura 21 - Perfil de degradações térmicas TGA e DTG das amostras de GT Pura comparada com as amostras de GT dopadas com a) CeAc, b) CeNt, c) SrAc, d) SrNt, e) ZnAc, f) ZnNt e (g) Ti-Isop.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras vítreas preparadas e concentração de cada dopante.....	41
Tabela 2 – Concentrações e densidades obtidas pelo Princípio de Arquimedes.	55
Tabela 3 - Valores de E_g direto, indireto e seu comprimento de onda (λ) associado, em função da dopagem e do precursor.....	63
Tabela 4 - Percentual de UV absorvido por revestimento de 0,1 mm no comprimento de onda de 280 nm, 315 nm e 350 nm nas diferentes amostras.....	72
Tabela 5 – Temperaturas características de início ($T_{inicial}$), máximo (T_{max}), término (T_{final}) e % de perda de massa dos eventos de decomposição identificadas nas curvas de DTG dos xerogéis GPTS/TEOS puros e dopados com Ce, Zn, Sr e Ti a partir de acetatos, nitratos e isopropóxido.....	82

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
2.OBJETIVOS	18
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Síntese sol-gel da matriz híbrida de sílica dopada.....	19
3.2. Nitratos, acetatos e alcóxidos como precursores dopantes	22
3.3. Papel e características dos dopantes na rede de sílica	23
3.3.1. Cério (Ce)	24
3.3.2. Zinco (Zn).....	26
3.3.3. Estrôncio (Sr).....	29
3.3.4. Titânio (Ti).....	30
4.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.1. Espectroscopia de absorção óptica UV-Vis.....	32
4.2. Difração de raios X	34
4.3. Análises térmicas	35
4.4. Correlação para filtros UV e revestimentos fotoprotetores	37
5.MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
5.1. Materiais Utilizados	39
5.2. Preparação das amostras	39
5.3. Métodos utilizados para caracterização	41
5.3.1. Princípio de Arquimedes	41
5.3.2. Absorção óptica UV-Vis	43
5.3.3. Difração de raios X	47
5.3.4. TGA e DSC	49
6.ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
6.1. Qualidade óptica das amostras.....	53
6.2. Cálculo da densidade das amostras.....	54
6.3. Análises ópticas.....	55
6.3.1. Transmitância e Absorbância.....	55

6.3.2.	Cálculo da energia do band gap (E_g)	60
6.3.3.	Análise da energia de Gap óptico <i>versus</i> concentração de dopante	64
6.3.4.	Percentual de UV absorvido em revestimentos de 0,1 mm.....	70
6.4.	Análise por Difração de Raios X (DRX)	73
6.5.	Análises Térmicas	76
6.5.1.	DSC e TGA/DTG	76
7.	CONCLUSÃO	86
8.	REFERÊNCIAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes energéticas renováveis, capazes de suprir as necessidades da sociedade moderna, vem crescendo cada vez mais. Dentre as alternativas, a energia solar ocupa posição de destaque, pois apresenta grande disponibilidade e potencial para conversão direta em eletricidade por meio de módulos fotovoltaicos (PV). Entretanto, um dos principais desafios para o amplo uso dessa tecnologia está relacionado à sua durabilidade e eficiência a longo prazo. A degradação induzida pela radiação ultravioleta (UV) constitui um dos fatores mais críticos, degradando os vidros, polímeros, danificando camadas protetoras, diminuindo a vida útil e comprometendo o desempenho global dos dispositivos [1].

Diversos estudos destacam que o envelhecimento causado pela radiação UV resulta em amarelamento de camadas protetoras poliméricas, diminuição da transmitância óptica e degradação estrutural de vidros de cobertura de painéis fotovoltaicos [2]. O encapsulante polimérico amplamente utilizado é à base de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), o qual devido ao processo de fotodegradação com UV, sofre comprometimento da sua eficácia, levando à diminuição da transmitância e consequentemente, à redução da eficiência dos painéis fotovoltaicos. Estratégias recentes para mitigar esse problema envolvem a incorporação de nanopartículas funcionais nesses polímeros, como partículas contendo itérbio (Yb^{3+}) ou cério (Ce^{3+}), capazes de atuar como filtros espectrais UV ou agentes de conversão descendente, convertendo fóton de alta energia em fótons de menor energia [3] para maximizar a interação da radiação solar com a célula de silício. Contudo, materiais poliméricos permanecem limitados em termos de estabilidade térmica e química a longo prazo, indicando a necessidade de materiais alternativos inorgânicos ou híbridos, sendo esse sistema a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, buscando a obtenção de propriedades superiores às apresentadas por cada fase individualmente [2,3]. Assim, a degradação UV em módulos fotovoltaicos pode ser considerada um exemplo relevante de problema tecnológico que motiva o desenvolvimento de filtros UV transparentes, especialmente quando se busca conciliar proteção contra radiação ultravioleta, transparência na região visível e estabilidade ao longo prazo.

Nesse cenário, materiais híbridos de sílica preparados pelo processo sol–gel surgem como candidatos promissores para aplicações como filtros UV. Essa rota é caracterizada pela reação de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, como por exemplo, o tetraetilortosilicato (TEOS) e o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), permitindo a obtenção de filmes finos ou xerogéis (vidros) transparentes na região visível do espectro, com propriedades estruturais ajustáveis e possibilidades de incorporação de íons metálicos ou moléculas multifuncionais em sua estrutura [4,5,6]. A temperatura moderada de processamento característica do processo sol–gel favorece a incorporação de diversas moléculas orgânicas na matriz híbrida de sílica, preservando suas propriedades ópticas. Além disso, a flexibilidade desse processo permite a incorporação de diferentes dopantes, ajustando a resposta funcional do material final [5].

Um trabalho recente de Sandrini *et al.* destaca o desenvolvimento de camadas protetoras UV para painéis fotovoltaicos a partir de materiais híbridos de sílica dopados com cério, que demonstra alta eficiência de absorção nas regiões UVA e UVB, sem comprometer a transparência no visível [6], enquanto o trabalho de Juraic *et al.* apresenta o uso de filmes de TiO_2 em vidros de cobertura para bloquear radiação UV e simultaneamente degradar amônia [7], reforçando a importância de desenvolver revestimentos multifuncionais que conciliem propriedades fotoprotetoras com estabilidade química e durabilidade ambiental, funções que também podem ser alcançadas em materiais híbridos de sílica quando adequadamente dopados.

A escolha dos dopantes desempenha papel crucial no desempenho dos revestimentos híbridos. Entre os dopantes de interesse, o cério destaca-se devido às suas propriedades eletrônicas associadas ao equilíbrio entre os estados de oxidação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que confere ao material a capacidade de absorver radiação UV por meio de transições eletrônicas 4f–5d associadas ao Ce^{3+} e processos de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, características confirmadas em diferentes matrizes vítreas e híbridas [8,9]. Estudos em vidros aluminofosfatos, boratos e teluretos dopados com cério demonstram que a proporção entre Ce^{3+} e Ce^{4+} pode ser controlada pelas condições de síntese, como a atmosfera de síntese ou a temperatura de calcinação, influenciando diretamente as propriedades ópticas e

a eficiência da absorção UV [8,9]. Em sistemas híbridos de sílica, essa versatilidade significa a possibilidade de ter revestimentos com elevada capacidade de bloquear radiação UV mantendo a transparência no visível [6].

Além disso, revestimentos híbridos de sílica à base de GPTS/TEOS dopados com nitrato de cério mostraram não apenas capacidade de absorver a radiação UV, mas também propriedades de autorrecuperação quando aplicados a ligas metálicas, evidenciando o amplo potencial desses sistemas [10,11]. Esse efeito se dá pela liberação controlada de íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, capazes de atuar como inibidores de corrosão e estabilizadores químicos da matriz.

Outro elemento de interesse é o zinco (Zn), amplamente utilizado em filtros solares na forma de ZnO devido à sua forte absorção na região UV. Em materiais híbridos, o Zn pode atuar não apenas como absorvedor, mas também como modificador estrutural da rede de sílica, influenciando diretamente a densidade de estados eletrônicos e, conseqüentemente, as propriedades ópticas do sistema [12,13]. Estudos com dopagem de cério em matrizes vítreas já demonstraram que a inserção de íons metálicos altera significativamente a estrutura local e os mecanismos de absorção e emissão [14], o que sugere que o mesmo raciocínio pode ser feito para a incorporação de Zn em sistemas sol-gel de sílica.

O estrôncio (Sr), por sua vez, é menos tradicionalmente associado a propriedades ópticas, mas estudos recentes demonstram sua relevância em vidros bioativos e híbridos sol-gel [15]. Nanopartículas mesoporosas contendo Sr e Zn apresentaram sinergia em termos de propriedades estruturais e estabilidade, sugerindo que a co-dopagem pode gerar efeitos complementares úteis em materiais de proteção óptica. De modo semelhante, revestimentos híbridos de sílica contendo partículas de vidro bioativo dopadas com Sr mostraram não apenas biocompatibilidade, mas também elevada estabilidade contra corrosão [16].

A caracterização desses materiais híbridos utiliza predominantemente técnicas espectroscópicas, estruturais e térmicas. A espectroscopia UV-Vis é utilizada para quantificar a absorção seletiva de luz em diferentes regiões do espectro, validando o

desempenho de filtros UV [6]. Já análises térmicas, como TGA e DSC, permitem avaliar a estabilidade térmica, as transições de fase e a decomposição de precursores, fundamentais para entender o comportamento dos materiais sob condições extremas [17]. Também análises estruturais, como o DRX, nos permitem ver se ocorreu alguma mudança estrutural no processo de síntese que seja impactante no uso final.

A literatura sobre materiais luminescentes também fornece informações importantes sobre como matrizes híbridas dopadas com íons terras raras, como Tb^{3+} , Eu^{3+} e Ir^{3+} revelam processos de transferência de energia entre íons influenciando a resposta óptica da matriz [18,19]. Trabalho recente sobre filmes híbridos dopados com complexos de Ir^{3+} reforçam que a incorporação de íons metálicos pode ser explorada para ajustar propriedades ópticas de forma precisa [19]. Esses mecanismos mostram como diferentes dopantes interagem em matrizes híbridas, sendo possível extrapolar para combinações de Ce, Zn, Sr e Ti trazendo efeitos que potencializem a absorção seletiva e eficiente de radiação UV.

No campo de painéis fotovoltaicos, estudos destacam que a seleção adequada de vidros de cobertura e encapsulantes usados como proteção pode aumentar significativamente a vida útil dos painéis. Os materiais comumente utilizados como proteção em painéis solares são o copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA) e vidros silicatos de sódio (*sodalime*) [6,20] com a finalidade de proteção UV e resistência mecânica, como representado na Figura 1.

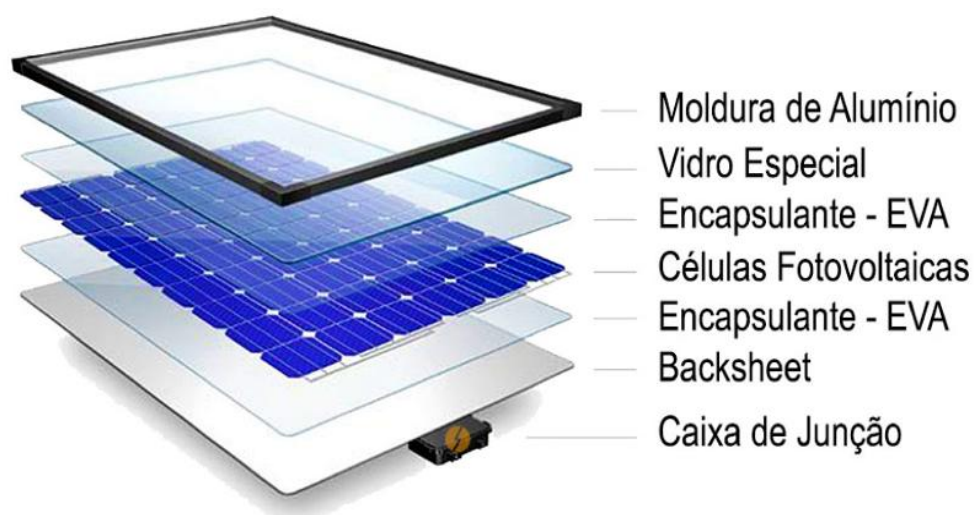


Figura 1 - Componentes de um painel solar [21].

A substituição de vidros convencionais por borossilicatos ou teluretos, por exemplo, melhora a transmitância no visível e a resistência ao intemperismo [1]. Por outro lado, a remoção intencional de cério em vidros de cobertura mostrou reduzir a durabilidade de módulos PV, evidenciando o papel crucial desse elemento na proteção contra radiação UV [22].

Em relação à degradação causada pelo UV, a descoloração do EVA é crítica, causando uma mudança de cor de incolor para amarelo ou marrom deste componente do painel fotovoltaico, levando a perda de eficiência energética.

No trabalho Sandrini *et al.* [6] é sugerido o uso de uma camada de xerogel em conjunto com as proteções convencionais, de modo a formar uma camada de filtro melhorando a proteção UV sem alterar a estrutura fundamental do painel fotovoltaico ou aumentar a perda por reflectância. Isso se dá pelo fato do índice de refração, no caso do xerogel dopado com cério, ser parecido com o do EVA, o que é benéfico para minimizar perdas por reflexão se usado como uma camada de revestimento. Outra maneira de se obter uma camada antirreflexiva é através da manipulação da reflexão de diferentes camadas de revestimento, tanto na superfície em contato com o ar como na superfície em contato com o vidro protetor, criando um padrão de interferência destrutiva [23].

A radiação UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) e UVC (200-280 nm) são tipos de radiação UV, mas se diferenciam por seu comprimento de onda, energia e como interagem com a matéria. A radiação UV se destaca como um dos principais fatores de degradação em painéis fotovoltaicos e materiais poliméricos de proteção, comprometendo tanto a eficiência quanto a durabilidade dos dispositivos. Nesse contexto, materiais híbridos de sílica obtidos pelo processo sol-gel surgem como uma matriz versátil para a incorporação de diferentes dopantes, permitindo o ajuste de suas propriedades ópticas e estruturais, sendo uma alternativa viável para uso como revestimento para proteção UV.

Entre os elementos de maior interesse, o cério atua principalmente, mas não exclusivamente, como eficiente absorvedor de radiação UVA e o titânio em UVB, enquanto o zinco na forma de ZnO é amplamente empregado em aplicações de fotoproteção, como também pode ser modificador estrutural na forma de Zn^{2+} , juntamente com o estrôncio. Além disso, estudos envolvendo sistemas luminescentes e híbridos dopados com terras raras demonstram que mecanismos de transferência de energia podem ser explorados para ampliar ainda mais as funcionalidades desses materiais, indicando que a combinação adequada de dopantes pode resultar em revestimentos multifuncionais capazes de atender às demandas atuais de proteção e eficiência em dispositivos fotovoltaicos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese de materiais híbridos de sílica, preparados utilizando precursores alcóxidos como o GPTS e TEOS, capazes de filtrar radiação na faixa do espectro ultravioleta. O material híbrido será dopado com diferentes sais em diversas concentrações, sendo eles nitratos e acetatos de cério, estrôncio e zinco, como também com isopropóxido de titânio, a fim de analisar a influência que cada dopante proporciona na capacidade de absorver radiação UV.

A caracterização das amostras será feita a partir de técnicas de espectroscopia de absorção óptica UV-vis, cálculo de densidade dos xerogéis a partir do princípio de Arquimedes, análise estrutural (DRX) e análises térmicas (TGA, DSC), permitindo avaliar a transmitância do material, eficiência de absorção óptica nas regiões UVA e UVB do espectro, identificar possíveis fases cristalinas ou compostos secundários, o cálculo de energia de bandgap óptico e também a estabilidade térmica dos materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Síntese sol-gel da matriz híbrida de sílica dopada

O método sol-gel consolidou-se como uma rota versátil e de baixo custo para a preparação de materiais vítreos, híbridos e cerâmicos à base de sílica possibilitando tanto a síntese de aerogéis, que são materiais altamente porosos e de baixa densidade, como de xerogéis, materiais mais densos e também porosos, ou ainda a produção de revestimentos finos e transparentes. A sua principal vantagem se dá na possibilidade de realizar a síntese via rota líquida e em temperaturas próximas a ambiente, permitindo a incorporação de diferentes dopantes orgânicos ou ainda metálicos ou não metálicos sem comprometer as propriedades intrínsecas da matriz híbrida.

Os xerogéis, aerogéis ou filmes finos com alto grau de homogeneidade e transparência podem ser obtidos pelo processo sol-gel, no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação acompanhadas pelas etapas de gelificação, envelhecimento e secagem. O processo inicia-se pela mistura de precursores químicos, geralmente alcóxidos metálicos, com água, álcool e catalisadores ácidos ou básicos, formando uma solução homogênea de partículas coloidais denominada sol. A partir desse momento, as reações de hidrólise e condensação ocorrem de forma simultânea e interdependente, promovendo a substituição de grupos alcóxi por grupos hidroxila e a formação gradual de siloxano (Si-O-Si). À medida que essas reações progridem, as partículas coloidais crescem e se interligam, formando uma rede tridimensional. Com esse aumento de conectividade da rede o sistema perde fluidez, formando uma estrutura rígida de partículas coloidais e ocorre a gelificação, originando um material denominado gel. Posteriormente, as etapas de envelhecimento e de secagem promovem a reorganização estrutural da rede, influenciando diretamente a porosidade, a densidade e a estrutura do material final. Quando a secagem ocorre por evaporação convencional, se obtém os xerogéis. Quando a secagem é feita por métodos especiais que removem o solvente dos poros como uma fase gasosa sem colapsar a estrutura do gel, formam-se aerogéis [24,25,26]. Também, o sol pode ser depositado sobre substratos por técnicas como dip-coating ou spin-coating, seguido de secagem e tratamento

térmico, resultando na formação de filmes finos com elevada homogeneidade, transparência e boa aderência superficial [27].

Se destacam como precursores os alcóxidos, como o tetraetilortosilicato (TEOS) ou o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), representados na Figura 2, devido a capacidade de formar redes inorgânicas estáveis de sílica, como também apresentam grupos orgânicos funcionais, podendo promover melhor compatibilidade com fases orgânicas [28,29,30]. A combinação desses precursores possibilita ajustar propriedades como homogeneidade e resistência mecânica.

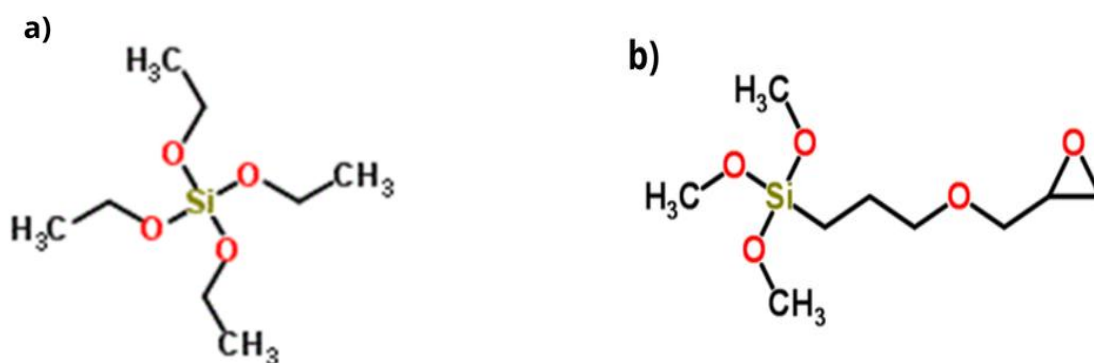


Figura 2 - Estrutura molecular do TEOS (a) e do GPTS (b). R é o radical funcional do GPTS [31].

No processo sol-gel, o TEOS forma a rede inorgânica de sílica, enquanto o GPTS introduz um grupo orgânico (R), correspondente a cadeia glicidoxipropil, que permanece ligado ao silício, sem participar das reações de hidrólise e condensação. Após a gelificação e secagem, o xerogel apresenta uma estrutura híbrida, composta por SiO₂ e grupos orgânicos. Essa modificação resulta em uma matriz sílica/orgânica, caracterizando um material do tipo ORMOSIL (organically modified silicate).

Um dos pontos-chave para aplicação tecnológica de matrizes híbridas preparadas por sol-gel é a possibilidade de dopagem controlada da matriz, bem como outras funcionalidades dependendo da rota de síntese e propósito. A inserção de íons metálicos, como Ce³⁺/Ce⁴⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Fe³⁺ ou Mn²⁺, altera a estrutura local e modifica as propriedades ópticas, eletrônicas e térmicas. Boiko *et al.* mostraram que a adição de metais de transição,

como no caso de vidros de sílica contendo ferro, leva à formação de centros ativos capazes de absorver radiação UV e modificar a cor e a estabilidade química do material [32].

Resultados semelhantes foram relatados em materiais dopados com manganês, cuja introdução em sílica pelo processo sol-gel resultou em materiais com forte fotoluminescência, nos quais os íons Mn^{2+} introduzem centros luminescentes associados a emissões características e absorção no UV, sugerindo potenciais aplicações em dispositivos ópticos ativos reforçando o papel central dos dopantes metálicos na escolha das propriedades finais [33]. Tais resultados reforçam a flexibilidade da síntese sol-gel, que pode ser direcionada tanto para estruturas funcionais como reforço mecânico e resistência química, quanto para modificações ópticas como absorção seletiva e emissão luminescente.

Outro aspecto relevante é a adaptação do processo para obtenção de revestimentos funcionais. Revestimentos híbridos obtidos pela combinação GPTS/TEOS, dopados com nitrato de cério, revelaram não apenas alta capacidade de absorção na região ultravioleta, mas também propriedades anticorrosivas e de autorregeneração, ampliando o espectro de aplicações [4,11], até para barreiras ópticas seletivas, absorvendo radiação UV sem comprometer a transparência no visível. Da mesma forma, o processo sol-gel permite a preparação de estruturas ordenadas de sílica mesoporosa, como SBA-15 e MCM-41, importantes para dispersão de nanofases e ajuste de acessibilidade [16,34,35], e também dopadas, por exemplo, com Sr e Zn que apresentam boa dispersão dos íons na rede, resultando em maior estabilidade estrutural e resposta ajustada para aplicações biomédicas e ópticas [15].

Finalmente, observa-se que a síntese sol-gel de sílica dopada tem evoluído de estudos sobre gelificação e porosidade para aplicações estratégicas em fotônica, fotoproteção e energia. A combinação entre a facilidade de processamento, a versatilidade para diferentes dopantes e a possibilidade de controle das propriedades microestruturais torna essa rota particularmente atrativa para o desenvolvimento de filtros UV de alta performance e revestimentos fotoprotetores [19], que evidenciou o potencial de matrizes híbridas dopadas em aplicações em óptica e fotônica.

3.2. Nitratos, acetatos e alcóxidos como precursores dopantes

A escolha do precursor dopante em sistemas sol-gel é importante para a composição do sol e por consequência sobre as propriedades finais do material. Essa diferença não se deve apenas à natureza do cátion metálico, mas também está diretamente relacionada às características do ânion, como os sais ou alcóxidos metálicos. Isso determina a forma como ele participa ou interfere nos processos de hidrólise, condensação e decomposição térmica.

Do ponto de vista químico, os nitratos são ânions inorgânicos altamente solúveis e geralmente não ligantes, o que favorece a incorporação homogênea de íons metálicos na rede de sílica. Durante o aquecimento eles sofrem decomposição liberando óxidos de nitrogênio gasosos e deixando poucos resíduos sólidos. Isso contribui para a obtenção de materiais transparentes e homogêneos, com baixo risco de formação de defeitos relacionados a resíduos orgânicos [4,36,37]. Por essa razão, nitratos podem ser preferidos quando se busca alta pureza óptica ou quando a função do dopante está intimamente ligada ao seu estado de oxidação, pois a ausência de ligantes orgânicos diminui as chances de redução ou passivação indesejada durante a fase de solidificação.

Já os acetatos, embora também apresentem alta solubilidade, introduzem no sistema uma componente orgânica que pode atuar como ligante. Esse componente do acetato pode ser uma vantagem em algumas situações, já que estabiliza os íons metálicos em solução, evitando a formação prematura de aglomerados [38]. Contudo, a decomposição do grupo orgânico durante o aquecimento pode gerar produtos que precisam ser eliminados para que a matriz final mantenha boa transparência e estabilidade química [39].

Porém, a comparação entre nitrato e acetato se aplica para precursores em forma de sais. A vantagem do sistema sol-gel é a possibilidade de poder dopar com diversos compostos, como por exemplo os alcóxidos. Diferente dos sais, eles participam diretamente da reação de hidrólise, influenciando mais diretamente a formação final [40]. Por terem maior reatividade, podem favorecer uma distribuição mais homogênea dos elementos.

Assim, a análise do precursor não é apenas do ânion em si, mas também de que tipo de composto ele faz parte. É importante destacar que a influência do precursor não termina

no processamento inicial, pois modificações podem afetar a estabilidade a longo prazo, a resistência mecânica e até a capacidade de autorrecuperação de revestimentos híbridos [17,41]. Portanto, a escolha entre nitratos e acetatos não é apenas uma substituição de sais, ou entre sais e compostos metálicos ligados com carbono, mas uma decisão estratégica de projeto, que deve considerar desde a síntese do processo sol-gel até as exigências funcionais do material final. Para sistemas fotoprotetores, nos quais se exige alta transmitância no visível e bloqueio eficaz no UV, a escolha por nitratos tende a ser vantajosa. Já para revestimentos funcionais em que a interação com componentes orgânicos é desejada, os acetatos podem ser melhores. Porém, em sistemas que se busca uma maior integração do dopante com a rede, os alcóxidos podem ser preferíveis.

3.3. Papel e características dos dopantes na rede de sílica

A dopagem da sílica pelo método sol-gel pode gerar mudanças significativas na estrutura da matriz, reorganizando as ligações Si-O-Si, sendo assim uma estratégia multifuncional em que os íons incorporados desempenham funções que determinam a eficiência do material em diferentes aplicações. Como consequência, surgem alterações na densidade eletrônica, na distribuição dos estados de energia e até defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio ou oxigênios ligados [17,42].

Do ponto de vista químico, os dopantes metálicos podem atuar em diferentes níveis. Alguns íons funcionam como modificadores de rede, rompendo ligações Si-O-Si e formando unidades não ligantes ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) [42], enquanto outros podem se comportar como formadores de rede secundários, integrando-se parcialmente à estrutura. Esse comportamento depende de fatores como raio iônico, estado de oxidação do dopante e a composição da matriz. Além das alterações estruturais, a incorporação de íons metálicos pode modificar as propriedades ópticas e eletrônicas do material por meio da introdução de novos estados eletrônicos [30,43].

De maneira estrutural, a dopagem pode influenciar a porosidade, a densidade e o grau de reticulação da rede, que é a quantidade de ligações cruzadas formadas entre as cadeias poliméricas, onde materiais mais reticulados são mais densos e resistentes. Essa

sensibilidade do sol–gel aos precursores e às condições de síntese torna o processo particularmente flexível, mas exige controle rigoroso para garantir propriedades reprodutíveis.

Do ponto de vista funcional, a introdução de dopantes cria centros ativos que expandem as aplicações da sílica. Dependendo do íon escolhido, podem-se obter propriedades como absorção UV e estabilidade óptica ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) [6,39], luminescência e transferência de energia ($\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$) [3,18], resistência à corrosão e autorrecuperação ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ em revestimentos híbridos) [10] e bioatividade e modificação estrutural (Sr^{2+} e Zn^{2+} em nanopartículas mesoporosas) [15].

3.3.1. Cério (Ce)

O cério se destaca como dopante em matrizes de sílica obtidas por sol–gel devido ao par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, que faz possível as transições eletrônicas 4f–5d de Ce^{3+} que gera uma absorção característica na região ultravioleta, como também a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, gerando absorção em outra faixa do ultravioleta. Essa característica foi estudada em vidros e matrizes amorfas, motivando sua aplicação em filtros UV e revestimentos ópticos [8,9,44]. Em híbridos GPTS/TEOS, a incorporação de Ce por sol–gel resulta em xerogéis e filmes transparentes com forte desempenho como filtro no UV sem prejudicar o visível, confirmando a eficiência do cério como agente fotoprotetor [6].

A Figura 3 mostra o diagrama de níveis de energia do Ce^{3+} , evidenciando o estado fundamental 4f e a transição permitida para o nível 5d. As transições entre esses níveis estão associadas a absorção na região do ultravioleta.

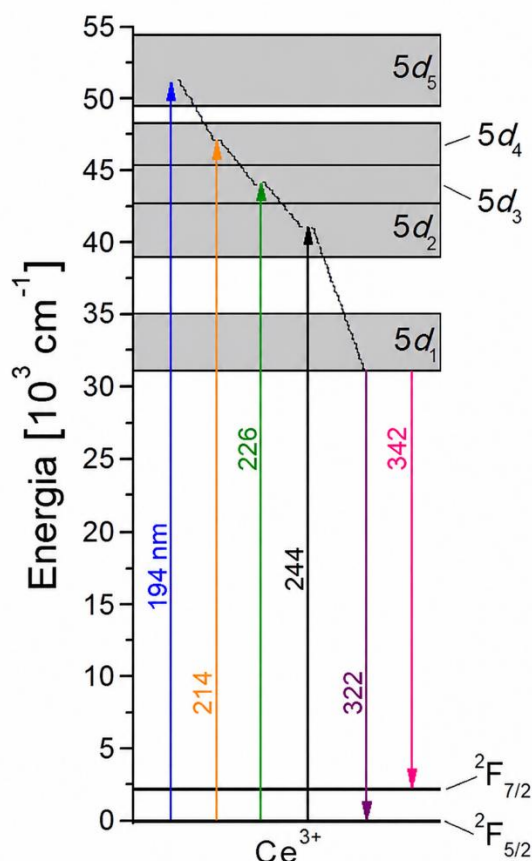


Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia do Ce^{3+} [45].

Do ponto de vista estrutural, a introdução de cério na rede Si–O–Si pode gerar alterações significativas, já que os íons Ce podem ocupar sítios de coordenação que rompem ligações ponte, dando origem a oxigênios não-ponteantes (NBOs) [42]. Esse efeito é identificado por mudanças nas bandas observadas por FTIR em sílicas dopadas [46], por mudanças na conectividade observadas em revestimentos preparados por sol–gel [17] e pela dependência da estrutura local da proporção $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ controlada pela atmosfera de sinterização [47], observável em UV-Vis. Em condições oxidantes, observa-se maior estabilização de Ce^{4+} , enquanto atmosferas redutoras e tratamentos térmicos favorecem a formação de Ce^{3+} , modulando a intensidade e a posição das bandas de transição 4f–5d [47].

Nos sistemas híbridos GPTS/TEOS, o nitrato de cério apresenta boa compatibilidade com o meio alcoólico-aquoso da síntese, favorecendo a formação de filmes homogêneos e transparentes. Em ligas de alumínio 7075-T6, esse dopante ainda se destaca pelo efeito de

autorrecuperação, associado à redistribuição dos íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ em regiões defeituosas, o que melhora a proteção contra corrosão e a estabilidade do revestimento [4,10].

Adicionalmente, estudos demonstram que nanopartículas de céria dopada, como no caso de sistemas enriquecidos com cálcio, quando revestidas por sílica amorfa, apresentam significativa melhoria na estabilidade química e maior resistência à aglomeração e fotocorrosão, preservando ou até melhorando a eficiência de absorção na faixa ultravioleta [48]. Complementarmente, abordagens que utilizam a sílica como suporte ativo permitem uma dispersão altamente homogênea da céria, resultando em um maior número de sítios ativos acessíveis e em uma integração eficaz entre a fase dopante e a matriz, fatores decisivos para a melhoria do desempenho e da durabilidade funcional dos revestimentos [49].

Finalmente, o comportamento óptico do Ce sustenta que a proporção do estado $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ é importante para planejar o espectro de absorção e a estabilidade fotoquímica, princípio diretamente transferível à sílica sol-gel [8,9,50]. Portanto, o Ce combina mecanismos ópticos importantes e compatibilidade de processamento em sol-gel, oferecendo um caminho seguro para revestimentos fotoprotetores transparentes, multifuncionais e integráveis a substratos vítreos e poliméricos.

3.3.2. Zinco (Zn)

O zinco se apresenta como um dopante de grande versatilidade em sistemas sol-gel de sílica, destacando-se tanto por seu papel como absorvedor de radiação ultravioleta quanto como modificador estrutural da rede vítrea. É importante distinguir entre o Zn^{2+} que atua como dopante, modificando as estruturas da matriz, e o ZnO que tem uma fase semicondutora que pode absorver radiação UV. Sua relevância está associada ao fato de que, na forma de ZnO, possui forte capacidade de absorção na região UV, sendo amplamente utilizado em filtros solares e materiais fotoprotetores. Porém, o ZnO isolado apresenta limitações importantes, como fotocorrosão e instabilidade química em longo prazo. A incorporação de Zn em matrizes de sílica pelo método sol-gel surge como uma

alternativa eficaz para reduzir esses efeitos, garantindo maior estabilidade e preservação das propriedades ópticas [34,39].

Resultados de estudo sobre alterações na matriz vítrea, por exemplo, mostram que a presença de Zn promoveu modificações estruturais que melhoraram a resistência anticorrosiva do revestimento [13]. Da mesma forma, a síntese de revestimentos de ZnO a partir da decomposição de acetato de zinco, que é amplamente empregado devido à sua solubilidade e compatibilidade com soluções alcoólicas aquosas, demonstrou que a formação controlada de nanocristais em meio sol–gel impacta tanto a estrutura da matriz quanto as propriedades ópticas detectadas por UV-Vis [39]. Em sistemas mesoporosos como o SBA-15, a dispersão de ZnO levou a modificações no ambiente local e em sua resposta óptica, evidenciando a capacidade do Zn de alterar a organização estrutural e eletrônica da sílica [34].

Porém, diferente do Ce^{3+} , que tem níveis eletrônicos discretos bem definidos, que são os responsáveis pelas transições ópticas no ultra violeta, o Zn^{2+} não possui níveis eletrônicos disponíveis para realizar essas transições, pois tem configuração eletrônica completa ($3d^{10}$). Assim, sua influência nas propriedades ópticas não se dá por transições internas do dopante, mas sim por efeitos indiretos na matriz, como alteração na estrutura eletrônica, entre bandas ou variação do bandgap [51]. Esse comportamento pode ser compreendido a partir do modelo de bandas da matriz na Figura 4, no qual a absorção óptica ocorre quando elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução após a absorção de energia.

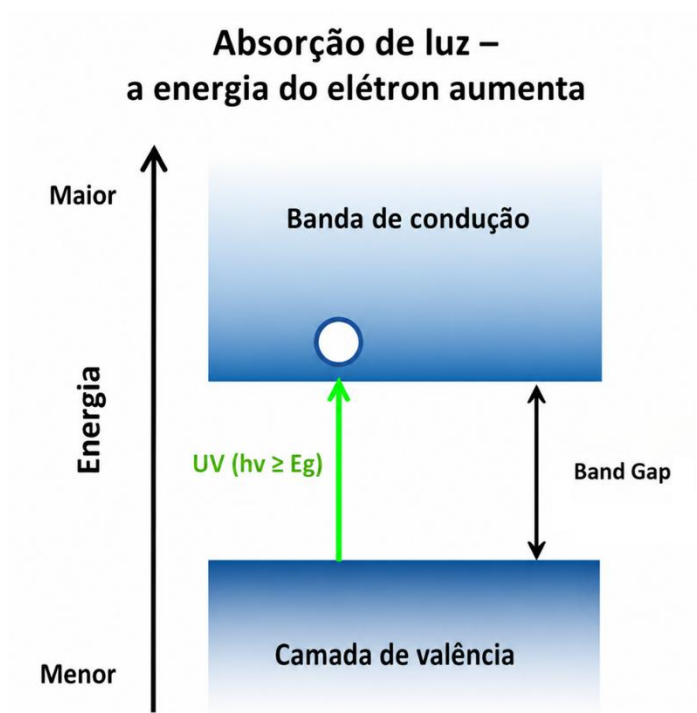


Figura 4 - Representação esquemática das bandas de valência e condução promovendo um elétron após absorver radiação UV [52]. Figura modificada pelo autor.

Nesse contexto, o Zn^{2+} não introduz nível eletrônico discretos no intervalo de energia considerado, sendo seu papel apenas de modificar a estrutura, de modo que a absorção óptica permanece governada pelas transições entre bandas da matriz.

Outro ponto de destaque é a funcionalidade que o zinco pode conferir aos materiais híbridos obtidos por sol–gel são as melhorias na resistência mecânica, aumento da durabilidade e até propriedades biológicas relevantes, como efeito antibacteriano. No trabalho que investigou sílica mesoporosa dopada com diferentes ligantes para melhorar o desempenho antibacteriano de ZnO, observou-se que a coordenação adequada do zinco na matriz inorgânica influenciou não apenas a resposta óptica, mas também sua atividade funcional [53].

Assim, o zinco em sistemas sol–gel de sílica pode ser utilizado não apenas auxiliando a absorção de radiação UV, mas como um dopante multifuncional, capaz de alterar a estrutura da matriz, estabilizar centros eletrônicos, reduzir processos de degradação e conferir novas propriedades. Essa combinação de efeitos ópticos, estruturais e funcionais faz do Zn um elemento estratégico em revestimentos híbridos fotoprotetores e em materiais avançados para aplicações anticorrosivas, catalíticas e até biomédicas.

3.3.3. Estrôncio (Sr)

O estrôncio (Sr) apresenta crescente interesse como dopante em sistemas vítreos e híbridos preparados via sol-gel, principalmente devido ao seu caráter de modificador estrutural. Como cátion alcalino-terroso divalente (Sr^{2+}), seu raio iônico relativamente elevado, quando comparado ao do Si^{4+} , promove mudanças locais significativas na rede Si-O-Si. Essa substituição parcial gera oxigênios não-ponteantes (NBOs), altera a conectividade da matriz e modifica a densidade eletrônica local, resultando em mudanças detectáveis por espectroscopia UV-Vis, FTIR e análises estruturais avançadas [16,54].

Diferentemente de dopantes mais fortemente absorvedores, como o $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, o Sr tem um papel indireto na estabilidade química e no ajuste da polarizabilidade da matriz [35,55]. De forma semelhante ao Zn^{2+} , o Sr^{2+} também tem sua camada externa preenchida ($4s^2 4p^6$), então não apresenta níveis eletrônicos disponíveis para transição eletrônica, contribuindo para a absorção UV ao alterar a estrutura da matriz.

Em materiais bioativos e mesoporosos, a dopagem com Sr confere não apenas alterações estruturais, mas também propriedades funcionais adicionais. Estudos com nanopartículas de sílica mesoporosa co-dopadas com Sr e Zn demonstraram que a presença conjunta desses íons resulta em melhor dispersão, estabilidade estrutural e atividade biológica superior, reforçando o papel do Sr como dopante auxiliar em sistemas híbridos [15]. Esses resultados, embora voltados para aplicações biomédicas, têm implicações diretas em filtros UV e revestimentos protetores multifuncionais, uma vez que a estabilidade da rede e a resistência à degradação são importantes para a durabilidade em aplicações ópticas.

Do ponto de vista óptico e eletrônico, o estrôncio apresenta efeitos notáveis em filmes finos e óxidos complexos. Em filmes de ZnO dopados com Sr preparados por sol-gel, verificou-se melhora nas propriedades estruturais e alteração da transmitância, demonstrando que o Sr pode modular o comportamento óptico de semicondutores de banda larga. Além disso, estudos em materiais como SrTiO_3 , destacam a capacidade do Sr de estabilizar fases cristalinas cúbicas, aumentar a estabilidade dielétrica e contribuir para novas funcionalidades em filmes sol-gel aplicados em dispositivos óticos [54,56,57].

A principal contribuição do estrôncio está menos relacionada à absorção direta de radiação UV e mais ao seu papel de ajuste estrutural e estabilização da matriz híbrida. Em conjunto com dopantes como Zn^{2+} e $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, o Sr atua como elemento complementar, aumentando a durabilidade sem comprometer a transparência óptica. Essa característica torna sua utilização especialmente promissora em filtros UV e revestimentos fotoprotetores multifuncionais, nos quais estabilidade e longa vida útil são tão importantes quanto a capacidade de absorção espectral.

3.3.4. Titânio (Ti)

O titânio é frequentemente utilizado como dopante em matrizes de sílica obtidas por sol-gel devido às suas propriedades ópticas e à sua interação com a rede de sílica. Nesses sistemas o Ti encontra-se majoritariamente como Ti^{4+} , com configuração eletrônica d^0 , não ocorrendo transições internas do tipo d-d. Assim, o movimento responsável por absorção na região do ultravioleta é a partir de transferência de carga do tipo $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, onde os elétrons da banda de valência do oxigênio vão para o orbital vazio do titânio. Esse comportamento justifica sua aplicação em revestimentos ópticos, filtros UV e materiais fotocatalíticos, mantendo, em muitos casos, boa transparência no visível [58,59].

Do ponto de vista estrutural, o titânio pode se incorporar à rede formando ligações Ti-O-Si ou, dependendo das condições de síntese e da concentração, originar regiões maiores em TiO_2 . Em baixas concentrações, tende a permanecer mais disperso na matriz. Já em maiores teores ou após tratamento térmico, é comum a formação de fases como anatase, o que altera tanto a estrutura quanto as propriedades ópticas do material [59,60]. Em sistemas obtidos por diferentes rotas, como fibras preparadas por electrospinning, também se observa essa dependência entre dispersão do Ti e formação de domínios segregados [60].

Nos processos sol-gel, o titânio é geralmente introduzido por alcóxidos, como o isopropóxido de titânio, que apresenta alta reatividade à hidrólise. Isso influencia diretamente a formação da rede, podendo favorecer a formação de regiões ricas em Ti quando não há controle adequado da síntese. Como consequência, podem ocorrer

alterações na estrutura da sílica, incluindo redução de área superficial, mudanças na porosidade e possível bloqueio de canais em materiais mesoporosos [59,61].

De forma geral, as propriedades desses sistemas dependem da forma como o Ti^{4+} está distribuído na matriz, o que é controlado pelas condições de síntese e pelo método de preparação. Assim, o titânio se mostra um dopante versátil para sílica sol-gel, permitindo ajustar tanto propriedades estruturais quanto a absorção na região do ultravioleta [59-62].

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização de materiais obtidos pelo processo sol-gel, especialmente aqueles destinados a aplicações como filtros UV e revestimentos fotoprotetores, exige um conjunto de técnicas que permitam correlacionar estrutura, composição e propriedades funcionais. Diferentemente de materiais cristalinos convencionais, os híbridos de sílica dopada apresentam alta complexidade estrutural, já que podem reunir fases amorfas, espécies iônicas dispersas e nanocristais em formação. Nesse contexto, a seleção adequada de métodos analíticos é fundamental para compreender não apenas a eficiência óptica e a estabilidade térmica, mas também os mecanismos de interação entre a matriz inorgânica e os dopantes incorporados.

4.1. Espectroscopia de absorção óptica UV-Vis

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) se destaca como método primário para a avaliação da resposta óptica dos materiais. Essa técnica permite determinar a seletividade espectral dos materiais, verificando a eficiência na absorção da radiação UV ao mesmo tempo em que preserva a transmitância no visível. Assim, torna-se possível identificar a contribuição específica de dopantes, bem como correlacionar as alterações espectrais com fenômenos estruturais da rede Si-O-Si, validando seu desempenho como filtros ópticos [6,13]. É também uma técnica fundamental para a caracterização óptica de materiais híbridos de sílica preparados via sol-gel. Em sistemas vítreos puros, observa-se elevada transmitância na região do visível e apenas uma borda de absorção no ultravioleta profundo. Entretanto, a introdução de dopantes metálicos modifica significativamente esse comportamento. Assim, a análise espectral torna-se essencial para avaliar como a presença de íons como Ti^{4+} , Ce^{3+} , Zn^{2+} e Sr^{2+} altera a seletividade da absorção e, conseqüentemente, a funcionalidade do material.

No caso do cério, a técnica UV-Vis permite identificar diretamente as transições eletrônicas 4f-5d do Ce^{3+} e os processos de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, com o íon Ce^{3+} apresentando bandas características no UV, geralmente entre 250–350 nm, atribuídas às transições eletrônicas dos elétrons do orbital 4f para os estados 5d e para o segundo

caso, é possível ver uma banda mais intensa em comprimentos de onda perto de 250 nm, devido a transferência de elétrons do oxigênio ligado ao cério. Esses sinais espectrais são marcadores sensíveis do equilíbrio entre os estados de oxidação, possibilitando inferir como as condições de síntese influenciam a proporção $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e, portanto, a capacidade do material de absorver radiação UV. Outros estudos complementam essa visão ao mostrarem como a dispersão homogênea de céria em sílica aumenta a eficiência da absorção no UV sem comprometer a transparência, reforçando a importância da técnica na avaliação da microestrutura [49].

No caso do zinco, os espectros UV-Vis são igualmente informativos, uma vez que o ZnO é conhecido por apresentar absorção intensa na região UVA/UVB, abaixo de 400 nm. Essa propriedade tem sido explorada em diferentes contextos, como revestimentos poliméricos e híbridos inorgânicos. Estudos mostraram que a incorporação de Zn altera significativamente a resposta óptica, produzindo forte absorção na região UV [13]. Já em outros estudos, foi observado que a formação controlada de nanocristais de ZnO impacta diretamente a borda de absorção, tornando os espectros UV-Vis um indicador sensível da qualidade da síntese [39]. Em ambos os casos, a técnica não apenas confirma a incorporação do dopante, mas também permite avaliar a dispersão e a homogeneidade do sistema.

O estrôncio, por sua vez, não apresenta transições eletrônicas marcantes na faixa do UV-Vis, mas a técnica é útil para avaliar seus efeitos indiretos na matriz. Em revestimentos híbridos contendo partículas de vidro bioativo dopadas com Sr, foi observado que a transmitância global do material pode ser alterada, indicando modificações estruturais sutis na rede de sílica [16].

Finalmente, no caso do titânio os espectros UV-Vis também são bastante característicos e estão associados principalmente a transições de transferência de carga do tipo $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Essas transições resultam em bandas intensas na região do ultravioleta, normalmente abaixo de 350 nm, sendo um indicativo direto da presença de espécies de Ti^{4+} na matriz. Em sistemas onde o titânio está bem disperso na rede, observa-se uma absorção mais ampla e menos definida. Por outro lado, a formação de domínios de TiO_2 ,

especialmente na fase anatase, tende a produzir uma borda de absorção mais bem definida próxima ao band gap do material. Dessa forma, os espectros UV-Vis permitem distinguir entre diferentes formas de incorporação do titânio, tanto à dispersão do dopante quanto à formação de fases segregadas [59,60]. Assim, a técnica se mostra útil não apenas para confirmar a presença do titânio, mas também para notar aspectos estruturais importantes do material.

De maneira geral, a espectroscopia UV-Vis cumpre papel central na confirmação do desempenho desses materiais. A análise das curvas de transmitância e absorbância permite verificar se o sistema atinge a seletividade desejada, como alta absorção no UV e elevada transparência no visível, e avaliar sua estabilidade em processos de calcinação ou envelhecimento acelerado. Alterações como deslocamento da borda de absorção, aparecimento de novas bandas ou perda de transmitância são indicadores de degradação estrutural ou fotocorrosão, aspectos críticos para aplicações em filtros solares, revestimentos protetores e módulos fotovoltaicos.

4.2. Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) constitui uma técnica essencial para obter informações estruturais do material, permitindo identificar o grau de cristalinidade, as fases cristalinas secundárias e as mudanças promovidas pelos dopantes, sendo uma técnica fundamental para a caracterização estrutural de materiais híbridos de sílica preparados via sol-gel. Nesses materiais, a DRX é particularmente relevante para distinguir matrizes predominantemente amorfas, típicas da sílica, de sistemas nos quais ocorre nucleação e crescimento de nanocristais após tratamentos térmicos ou adição de dopantes. Dessa forma, a técnica fornece informações importantes para correlacionar estrutura cristalina, composição e propriedades ópticas observadas [62].

Em sistemas vítreos puros, observa-se normalmente a presença de bandas largas e suaves no difratograma, características da ausência de ordem cristalina de longo alcance. Entretanto, a introdução de dopantes metálicos pode modificar significativamente esse comportamento, promovendo alterações na rede, reorganizações estruturais ou até mesmo

a formação de fases cristalinas secundárias. Assim, a análise por DRX torna-se essencial para avaliar como a presença de íons influencia a estrutura do material e, conseqüentemente, suas propriedades funcionais.

De maneira geral, a difração de raios X cumpre papel central na confirmação da estabilidade estrutural desses sistemas. A análise dos difratogramas permite verificar se a matriz permanece amorfa após a dopagem, identificar o surgimento de picos cristalinos e acompanhar modificações induzidas por processos de calcinação. Alterações como deslocamento da região amorfa, aumento da intensidade de reflexões cristalinas ou surgimento de novas fases são indicativos de mudanças estruturais relevantes, aspectos críticos para aplicações em filtros UV, revestimentos protetores e materiais ópticos avançados.

4.3. Análises térmicas

As análises térmicas são ferramentas fundamentais para compreender a estabilidade química e estrutural dos materiais sintetizados, as transformações estruturais e os processos de decomposição em materiais obtidos por sol–gel. As técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) são amplamente utilizadas para avaliar processos de decomposição, transições estruturais e estabilidade química, fornecendo informações sobre fenômenos físico-químicos em função da temperatura. Essas técnicas permitem avaliar processos de degradação térmica, perda de massa associada à eliminação de solventes ou grupos orgânicos residuais e transições relacionadas à reorganização da rede vítrea. Em híbridos dopados, os perfis TGA e DSC são fundamentais para determinar temperaturas críticas de estabilidade, além de fornecer indícios sobre a interação entre os dopantes metálicos e a matriz [15,17].

A TGA mede a variação de massa de uma amostra quando submetida a um regime controlado de aquecimento e, no caso de materiais sol–gel, permite acompanhar desde a perda de solventes até a eliminação de grupos orgânicos residuais. Estudos mostram que em sistemas de sílica obtidos por sol–gel, é comum observar múltiplas regiões de perda de massa, sendo a primeira, em temperaturas mais baixas (até 150 °C), associada à

evaporação de água fisicamente adsorvida, uma segunda, entre 200–400 °C, correspondente à decomposição de espécies orgânicas ligadas e por fim uma terceira, acima de 500 °C, relacionada à condensação tardia de grupos silanóis e densificação da rede [63]. Essa caracterização serve de base para compreender o comportamento de sílicas dopadas, assegurando a completa remoção de resíduos sem comprometer a microestrutura final do material [57,64].

Já o DSC fornece dados sobre os fluxos de calor envolvidos em processos endotérmicos ou exotérmicos durante o aquecimento. Essa técnica possibilita identificar transições vítreas, cristalizações, fusões e reações químicas no interior da matriz. Em materiais híbridos derivados de sol–gel, a análise por DSC é útil para acompanhar a decomposição controlada de ligantes orgânicos, o início da cristalização de fases dopantes e as variações de entalpia associadas a mudanças de coordenação iônica, como picos exotérmicos relacionados à transição de Ce^{3+} para Ce^{4+} [45]. Estudos recentes destacam a importância do DSC para correlacionar variações energéticas com modificações microestruturais em nano revestimentos e géis híbridos, permitindo otimizar tanto o processamento térmico quanto o desempenho final [65,66].

O uso combinado de TGA e DSC oferece uma visão abrangente do comportamento térmico de materiais dopados. Enquanto a TGA indica em que faixa de temperatura ocorrem perdas de massa, a DSC revela a natureza energética desses eventos, distinguindo entre simples evaporação, decomposição exotérmica ou reorganização estrutural endotérmica. Para sistemas contendo cátions como $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Zn^{2+} ou Sr^{2+} , essas análises são cruciais para avaliar como os precursores dopantes se decompõem, interagem com a matriz e afetam a estabilidade térmica. No contexto da síntese de revestimentos híbridos e filtros UV, a análise térmica permite, portanto, definir a janela operacional adequada para a consolidação da rede e a preservação das propriedades ópticas dos dopantes incorporados.

Assim, DSC e TGA são técnicas centrais para o entendimento dos processos de transformação em sistemas sol–gel. Trabalhos com sílicas dopadas com metais, incluindo Ce, Zn e Sr, têm demonstrado que a combinação dessas duas técnicas é essencial para definir métodos de tratamento térmico que maximizem tanto a estabilidade quanto a

funcionalidade do material [37,67]. O correto uso desses resultados possibilita tanto o controle da microestrutura como a previsão da durabilidade e desempenho dos materiais em aplicações práticas.

4.4. Correlação para filtros UV e revestimentos fotoprotetores

A análise conjunta dos estudos sobre síntese, escolha de precursores e papel dos dopantes mostra como a rota sol-gel se destaca por oferecer flexibilidade na modificação da rede estrutural e controle sobre as propriedades ópticas e térmicas de materiais híbridos de sílica. Nesse cenário, a correlação com aplicações em filtros UV e revestimentos fotoprotetores surge de forma quase inevitável pois cada dopante estudado, ainda que com funções específicas, converge para o mesmo objetivo: aumentar a durabilidade e a eficiência de dispositivos sujeitos à degradação pela radiação.

No caso do cério, já discutido em detalhes, a literatura mostra que sua capacidade de alternar entre Ce^{3+}/Ce^{4+} garante não apenas absorção eficaz da radiação ultravioleta, mas também efeitos de estabilização química e até autorregeneração em sistemas híbridos [4,6,10,17]. Esses resultados reforçam a aplicabilidade prática desses materiais em contextos em que a proteção prolongada contra UV é crítica, como em vidros de cobertura de módulos fotovoltaicos [1,22].

O zinco, por sua vez, mesmo quando incorporado em pequenas quantidades, complementa esse desempenho por meio da sua função de absorvedor UV direto, caso esteja na forma de ZnO. Diferentes rotas de síntese, como as baseadas em acetatos, mostram que a forma cristalina obtida influencia fortemente a resposta espectroscópica, e que estratégias de recobrimento com sílica aumentam a estabilidade contra fotocorrosão [12,13]. Dessa forma, o Zn não se restringe ao papel em filtros solares, mas adquire relevância em revestimentos híbridos destinados a dispositivos de maior durabilidade.

O estrôncio, embora não atue como absorvedor direto, desempenha papel estrutural e sinérgico ao reforçar a conectividade da rede e modular a resposta eletrônica dos materiais híbridos. Trabalhos com co-dopagem de Sr e Zn em matrizes bioativas ou híbridas ilustram como a dispersão homogênea desses íons contribui para maior estabilidade

química e para respostas ópticas ajustáveis [15,16]. Essa função indireta, mas essencial, conecta-se diretamente ao objetivo de aumentar a vida útil dos dispositivos e manter a transparência dos revestimentos em uso prolongado.

No caso do titânio, seu papel como dopante está diretamente ligado à combinação entre propriedades ópticas e influência estrutural na matriz de sílica. O Ti^{4+} promove transições de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, garantindo absorção eficiente no UV, enquanto sua incorporação pode ocorrer de forma dispersa ou com formação de aglomerados de TiO_2 , dependendo das condições de síntese. Essa dualidade permite ajustar propriedades como transparência e atividade fotocatalítica [59,60]. Em conjunto, esses fatores mostram que o titânio atua não apenas como absorvedor UV, mas também como modificador da rede e das propriedades finais do sistema [61].

Assim, tanto o uso individual como a combinação de diferentes dopantes em matrizes de sílica apontam para materiais multifuncionais, capazes de absorver seletivamente a radiação UV, resistir à degradação química e estrutural, e oferecer alternativas mais estáveis do que sistemas poliméricos tradicionais [2,3]. A rota sol-gel, ao permitir esse nível de customização, se mostra como uma estratégia eficaz para o desenvolvimento de filtros e revestimentos fotoprotetores que atendem às necessidades energéticas atuais.

5. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. Materiais Utilizados

A matriz híbrida foi obtida a partir dos precursores tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich 99%) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) (Aldrich 98%).

Como solvente principal, utilizou-se etanol na preparação da matriz sol-gel, além de água destilada para promover a hidrólise e de ácido nítrico (HNO_3) como catalisador ácido.

Os sais metálicos utilizados como dopantes foram escolhidos em duas formas, sendo elas o nitrato e o acetato. Foram empregados nitrato de cério hexahidratado P.A. (Aldrich 99%), acetato de cério (Aldrich 99%), nitrato de zinco hexahidratado (98% Aldrich), acetato de zinco dihidratado (Aldrich), nitrato de estrôncio (Aldrich 99%), acetato de estrôncio (Aldrich) e isopropóxido de titânio (Aldrich 97%). Eles então foram diluídos em diferentes concentrações para então serem adicionados a matriz como dopantes.

5.2. Preparação das amostras

O processo de síntese baseou-se na hidrólise e condensação controlada dos precursores GPTS/TEOS. Inicialmente, foram misturados 30 mL de GPTS e 30 mL de TEOS (relação molar GPTS:TEOS = 1:1), aos quais foram adicionados 3 mL de etanol P.A. sob agitação magnética constante para homogeneização. Em seguida, a mistura foi submetida a refluxo a 80 °C por 30 minutos, etapa destinada à homogeneização dos precursores e à liberação parcial do etanol formado durante as reações iniciais. Após o resfriamento da solução até temperatura ambiente, realizou-se a hidrólise catalisada por ácido pela adição lenta de uma solução contendo 9 mL de água destilada e 0,8 mL de HNO_3 (63%), mantendo agitação constante. Por fim, a mistura foi mantida sob refluxo a 80 °C por 24 horas, promovendo a hidrólise e as reações de condensação necessárias para a formação da matriz híbrida. Após a estabilização, as soluções dopantes foram preparadas em temperatura ambiente separadamente em água destilada, com o titânio sendo preparado em solução de etanol devido a ser altamente reativo com água, podendo formar um gel heterogêneo. Em seguida, 1 mL da solução dopante, correspondente à concentração molar desejada, foi transferido utilizando uma pipeta para um frasco contendo 4 mL da matriz

híbrida previamente preparada. A solução foi feita em uma proporção de 4:1 da matriz coloidal com o dopante, sendo então a solução final fracionada em partes de 1 mL e depositadas a um recipiente selado para futura condensação.

A secagem foi conduzida de forma gradual para garantir a remoção dos solventes da rede sol-gel. Esses recipientes ficaram primeiramente em uma estufa por 30 dias em temperatura de 40 °C, em sequência ficaram mais 10 dias na estufa a 50 °C, com um furo na tampa do recipiente para secar lentamente e, finalmente, foi deixada por 24 horas a temperatura de 80 °C para a secagem final. Dessa maneira, com uma etapa prolongada a 40 °C permitiu uma condensação lenta e remoção homogênea de solventes, enquanto os aumentos até 80 °C acelera a remoção de solventes residuais e garante uma secagem completa.

O preparo das amostras foi realizado com base na concentração molar dos precursores, garantindo que as condições de comparação entre as diferentes amostras dopadas fossem estabelecidas de forma consistente. Diferentes íons apresentam massas molares distintas e, portanto, diferentes quantidades em massa incorporadas também variam para uma mesma concentração molar.

Assim, mesmo que as soluções precursoras tenham sido preparadas com concentrações molares equivalentes, as concentrações finais no xerogel em % de massa variam conforme o dopante. As concentrações no sol, em mmolL^{-1} , são 0,6 – 1,2 – 3 – 6 – 12,6 – 17,5 – 22 – 32, com o titânio tendo concentrações também de 64 e 96 mmolL^{-1} .

As diferentes % em massa dos dopantes podem ser consultadas na Tabela 1. Essa abordagem torna possível realizar comparações mais precisas entre as amostras e interpretar os resultados de absorção óptica em função de cada dopante. Nessa tabela as amostras apresentadas seguem uma nomenclatura composta pela sigla da matriz base (GT, referente aos precursores GPTS e TEOS) e pela abreviação do dopante empregado. Assim, Ce, Sr, Zn e Ti identificam o elemento dopante, enquanto os sufixos Ac, Nt e Isop correspondem, respectivamente, aos precursores acetato, nitrato e isopropóxido. Também no trabalho, mas não presente nessa tabela apenas de dopantes, é apresentado a nomenclatura GT Puro, referente a base GPTS/TEOS não dopada.

Tabela 1 – Amostras vítreas preparadas e concentração de cada dopante.

Nomenclatura	Dopante	Concentração (% massa)
GT:CeAc	$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	0,05 - 2,90
GT:CeNt	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0,05 - 2,98
GT:SrAc	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,03 - 1,88
GT:SrNt	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,03 - 1,93
GT:ZnAc	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,03 - 1,68
GT:ZnNt	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,03 - 1,73
GT:Ti-Isop	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	0,05 – 7,8

5.3. Métodos utilizados para caracterização

Foram realizados alguns métodos de caracterização, sendo eles o princípio de Arquimedes para obter a massa de cada amostra e, com isso, determinar a densidade de cada uma delas. A análise óptica pelo espectrofotometro UV-Vis, proporcionando dados de transmissão, absorbância, coeficiente de absorção óptica entre outros. Também a análise térmica feita por um analisador termogravimétrico e por um calorímetro diferencial de varredura para obter as informações da influência da temperatura nas propriedades das amostras. Por fim a análise estrutural por DRX para ver a fase amorfa ou cristalina da amostra.

5.3.1. Princípio de Arquimedes

A determinação da densidade das amostras foi realizada utilizando o método de empuxo baseado no Princípio de Arquimedes. De acordo com esse princípio, um corpo imerso em um fluido sofre uma força de empuxo vertical para cima igual ao peso do fluido deslocado pelo objeto. O equipamento utilizado foi uma balança analítica Shimadzu

AUW220D, equipada com um sistema para fazer medições tanto no ar quanto no fluido, além de um termômetro para monitorar a temperatura do líquido, evidenciado na Figura 5.



Figura 5 - Balança analítica Shimadzu AUW220D equipada com termômetro e sistema para fazer a medida em ar e em fluido.

Assim, quando uma amostra sólida é imersa em um líquido de densidade conhecida, sua massa aparente diminui devido à força de empuxo exercida pelo fluido. A diferença entre a massa medida no ar e a massa medida no líquido corresponde a massa do volume de líquido deslocado pela amostra.

No experimento, a massa da amostra foi inicialmente medida no ar e, em seguida, foi completamente imersa em um recipiente contendo água destilada, apoiada no suporte do sistema.

A densidade da amostra foi então calculada a partir da relação entre a massa no ar e a massa aparente no líquido, conforme a Equação 1:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{imerso}} \cdot \rho_{liquido} , \quad (1)$$

onde $\rho_{amostra}$ é a densidade da amostra, m_{ar} é a massa da amostra medida no ar, m_{imerso} é a massa aparente da amostra imersa no líquido e $\rho_{liquido}$ é a densidade do líquido utilizado.

Sabendo a diferença de massa, é possível determinar o volume da amostra e, conseqüentemente, sua densidade. A temperatura da água destilada foi monitorada durante as medições, já que a densidade do líquido varia com a sua temperatura.

O recipiente foi preenchido com água destilada com condutividade de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A temperatura da água destilada era de 27 °C e, portanto, sua densidade era 0,9965 g/cm^3 . Como a balança tem resolução de 0,0001 g, a incerteza experimental foi estimada a partir da propagação das incertezas das massas medidas, resultado em um erro próximo a $\pm 0,0004 \text{ g}/\text{cm}^3$ para todas as amostras.

5.3.2. Absorção óptica UV-Vis

A espectroscopia de absorção óptica UV-Vis é uma técnica fundamental para caracterizar materiais obtidos via sol-gel, pois permite analisar a interação da radiação ultravioleta e visível com a matriz dopada. O equipamento utilizado para obtenção das curvas de absorbância e transmitância foi um espectrofotômetro de absorção óptica UV-Vis Varian Cary 50.

Do ponto de vista experimental, o espectrofotômetro UV-Vis mede a intensidade da luz transmitida em função do comprimento de onda, fornecendo curvas de absorbância ou transmitância. O equipamento, esquematizado na Figura 6, funciona a partir de um feixe de luz que passa por um monocromador para dividir a luz em diferentes comprimentos de onda. A partir do software do equipamento é possível escolher a faixa de comprimento de onda que vai ser incidido na amostra, podendo assim ser realizado diferentes tipos de análises dependendo do tipo de informação desejada e amostra utilizada. A luz transmitida e então é captada por um detector, esse que indica a quantidade de luz transmitida pela amostra, podendo assim calcular a absorbância ou transmitância pelo comprimento de onda.

Parte do feixe incidido é refletido pela amostra, parte é absorvido por ela e também parte é transmitido. Assim, podemos representar essas três características como sendo A a

absorbância, T a transmitância, e R a reflectância, cada termo representando a fração da intensidade incidente de luz, sendo a soma é igual a um, como mostra a Equação 2.

$$A + T + R = 1 , \quad (2)$$

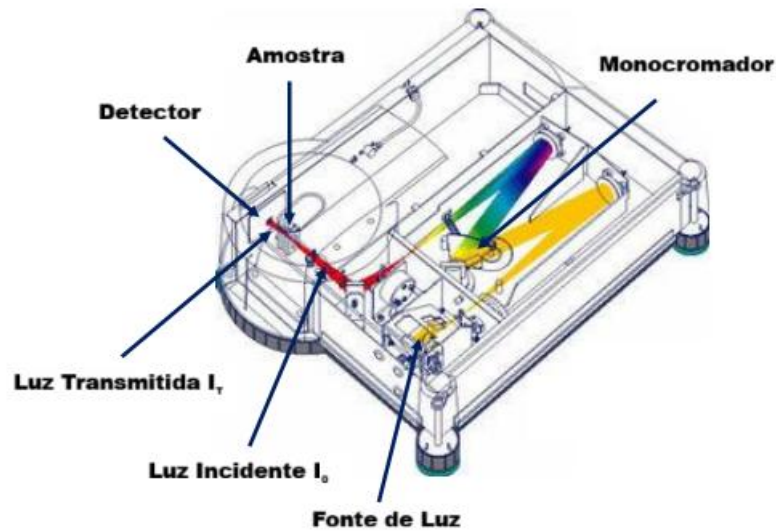


Figura 6 – Esquema do espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-Vis, representando a fonte da luz, o monocromador, a amostra e o detector [68] (modificado pelo autor).

O princípio de funcionamento do espectrofotômetro está baseado na relação entre a luz incidente e a luz transmitida por uma amostra, expressa pela Lei de Lambert–Beer. Essa lei descreve que a intensidade da radiação transmitida (I_T) está relacionada com a intensidade incidente (I_0), com o coeficiente de absorção óptica (α) e com a espessura do meio ou caminho óptico (l), como mostra a Equação 3:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha l} , \quad (3)$$

a partir dessa relação, na Equação 4 define-se a transmitância (T) como a razão entre as intensidades transmitida e incidente:

$$T = \frac{I_T}{I_0} , \quad (4)$$

aplicando logaritmo decimal, obtém-se na Equação 5 a absorvância (A) que é inversamente relacionada à transmitância:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T}, \quad (5)$$

sabendo que $\log_{10} e = 0,4343$, na Equação 6 pode-se expressar o coeficiente de absorção óptica em função da absorvância e da espessura da amostra:

$$\alpha = \frac{2,302 \cdot A}{l}. \quad (6)$$

Por fim, a Lei de Lambert-Beer estabelece que a absorvância (A) de uma amostra é proporcional à concentração molar (c), ao caminho óptico (l) e ao coeficiente de absorção molar (ϵ) [69,70,71], representada na Equação 7:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l. \quad (7)$$

Assim, com os valores obtidos de transmitância e absorvância experimentalmente, se torna possível calcular diversos outros parâmetros para se obter um entendimento mais profundo do material.

Nessa análise, primeiramente foi feita uma medida para determinar a linha da base das medidas seguintes, e então, utilizando a análise de varredura lenta (300 nm/min) para minimizar os ruídos, foi feita a medição da transmitância de cada amostra no intervalo de comprimento de onda entre 1100 nm até 200 nm. As amostras foram colocadas em um suporte que manteve a amostra fixa, de modo que o feixe luminoso de intensidade conhecida do espectrofotômetro de absorção óptica incidisse no meio da amostra, absorvendo, refletindo e transmitindo a luz. Após essa análise, foi medido a espessura da amostra para ser utilizada posteriormente no cálculo do coeficiente de absorção óptica, possibilitando os cálculos de outros parâmetros como a energia de band gap.

O band gap óptico (E_g) é uma das etapas fundamentais na análise de materiais híbridos e óxidos metálicos preparados via sol-gel. Esse parâmetro define a energia mínima necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, sendo diretamente relacionado às propriedades de absorção e à aplicabilidade do material em filtros ópticos e revestimentos protetores.

O método mais comum para determinar o band gap óptico é pela equação de Tauc, onde seu gráfico envolve a relação entre o coeficiente de absorção óptica (α) e a energia do fóton ($h\nu$), segundo a Equação 8:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) , \quad (8)$$

onde α é o coeficiente de absorção, obtido a partir da transmitância, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_g é a energia de gap óptico, A é uma constante dependente do material e n descreve o tipo de transição eletrônica, podendo assumir valores de 1/2 e 2 para transições diretas e indiretas permitidas respectivamente, 3/2 e 1/3 para transições proibidas diretas e indiretas respectivamente.

A diferença entre as transições diretas e indiretas estão relacionadas ao comportamento do material cristalino e amorfo. Nos materiais cristalinos, essa diferença é bem definida devido a organização estrutural da rede permitir identificar melhor os diferentes tipos de transição eletrônica. Já nos materiais amorfos, como não tem essa organização estrutural, causa uma distribuição maior de estados eletrônicos [52,72]. Assim, nos sistemas amorfos a transição indireta é mais utilizada para descrever a variação da energia pois considera uma variação mais gradual da absorção, já que nos materiais amorfos existe uma distribuição mais ampla dos estados eletrônicos devido a desordem estrutural.

O valor de E_g é estimado a partir de um ajuste linear da região de absorção onde $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ até o eixo da energia.

Esse tipo de gráfico permite avaliar a influência dos diferentes dopantes no deslocamento do band gap óptico.

A análise via a equação de Tauc é uma ferramenta que conecta estrutura e função do material. Em sistemas híbridos, deslocamentos no E_g estão associados tanto à natureza química do dopante quanto às condições de síntese, como pH, temperatura de calcinação e escolha entre nitratos ou acetatos como precursores metálicos [10,17]. Além disso, a comparação entre diferentes precursores como nitrato ou acetato de cério ou zinco mostra como a natureza do íon pode afetar a formação de defeitos estruturais e a posição do band gap.

O valor do E_g obtido por esse método pode servir como parâmetro comparativo entre diferentes rotas de síntese, auxiliando na avaliação da eficiência de dopagem e no potencial de aplicação do material como filtro UV ou revestimento fotoprotetor. Trabalhos com híbridos dopados já demonstraram que E_g ajustado dentro da faixa de 3,0 a 4,0 eV é adequado para aplicações em bloqueio seletivo da radiação UV, sem prejuízo da transmitância no visível [12].

5.3.3. Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais importantes para a caracterização estrutural de materiais sólidos, sendo amplamente empregada na identificação de fases cristalinas, determinação do grau de cristalinidade e investigação de mudanças estruturais devido a síntese, dopagem ou tratamentos térmicos. Essa técnica é muito importante em materiais preparados pelo método sol–gel, pois permite diferenciar estruturas majoritariamente amorfas, típicas de matrizes vítreas de sílica, de sistemas que apresentam cristalização. [73,74].

Experimentalmente, as análises de DRX são realizadas em um difratômetro de raios X, nesse caso foi realizado pelo difratômetro D2 Phaser da Bruker. Durante a medida, é incidida na amostra um feixe de raios X, enquanto o detector e amostra variam de posição de forma controlada, registrando a intensidade da radiação difratada em função do ângulo 2θ , formando um difratograma, como por exemplo o apresentado na Figura 7. Nesse caso, a amostra monolítica foi posicionada no porta amostra e foi fixada com fita adesiva para garantir a estabilidade durante a medida. Foi utilizando radiação do Ka do cobre (Cu), de

comprimento de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, voltagem de 50 kV, corrente de 100 mA e intervalo de análise 2θ entre 5° e 90° .

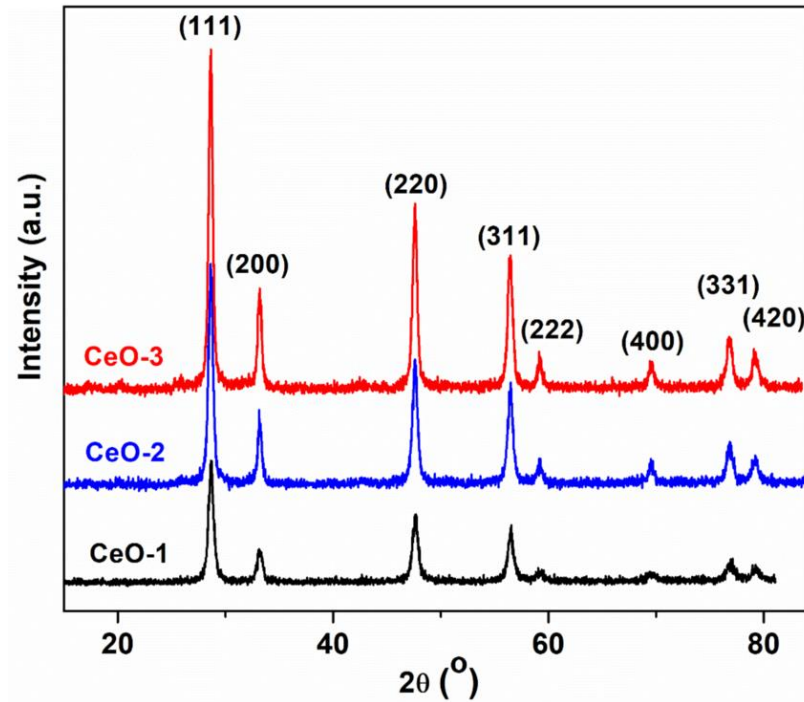


Figura 7 - Difratoograma dos padrões de nanopartículas de óxido de cério [75].

Essa análise é baseada no fenômeno da difração, onde nesse caso o feixe de raios X interage com os elétrons dos átomos do material analisado em seu trajeto, sofrendo espalhamento. A difração de raios X em materiais cristalinos são descritas pela Lei de Bragg, apresentada na Equação 9, onde é necessário que os feixes refletidos sofram interferência construtiva, e essa condição se dá quando a diferença de caminho percorrido entre feixes espalhados pelos planos paralelos do cristal corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (9)$$

em que n representa a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre os planos paralelos do cristal e θ o ângulo de incidência do feixe em relação ao plano cristalino. Com essa relação, é possível calcular o espaço entre planos e

comparar o resultado obtido com bases de dados para identificar as estruturas cristalinas, como por exemplo a ICSD através do CAFE do portal de periódicos da Capes.

Porém, em materiais amorfos, os átomos não estão organizados de uma forma periódica, dificultando a interferência construtiva dos feixes refletidos. Assim, o difratograma não vai apresentar picos bem definidos, mas sim bandas largas.

Já no caso em que dopantes são incorporados ao sistema ou quando o material é submetido a tratamento térmico em temperaturas elevadas, podem surgir picos cristalinos adicionais que antes não estavam presentes. O aparecimento de picos cristalinos adicionais pode indicar a formação de fases cristalinas secundárias contendo os íons dopantes, sugerindo que parte desses íons deixou de permanecer dispersos na matriz durante a síntese ou o tratamento térmico. Por outro lado, a ausência desses picos sugere que não houve formação de fases cristalinas detectáveis por difração de raios X, embora apenas isso não permita confirmar a distribuição homogênea dos íons na matriz amorfa.

No contexto deste trabalho, a análise por DRX é fundamental para verificar se a matriz de sílica permaneceu amorfa após a incorporação dos dopantes, identificar possíveis fases cristalinas e relacionar mudanças estruturais com o desempenho óptico observado por espectroscopia UV-Vis. Assim, essa técnica juntamente com as análises de espectroscopia e térmicas fornecem uma visão completa da estrutura e funcionalidade dos materiais sintetizados.

5.3.4. TGA e DSC

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização de materiais preparados via sol-gel, permitindo monitorar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, representado na Figura 8.



Figura 8 - Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50.

Do ponto de vista experimental, a TGA funciona com base no aquecimento controlado da amostra em uma balança de altíssima precisão, em atmosferas definidas (ar, oxigênio ou nitrogênio). À medida que a temperatura aumenta, o equipamento registra a perda ou ganho de massa, que está relacionado a fenômenos como evaporação de solventes residuais, decomposição de grupos orgânicos, remoção de nitratos ou acetatos, oxidação/redução e formação de fases cristalinas estáveis. O gráfico resultante, conhecido como curva termogravimétrica, apresenta a variação de massa (%) em função da temperatura. Esses dados permitem identificar estágios de eliminação de solventes, decomposição térmica dos precursores e estabilização do material. No caso de materiais híbridos de sílica dopados, essa técnica é particularmente útil para observar a eliminação de solventes residuais, decomposição de nitratos ou acetatos usados como precursores e o estabelecimento da estrutura final estável. As amostras estudadas foram depositadas individualmente em um cadinho de alumínio, o equipamento foi configurado para aquecer a amostra de forma controlada a 10°C/min até atingir a temperatura de 650°C, em atmosfera de ar sintético, registrando a variação da massa.

Já a calorimetria diferencial de varredura (DSC) complementa a TGA, voltada para o estudo de processos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem durante o aquecimento controlado da amostra. O DSC mede a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência inerte, como função da temperatura ou do tempo. O equipamento utilizado foi um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC-50 representado na Figura 9.



Figura 9 - Calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC-50.

Do ponto de vista experimental, o DSC permite identificar transições vítreas, cristalizações, fusões e outras transformações estruturais, fornecendo informações sobre o comportamento térmico e a estabilidade de híbridos dopados. Em materiais sol-gel, o DSC ajuda a compreender como a dopagem com nitratos ou acetatos de Ce, Zn e Sr influencia os processos de gelificação, a formação da rede vítrea e a estabilização da estrutura em altas temperaturas.

O resultado obtido é uma curva de fluxo de calor (mW) em função da temperatura, na qual picos endotérmicos e exotérmicos fornecem informações fundamentais sobre estabilidade térmica, energia de ativação dos processos e pontos de transição de fase. As amostras também foram depositadas individualmente em um cadinho de alumínio, com o

equipamento aquecendo de forma controlada a 10°C/min até atingir a temperatura de 650°C, entretanto essa análise foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio.

6. ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Qualidade óptica das amostras

O método de síntese utilizado se provou bastante efetivo para produzir amostras de tamanhos e espessuras semelhantes, produzindo amostras de aproximadamente 1 mm de espessura, 20 mm de diâmetro e massa entre 0,2 e 0,5 gramas. De forma geral, as amostras apresentaram excelente qualidade óptica e com coloração transparente como é possível ver na Figura 10 algumas das amostras sintetizadas, mostrando ser um processo válido e reprodutível.

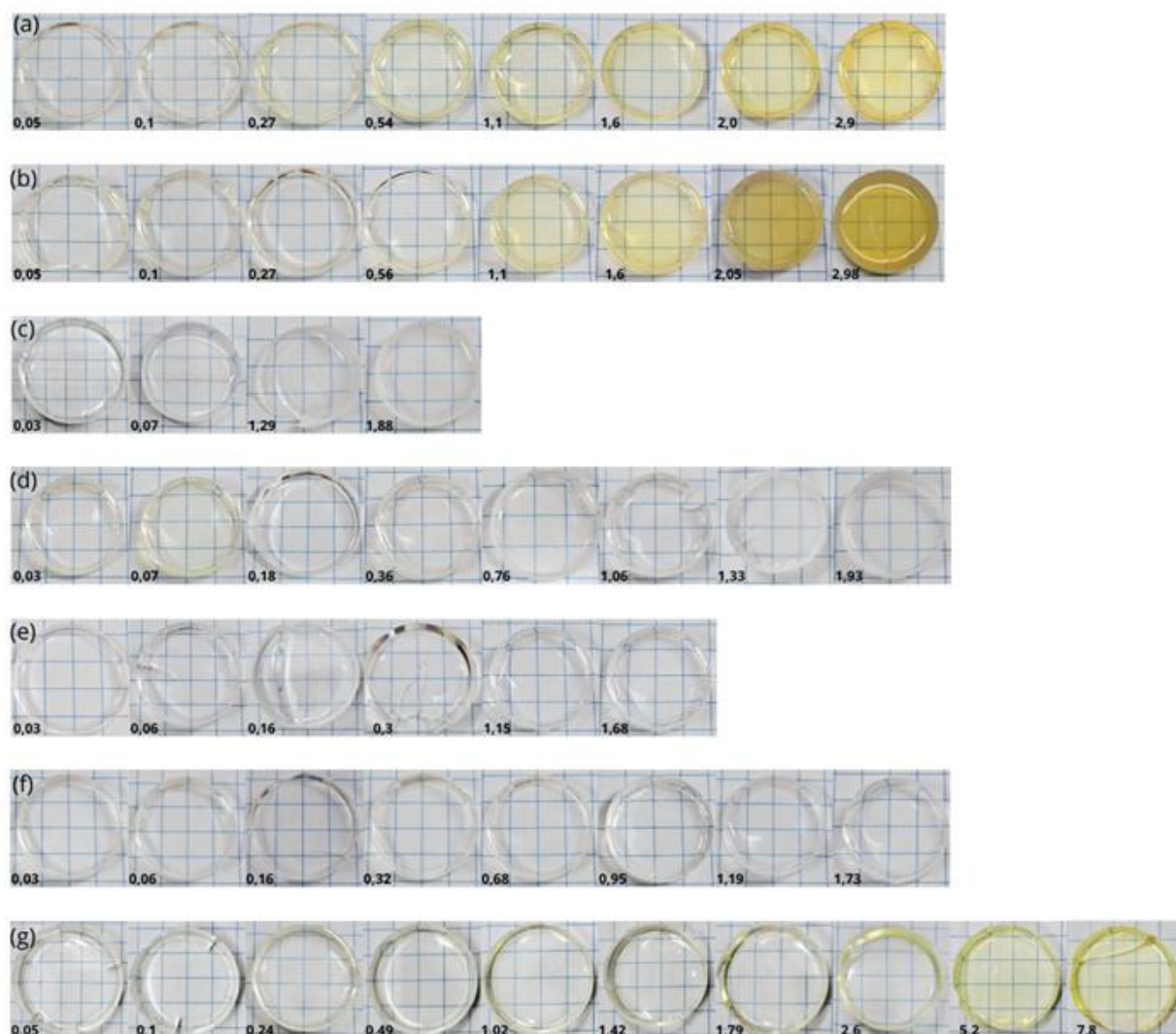


Figura 10 – Imagem das amostras (xerogel) de GPTS/TEOS dopadas com a) acetato de cério, b) nitrato de cério, c) acetato de estrôncio, d) nitrato de estrôncio, e) acetato de zinco, f) nitrato de zinco e g) isopropóxido de titânio. Os valores próximos às imagens são referentes à concentração em % de massa de cada dopante.

É possível notar na amostra dopada de cério na Figura 10 (a) e (b) que a coloração se torna cada vez mais amarelada conforme a dopagem aumenta, chegando em um ponto que a amostra se torna opaca, dificultando a transmissão de luz. A amostra dopada com titânio na Figura 10 (g) também vai amarelando conforme aumenta a dopagem, porém não se tornou opaca como a de cério.

As amostras apresentadas correspondem apenas aquelas que permaneceram íntegras e apresentaram qualidade óptica adequada após a síntese. Embora todas as concentrações apresentadas anteriormente foram sintetizadas, algumas sofreram fraturas após a secagem ou durante o manuseio, enquanto outras apresentaram qualidade óptica insuficiente, impossibilitando a obtenção de resultados confiáveis. Em particular, as composições intermediárias da matriz dopada com acetato de estrôncio apresentaram comportamento óptico inconsistente, evidenciado pelos espectros de transmitância. Esse comportamento pode estar relacionado a alterações na microestrutura do material, porém, a investigação desses mecanismos não constituiu o objetivo deste trabalho. Assim, em razão dessas limitações, essas composições não foram consideradas nas análises comparativas apresentadas nesse trabalho.

6.2. Cálculo da densidade das amostras

Para o cálculo da densidade foi utilizado a Equação 1, sendo a temperatura da água destilada de 27 °C, e assim sua densidade sendo 0,9965 g/cm³. Desse modo, as respectivas densidades calculadas estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações e densidades obtidas pelo Princípio de Arquimedes.

	Densidades (g/cm ³) ± 0,0004									
	Concentrações (mmol L ⁻¹)									
Dopantes	0,6	1,2	3,0	6,0	12,6	17,5	22,0	32,0	64,0	96,0
GT:CeAc	1,3868	1,3549	1,3867	1,3900	1,3830	1,3393	1,4157	1,4093	-	-
GT:CeNt	1,3745	1,3697	1,3720	1,3807	1,3824	1,3833	1,4060	1,4158	-	-
GT:SrAc	1,3778	1,4202	-	-	-	-	1,4202	1,4273	-	-
GT:SrNt	1,3814	1,3840	1,4026	1,3872	1,4115	1,4122	1,4228	1,3850	-	-
GT:ZnAc	1,4276	1,4186	-	1,4191	-	-	1,3998	1,4035	-	-
GT:ZnNt	1,3857	1,3789	1,3799	1,3700	1,3788	1,3803	1,3953	1,4082	-	-
GT:Ti-Isop	1,3466	1,3488	1,3476	1,3455	1,3412	1,3437	1,3503	1,3498	1,4203	1,4474

Com esses resultados é possível notar que existe um aumento de densidade conforme o aumento de concentração, mas a variação é pequena, mantendo assim um valor próximo de 1,39 g/cm³, sendo um bom indicativo para o caso de ser utilizado como revestimento, já que possui baixa densidade comparada a outros materiais usados para o mesmo propósito.

6.3. Análises ópticas

6.3.1. Transmissão e Absorbância

Foram plotados a seguir na Figura 11 os gráficos de porcentagem de transmissão por comprimento de onda de cada dopante das amostras para poder analisar a influência da relação da quantidade da dopagem com a sua função de filtrar o UV. Os sete gráficos apresentados correspondem às medidas de transmissão óptica na região do ultravioleta ao infravermelho. Cada gráfico compara a amostra não dopada com as amostras dopadas em concentrações crescentes.

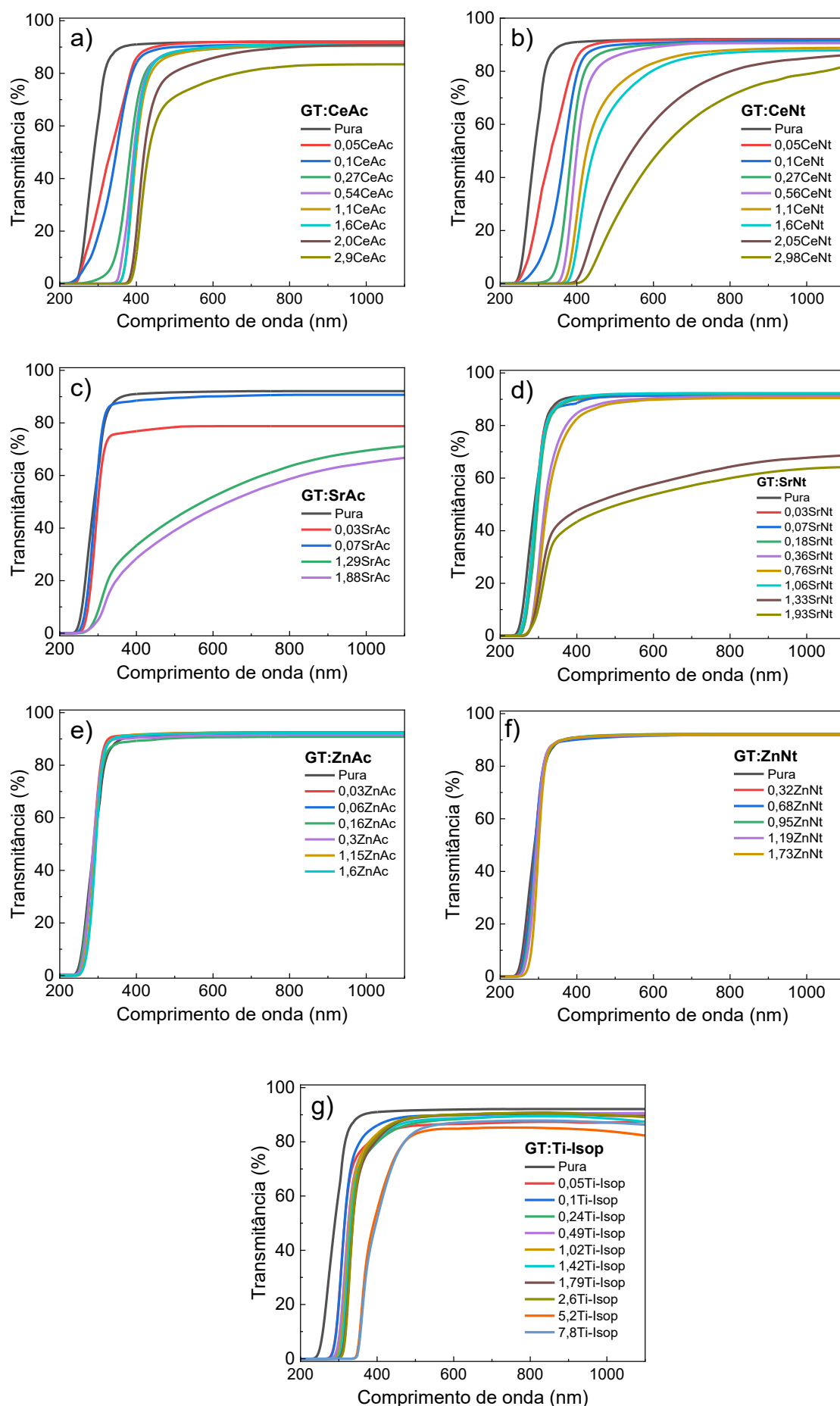


Figura 11 – Espectro de transmissão da amostra GT Pura em comparação com as de GT dopadas com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.

A análise dos espectros de transmitância UV-Vis revela que a matriz de sílica obtida por GPTS/TEOS apresenta alta transparência na região do visível, característica preservada mesmo após diferentes dopagens. A dopagem com cério induziu o deslocamento da borda de absorção em direção a maiores comprimentos de onda, mostrando a possibilidade de um filtro seletivo dependente da dopagem. O mesmo pode ser notado com a dopagem com titânio, porém o deslocamento é menor, mesmo em materiais mais concentrados. O estrôncio repentinamente apresenta uma diminuição na transmitância, mesmo mantendo uma boa transparência e uma borda de absorção larga. Quando essa amostra foi analisada por uma câmera microscópica, foi possível notar a formação de cristais ou agregados que se formaram e provavelmente estão fazendo o papel de dispersar a radiação incidente, permanecendo visualmente transparente mas reduzindo a transmitância. Esse comportamento pode estar associado em partes a formação de estruturas alongadas com aspectos cristalinos, observado por microscopia da amostra dopada com SrNt, como mostra a Figura 12.

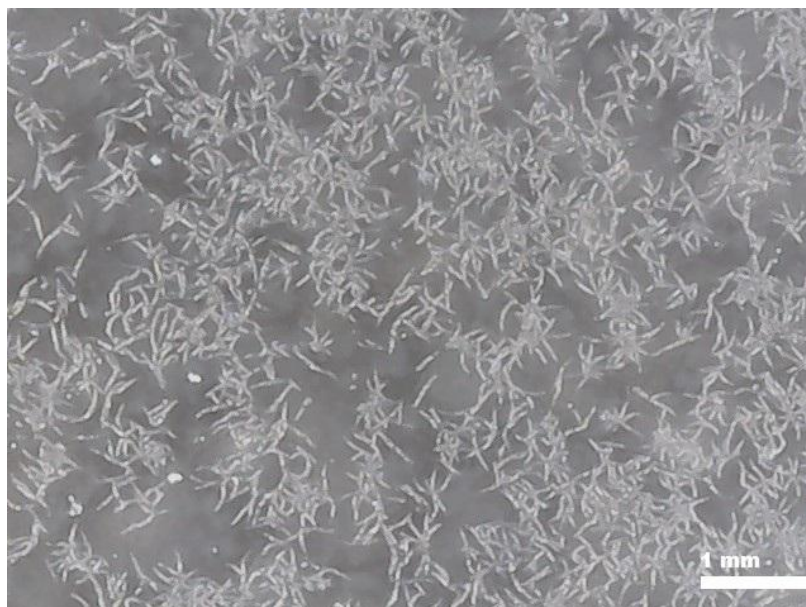


Figura 12 – *Imagem microscópica da amostra GT dopada com SrNt 1,93 evidenciando a presença de estruturas alongadas na matriz.*

Essas estruturas podem contribuir para o espalhamento da luz e assim a diminuição da transmitância. Porém, o SrAc tem um comportamento semelhante de transmitância só que nesse caso não foi identificado essas estruturas. Assim, esse efeito pode ser

considerado um fator adicional para a redução da transmitância, mas não como mecanismo principal. Em concentrações menores do dopante SrNt como também nos dopantes das outras amostras não se apresentaram estruturas visíveis na ampliação de imagem portanto só foi analisado a imagem deste dopante.

Por outro lado, a dopagem com zinco ocasiona uma modificação menos expressiva, sugerindo que esse cátions não impactam fortemente a estrutura eletrônica da matriz.

Esses resultados apontam o cério e titânio como dopantes mais promissores para filtros UV baseados em sílica híbrida, enquanto estrôncio e zinco apresentam papel mais moderados. De maneira geral as curvas apresentam transmitância próxima de 90% na região do visível, o que já é esperado dessas matrizes por conta da sua transparência, somente com alguns casos de transmitância mais baixa devido a amostras opacas devido a alta dopagem como é o caso do cério, como visto na Figura 10 b.

Na Figura 13 a seguir temos as curvas de absorbância do mesmo grupo de amostras.

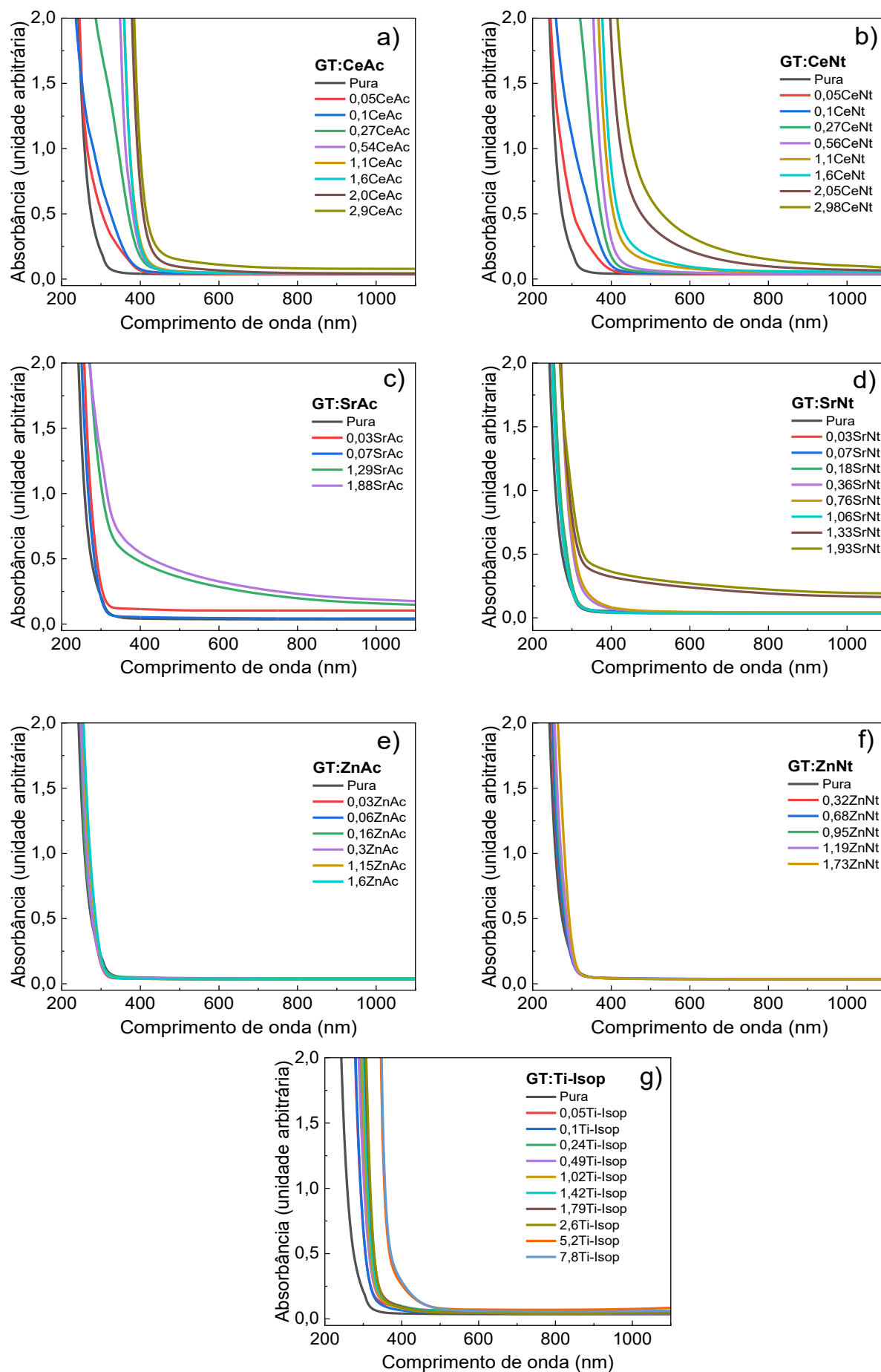


Figura 13 – Espectro de absorbância da amostra de GT Pura em comparação com as de GT dopadas com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.

Os espectros de absorbância confirmam a forte absorção na região do UV. Para as amostras dopadas com cério, observou-se aumento substancial da absorbância entre 300–400 nm no caso do acetato e entre 300 – 550 nm, de acordo com a redução do band gap óptico apresentado na Figura 13 e com a presença de transições $4f-5d$ típicas do Ce^{3+} . O titânio continua acompanhando a mesma mudança que o cério, mas de maneira reduzida. As amostras contendo estrôncio apresentaram crescimento moderado da absorbância, restrito à região do UVB. No caso do zinco, as curvas de absorbância mostraram-se praticamente sobrepostas às da sílica pura, sugerindo a ausência de modificações estruturais profundas e mantendo a alta transparência no visível.

6.3.2. Cálculo da energia do band gap (E_g)

A partir dos espectros de absorção foram construídos os gráficos de Tauc para estimativa da energia de gap óptico direto e indireto das amostras [6,76]. Nessas representações, o valor de E_{gap} foi obtido por meio de um ajuste linear da região próxima à borda de absorção até o eixo de energia. A comparação entre as diferentes dopagens e precursores permite avaliar como cada dopante influencia a largura do gap óptico da matriz de sílica, destacando as variações induzidas por concentração e tipo de dopante utilizado na síntese. Assim, os valores de E_{gap} obtidos a partir do ajuste linear dos gráficos de Tauc, tanto para as transições diretas na Figura 14 quanto indiretas na Figura 15, são apresentados nos gráficos a seguir, possibilitando a análise detalhada da influência de cada dopante e precursor sobre a resposta óptica da matriz de sílica. O ajuste linear foi realizado considerando o intervalo em que os valores do coeficiente de determinação (R^2) apresentou valores mais próximos de 1, de modo a garantir a melhor qualidade do ajuste linear.

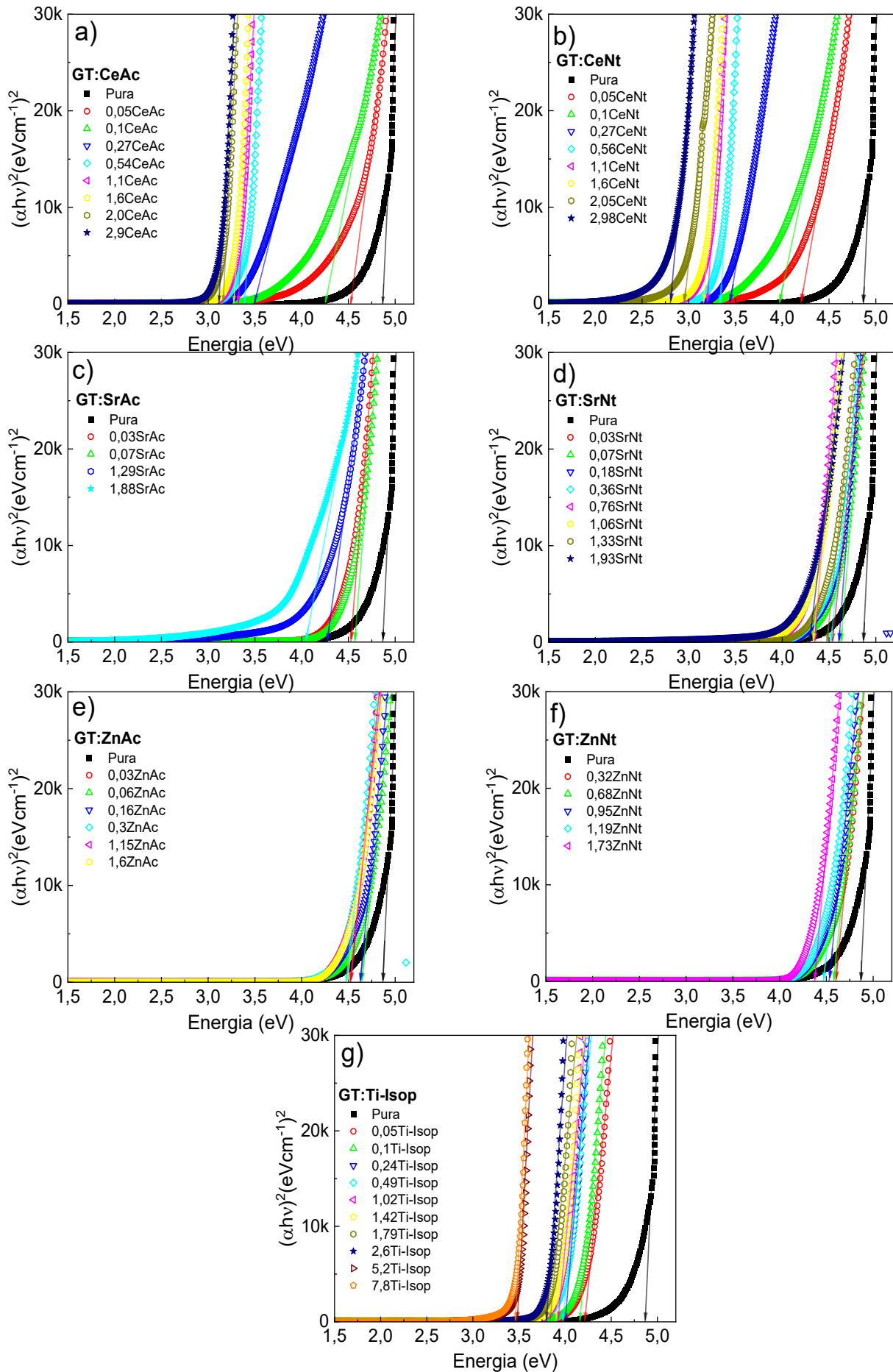


Figura 14 – Relação de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (transição direta) para GT Pura e GT dopado com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.

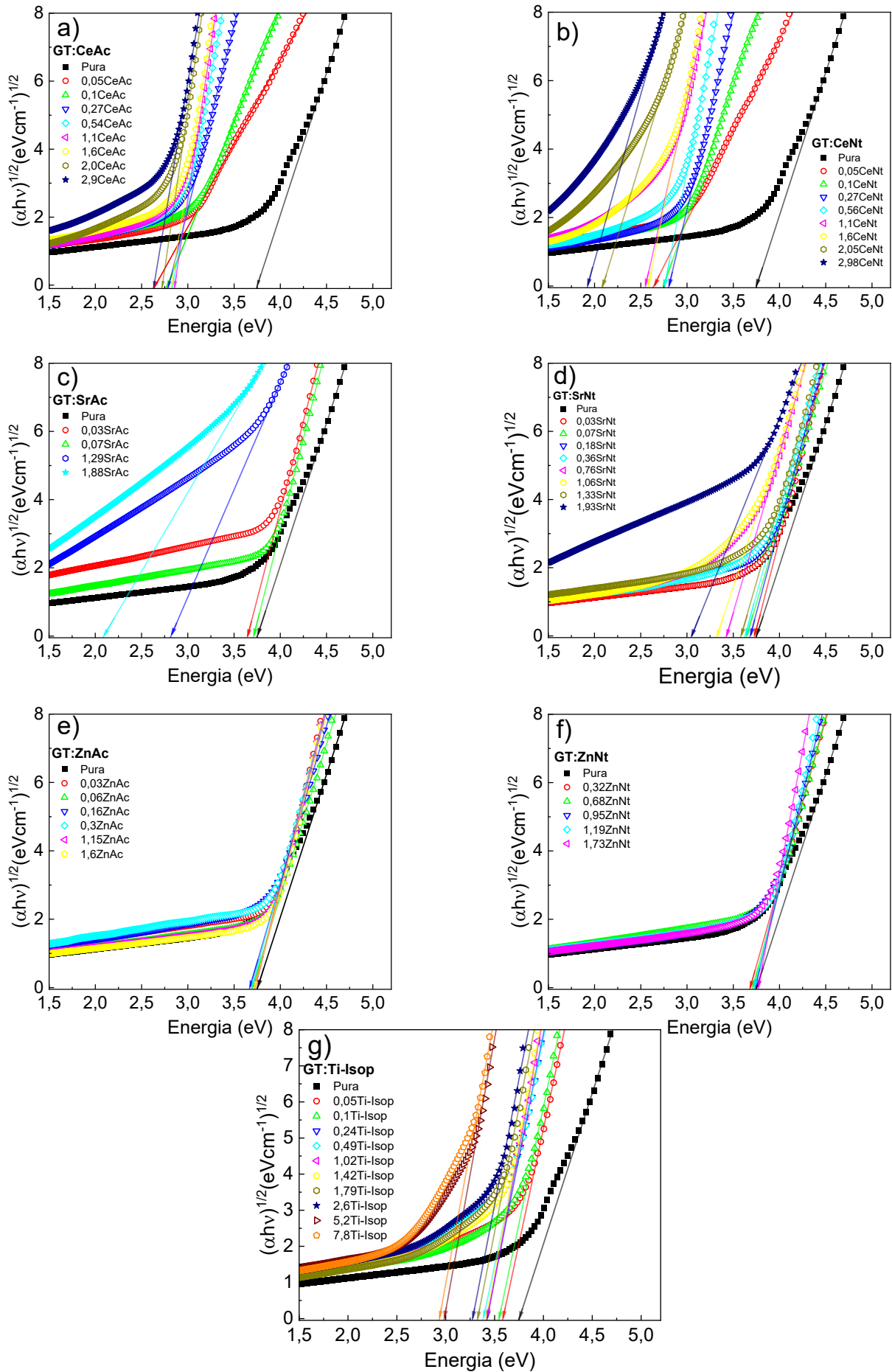


Figura 15 – Relação de Tauc de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (transição indireta) para GT Puro GT dopado com (a) acetato de cério; (b) nitrato de cério; (c) acetato de estrôncio; (d) nitrato de estrôncio; (e) acetato de zinco; (f) nitrato de zinco; (g) isopropóxido de titânio.

A partir da relação de Tauc, foi possível calcular os valores de energia de *gap* óptico para as transições, juntamente com o comprimento de onda associado a cada energia, apresentados na Tabela 3. O comprimento de onda foi obtido a partir da relação da energia do foton dado pela equação 10:

$$E = h\nu , \quad (10)$$

sendo E a energia do fóton, h a constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), e ν a frequência da onda.

A base GPTS/TEOS não dopada apresentou E_g^{direto} próximo a 4,9 eV e E_g^{indireto} próximo a 3,77 eV. A dopagem com cério promoveu redução de ambos os valores, alcançando E_g^{direto} próximo a 3 eV e E_g^{indireto} próximo a 1,9 eV nas maiores concentrações do nitrato de cério. O titânio teve uma redução intermediária dos valores, sendo eles E_g^{direto} 3,46 eV e E_g^{indireto} 2,93 eV. No caso do estrôncio, os valores de E_g^{direto} mantiveram-se acima de 4,0 eV, enquanto o E_g^{indireto} sofreu reduções mais expressivas, atingindo aproximadamente 2,0 eV para a maior dopagem de acetato de estrôncio. O zinco, por sua vez, preservou praticamente os mesmos valores de *gap* da sílica pura, confirmando a baixa influência sobre os estados eletrônicos da matriz.

Tabela 3 - Valores de E_g direto, indireto e seu comprimento de onda (λ) associado, em função da dopagem e do precursor.

Dopante	%wt	E_g direto (eV)	λ (nm)	E_g indireto (eV)	λ (nm)
GT Puro	0	4,86	255,14	3,75	330,67
GT:CeAc	0,05	4,52	274,34	2,65	467,92
	0,1	4,25	291,76	2,77	447,65
	2,0	3,16	392,41	2,72	455,88
	2,9	3,11	398,71	2,63	471,48
GT:CeNt	0,05	4,19	295,94	2,64	469,70
	0,1	3,96	313,13	2,74	452,55
	2,05	2,95	420,34	2,08	596,15

	2,98	2,80	442,86	1,92	645,83
GT: SrAc	0,03	4,52	274,34	3,64	340,66
	0,07	4,56	271,93	3,71	334,23
	1,27	4,27	290,40	2,81	441,28
	1,88	4,04	306,93	2,09	593,30
GT: SrNt	0,03	4,53	273,73	3,73	332,44
	0,07	4,63	267,82	3,64	340,66
	1,33	4,50	275,56	3,58	346,37
	1,93	4,38	283,11	3,03	409,24
GT: ZnAc	0,03	4,52	274,34	3,72	333,33
	0,06	4,66	266,09	3,69	336,04
	1,15	4,51	274,94	3,72	333,33
	1,6	4,48	276,79	3,72	333,33
GT: ZnNt	0,32	4,60	269,57	3,68	336,96
	0,68	4,58	270,74	3,71	334,23
	1,19	4,47	277,40	3,73	332,44
	1,73	4,37	283,75	3,77	328,91
GT: Ti-Iso	0,05	4,21	294,54	3,58	346,37
	0,1	4,15	298,80	3,54	350,28
	5,2	3,48	356,32	2,98	416,11
	7,8	3,46	358,38	2,93	423,21

De forma geral, os resultados evidenciam que o cério é o dopante mais efetivo na redução da energia de gap, seguido pelo titânio e estrôncio em efeito intermediário e pelo zinco com impacto mínimo.

6.3.3. Análise da energia de Gap óptico *versus* concentração de dopante

Os valores de gap óptico determinados a partir da análise dos espectros de absorção e dos gráficos de Tauc são apresentados na Figura 16, permitindo a comparação direta entre as diferentes amostras com diferentes dopantes.

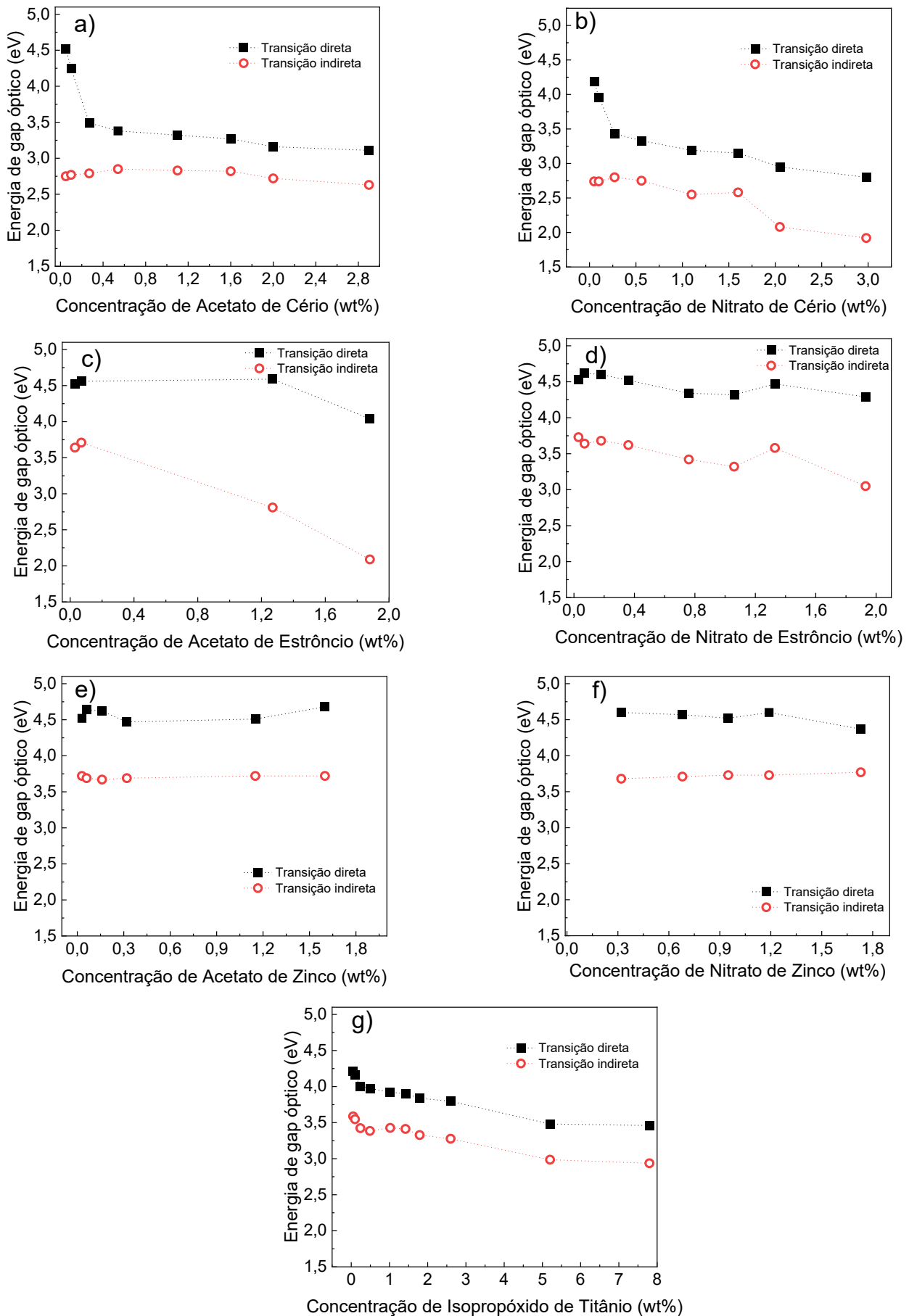


Figura 16 - Valores do gap óptico para transições diretas e indiretas como função de concentrações das amostras de GT dopadas com (a) CeAc; (b) CeNt; (c) SrAc; (d) SrNt; (e) ZnAc; (f) ZnNt; (g) Ti-Isop.

É possível notar que o gap óptico diminui de forma significativa nas amostras dopadas com cério e titânio, especialmente com o precursor nitrato, enquanto o estrôncio promove reduções mais moderadas principalmente no gap indireto e o zinco mantém valores próximos aos da sílica pura, confirmando que a intensidade da modificação óptica segue a ordem do cério, titânio para o estrôncio e por fim para o zinco.

Os resultados obtidos a partir da análise da energia de gap óptico direto, indireto e do comprimento de onda mostram que os efeitos da dopagem na matriz não dependem apenas da natureza do cátion metálico, mesmo eles tendo influência muito maior sobre as propriedades ópticas do material, mas também do tipo de precursor utilizado durante a síntese. A comparação entre os sais de nitrato e acetato mostra que, embora ambos contenham o mesmo cátion, o comportamento óptico do material final é diferente, o que se explica pela diferença no modo como cada ânion interage com o meio e influencia a estrutura eletrônica da matriz sol-gel [17].

No caso do cério, os precursores de nitrato e acetato tem efeitos semelhantes sobre o band gap, apresentando um comportamento de redução da energia e depois se estabilizar. Para o nitrato de cério, ocorre ainda uma redução maior de E_g e um deslocamento do comprimento de onda para a região do visível na amostra mais concentrada, podendo estar associado a decomposição térmica do grupo NO_3^- , que favorece um ambiente mais oxidante. Esse ambiente pode contribuir para a oxidação do Ce^{3+} e a formação de vacâncias de oxigênio, originando níveis eletrônicos intermediários entre as bandas de valência e condução da sílica [4,8]. Esses estados diminuem a energia necessária para as transições eletrônicas, justificando o deslocamento observado no espectro óptico [9]. Já o acetato de cério, por envolver a decomposição de compostos orgânicos, pode favorecer um ambiente mais redutor, resultando em uma menor variação do E_g em concentrações mais altas [36].

Para o estrôncio, o comportamento praticamente se inverte. O acetato de estrôncio provoca uma redução expressiva da energia de gap, associada à quebra das ligações Si-O-Si devido a incorporação do Sr^{2+} . O nitrato de estrôncio, por outro lado, tem uma influência menor, pois a liberação de oxigênio durante sua decomposição compensa parcialmente a

formação de vacâncias, resultando em materiais estruturalmente mais ordenados e com menor redução de E_g [16]. Essa diferença decorre da natureza não redox do Sr^{2+} , que não apresenta variação de valência e, portanto, não participa de processos eletrônicos diretos, influenciando somente na estrutura do material.

No caso do zinco, tanto o acetato quanto o nitrato apresentam comportamento praticamente desprezível em relação ao E_g e ao comprimento de onda. Assim, o papel do zinco é ser um modificador de rede, preservando a transparência óptica da sílica e mantendo a energia de gap óptico indireto praticamente constante, próxima de 3,77 eV [34].

As amostras dopadas com titânio apresentam uma redução significativa do band gap com o aumento da concentração, indicando novos estados eletrônicos no material. Esse comportamento é geralmente associado a transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$, reduzindo a energia necessária para a absorção óptica, deslocando a borda para região UV próximo do visível.

Podemos ver na Figura 17 como o comprimento de onda da borda de absorção varia com a concentração de massa dos dopantes. Esses valores foram obtidos a partir da extrapolação linear dos gráficos de Tauc, onde cada ponto representa o comprimento de onda calculado a partir do band gap.

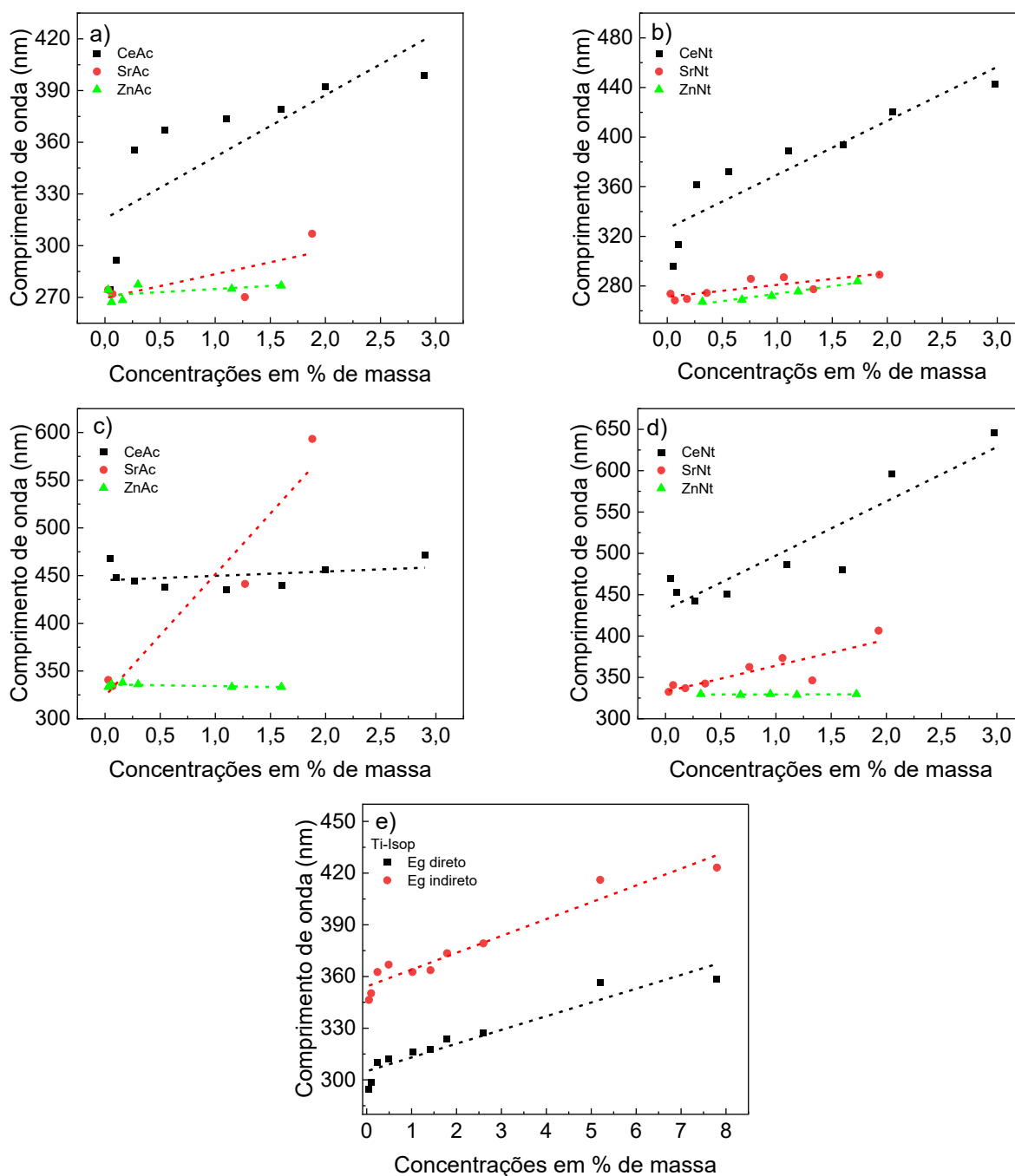


Figura 17 - Influência da concentração (% de massa) dos diferentes dopantes no comprimento de onda da borda de absorção associado ao gap direto das amostras de GT dopadas com a) acetatos e b) nitratos, e ao gap indireto das amostras de GT dopadas com c) acetatos e d) nitratos, e do e) isopropóxido de titânio.

Como apresentado na Tabela 3, a figura acima mostra claramente como o comprimento de onda da borda de absorção, obtido através do bandgap direto e indireto, é influenciado pela concentração de massa e precursores. As figuras 17 (a) e (b) representam o bandgap direto das amostras preparadas com acetatos e nitratos, enquanto as Figuras 17 (c) e (d) apresentam o bandgap indireto para esses mesmos precursores. Já a Figura 17 (e)

representa o comportamento das amostras dopadas com isopropóxido de titânio, considerando os valores diretos e indiretos.

Para o bandgap direto dos acetatos (Figura 17 a) o dopante que mais afeta o material é o CeAc, indicando maior influência na matriz. O SrAc apresenta pouca variação e o ZnAc se manteve praticamente constante, indicando baixa modificação estrutural por parte do Zn^{2+} . O mesmo comportamento é notado para os nitratos (Figura 17 b), com a diferença de que ocorre uma leve variação da borda de absorção do ZnNt comparado ao acetato.

Já para o bandgap direto, as diferenças são mais evidentes. Para os acetatos (Figura 17 c) o SrAc apresenta o maior deslocamento da borda de absorção, se deslocando da região do UV (320 nm) para o visível (600 nm) indicando uma forte redução do band gap óptico. Entretanto, como visto nos gráficos de transmitância (Figura 11 c), mesmo que tenha esse deslocamento da borda de absorção, ela é a partir de um alargamento da borda. Assim, a transição entre a alta e a baixa transmitância não é feita de maneira repentina, reduzindo a seletividade óptica. Então, mesmo que ocorra essa redução de energia de gap, esse efeito não é tão vantajoso para aplicação como filtro UV, já que o desejado é uma borda bem definida. No caso do CeAc e ZnAc, praticamente não tiveram alteração na borda, se mantendo basicamente na região UV, com os comprimentos aproximados variando respectivamente de 440 nm para 450 nm e de 320 nm para 330 nm.

Para os nitratos (Figura 17 d), o CeNt tem um aumento significativo no comprimento de onda da borda de absorção, de aproximadamente 450 para 650 nm, indicando forte redução do bandgap indireto. O seu caso é similar com o descrito anteriormente do SrAc, porém no CeNt ocorre de forma mais gradual, com a borda ainda relativamente definida. O SrNt teve leve aumento 330 para 400 nm, enquanto o ZnNt novamente não apresenta tal deslocamento, independente da concentração da dopagem, mostrando que o Zn tem pouca influência na redução do band gap.

Por fim, as amostras contendo titânio (Figura 17 e), apresentam variação significativa do comprimento de onda da borda de absorção com o aumento da concentração, tanto no caso direto quanto indireto, indicando que o Ti^{4+} atua de maneira efetiva na variação da absorção óptica.

A análise da variação da borda de absorção deve ser baseada principalmente nos valores de band gap indireto, pois são os mais adequados a natureza amorfa dos xerogéis. Porém os valores do band gap direto também podem ser utilizados de maneira complementar para analisar a resposta óptica do material.

6.3.4. Percentual de UV absorvido em revestimentos de 0,1 mm

Com base no coeficiente de absorção óptica obtido a partir dos espectros de transmitância, foram realizados cálculos da fração de luz absorvida em um filme de sílica híbrida com espessura de 0,1 mm. A relação apresentada na equação 2 foi considerada para o sistema. Porém, como não foram realizadas medidas de reflectância, assumiu-se a aproximação $R \approx 0$. Essa aproximação não é estranha de se ver em sistemas com baixa reflectância, mas pode introduzir pequenas incertezas nos valores obtidos no todo. Essa análise apresentada na Figura 18 permite avaliar o desempenho das amostras como revestimentos protetores, uma vez que considera a espessura típica de aplicação e quantifica o percentual de absorção em diferentes faixas do UV.

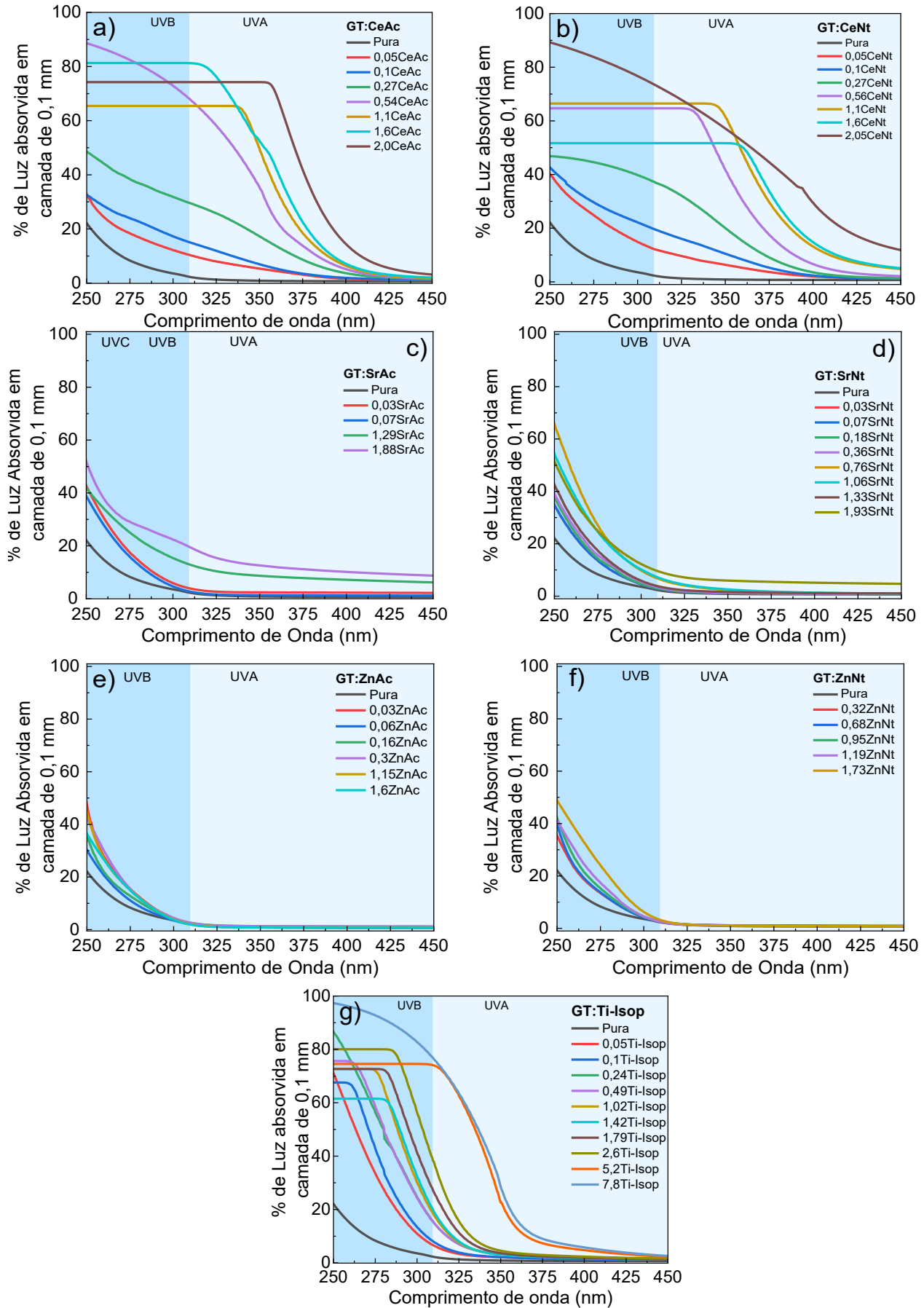


Figura 18 - Estimativa de luz absorvida em um revestimento de 0,1 mm de espessura das amostras da matriz GT Pura e GT dopada com (a) CeAc; (b) CeNt; (c) SrAc; (d) SrNt; (e) ZnAc; (f) ZnNt; (g) Ti-Isop.

A estimativa da absorção em revestimentos de 0,1 mm, onde alguns dos valores estão exibidos na Tabela 4, mostrou que a eficiência varia de forma clara entre os dopantes e precursores. As amostras dopadas com cério e titânio foram as mais eficazes, alcançando absorções de 70–80% no UVB (280–315 nm), com o titânio tendo sua maior eficácia nessa faixa. Por outro lado, o cério mantém valores de 30–70% no UVA (315–380 nm), indicando contribuição significativa nessa faixa, com o nitrato e acetato tendo desempenhos comparáveis. O estrôncio apresentou absorção mais modesta, em torno de 10–30% no UVB e apenas 2–20% no UVA, sendo o acetato ligeiramente mais eficiente que o nitrato. Já o zinco praticamente não alterou a resposta da sílica pura, com absorção limitada a 2-15% no UVB e valores inferiores a 2% em toda a faixa de UVA.

Tabela 4 - Percentual de UV absorvido por revestimento de 0,1 mm no comprimento de onda de 280 nm, 315 nm e 350 nm nas diferentes amostras.

Amostra	% de UV Absorvido por 0,1 mm		
	280 nm	315 nm	350 nm
GT:0,27CeAc	37	28	17
GT:0,54CeAc	80	65	35
GT:1,60CeAc	80	80	50
GT:0,27CeNt	44	36	20
GT:0,56CeNt	65	65	42
GT:2,05CeNt	82,5	71,6	57
GT:0,03%SrAc	14,5	3,3	2,4
GT:1,29%SrAc	22,6	12	8,7
GT:1,88%SrAc	27,6	18	12,6
GT:0,07%SrNt	11	2,2	1,2
GT:0,36%SrNt	13,3	2,6	1,3
GT:1,06%SrNt	20,6	6	2,6
GT:0,03%ZnAc	12,5	1,8	1,1
GT:0,30%ZnAc	12,2	2	1,3
GT:1,15%ZnAc	12,2	1,5	0,8
GT:0,32%ZnNt	11,2	2	1,1

GT:0,95%ZnNt	12,5	2,1	1
GT:1,19%ZnNt	19,8	1,9	1
GT:0,1%Ti-Isop	34,9	6,1	2,1
GT:1,02%Ti-Isop	63,9	13,5	3,1
GT:2,6%Ti-Isop	79,5	28,7	4,5

6.4. Análise por Difração de Raios X (DRX)

Na figura 19 é apresentado os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas, podendo assim analisar a influência da dopagem na estrutura do xerogel, permitindo ver possíveis alterações no caráter amorfo da matriz e surgimento de fases cristalinas.

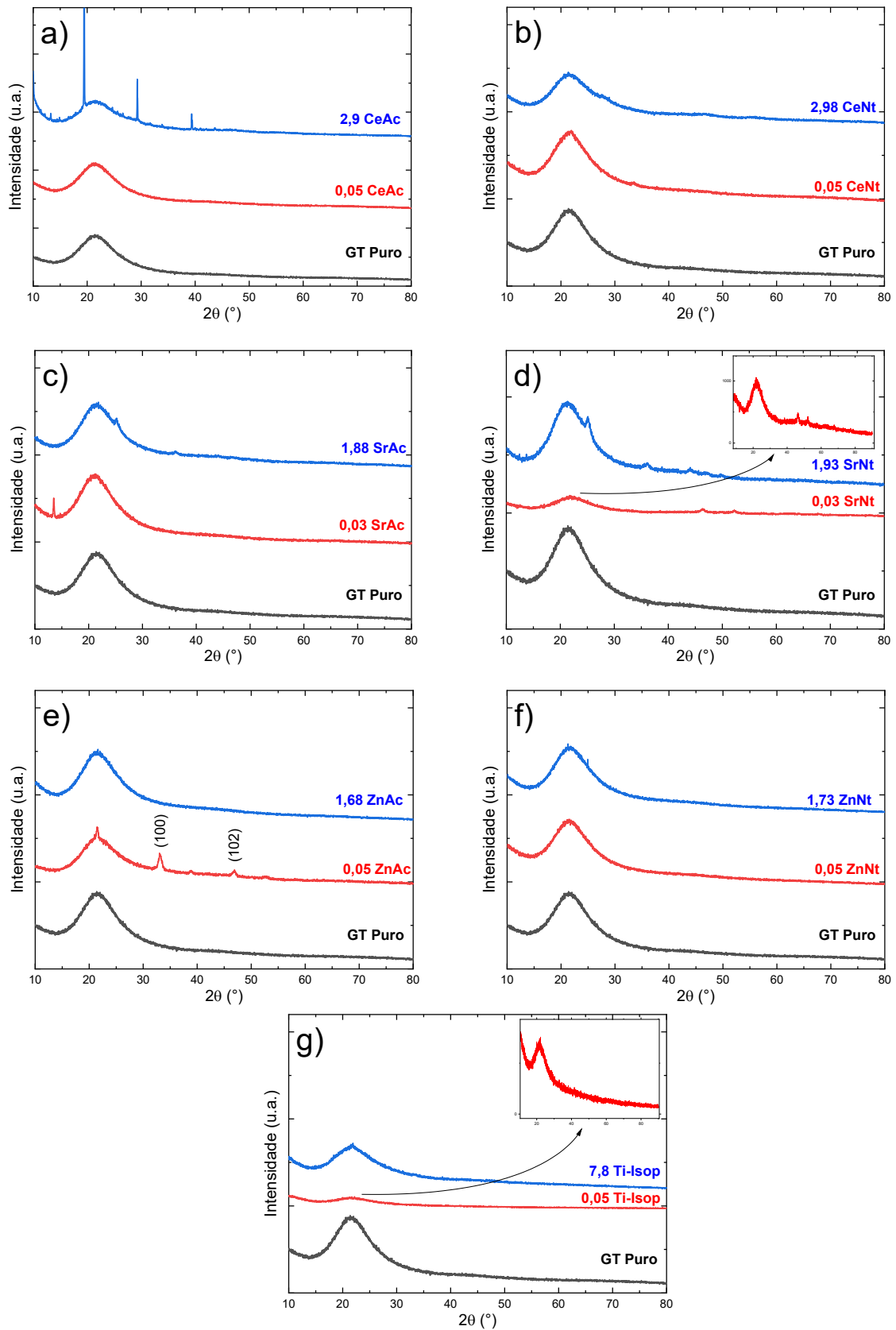


Figura 19 – Difratomogramas da amostra de GT Puro comparado com as amostras de GT dopadas com (a) CeAc, (b) CeNt, (c) SrAc, (d) SrNt, (e) ZnAc, (f) ZnNt e (g) Ti-Isop.

Os difratogramas das diferentes dopagens apresentam sempre o padrão característico de sílica amorfa, indicando a ausência de ordem de longo alcance. Esse comportamento é mantido independentemente do tipo de dopante e da concentração utilizada.

Picos estreitos e isolados são observados em algumas das amostras como, por exemplo, no SrAc 0,03 na Figura 19 (c), onde existe um pico perto de 15° . Esses picos provavelmente são devidos a spikes eletrônicos durante a medida e não representam os picos característicos de cristais. Outro caso bem notável é em (a) com o CeAc, onde apareceram spikes periódicos que não representam estruturas cristalinas, em 10° , 20° , 30° e 40° . Apesar disso, um pico próximo a $28,5^\circ$ pode ser identificado no CeAc, pico característico da reflexão (111) do CeO_2 . Porém, os outros picos característicos esperados do CeO_2 , em $33,1^\circ$, $47,5^\circ$ e $56,3^\circ$ não são visíveis, podendo estar indistinguíveis do ruído experimental. Assim, não é possível afirmar com certeza se foi formado CeO_2 durante a síntese, mesmo possivelmente tendo o pico característico (111), por conta de problemas na medida.

Já para o caso do ZnAc na Figura 19 (e), a amostra com menor concentração (0,05%) apresentou picos em posições características do ZnO, indicando a possibilidade de ter formado uma estrutura cristalina. Entretanto, esses picos não foram observados na maior concentração do dopante. Esse comportamento pode estar relacionado a uma maior incorporação do zinco na matriz ou à formação de espécies amorfas ou cristais muito pequenos para serem detectados por DRX, hipóteses que exigiriam análises complementares para confirmação.

A predominância do caráter amorfo é o desejado para esse tipo de filtro, pois os planos cristalinos podem atuar como centros espalhadores de luz, reduzindo a transparência do material e impactando negativamente a eficiência na aplicação como filtro UV.

Mesmo na imagem por microscópio revelando estruturas na amostra de SrNt na Figura 12, a análise de DRX não aponta a presença de fase cristalina no sistema. Possivelmente por ser fases em baixa fração volumétrica, ou distribuídas de forma

heterogênea, não apresentando ordem de longo alcance e assim não gerando picos detectáveis. Dessa forma, mesmo ela apresentando estruturas, o SrNt pode ser tratado amorfo de uma forma global.

6.5. Análises Térmicas

6.5.1. DSC e TGA/DTG

A Figura 20 apresenta os resultados da análise térmica de DSC e a Figura 21 a análise térmica de TGA e DTG obtidas para os xerogéis GPTS/TEOS puro e dopados. Nessas análises, o DSC registra os eventos endotérmicos e exotérmicos associados às transformações da matriz, enquanto o TGA monitora a perda de massa ao longo do aquecimento. A curva DTG, correspondente à derivada da TGA, evidencia a taxa de decomposição em cada faixa de temperatura, permitindo identificar com maior precisão as etapas de degradação e os efeitos da dopagem no material.

Esses gráficos permitem distinguir as principais etapas de perda de massa, correlacionar os eventos térmicos e avaliar a influência dos diferentes precursores e cátions metálicos na estabilidade térmica dos xerogéis.

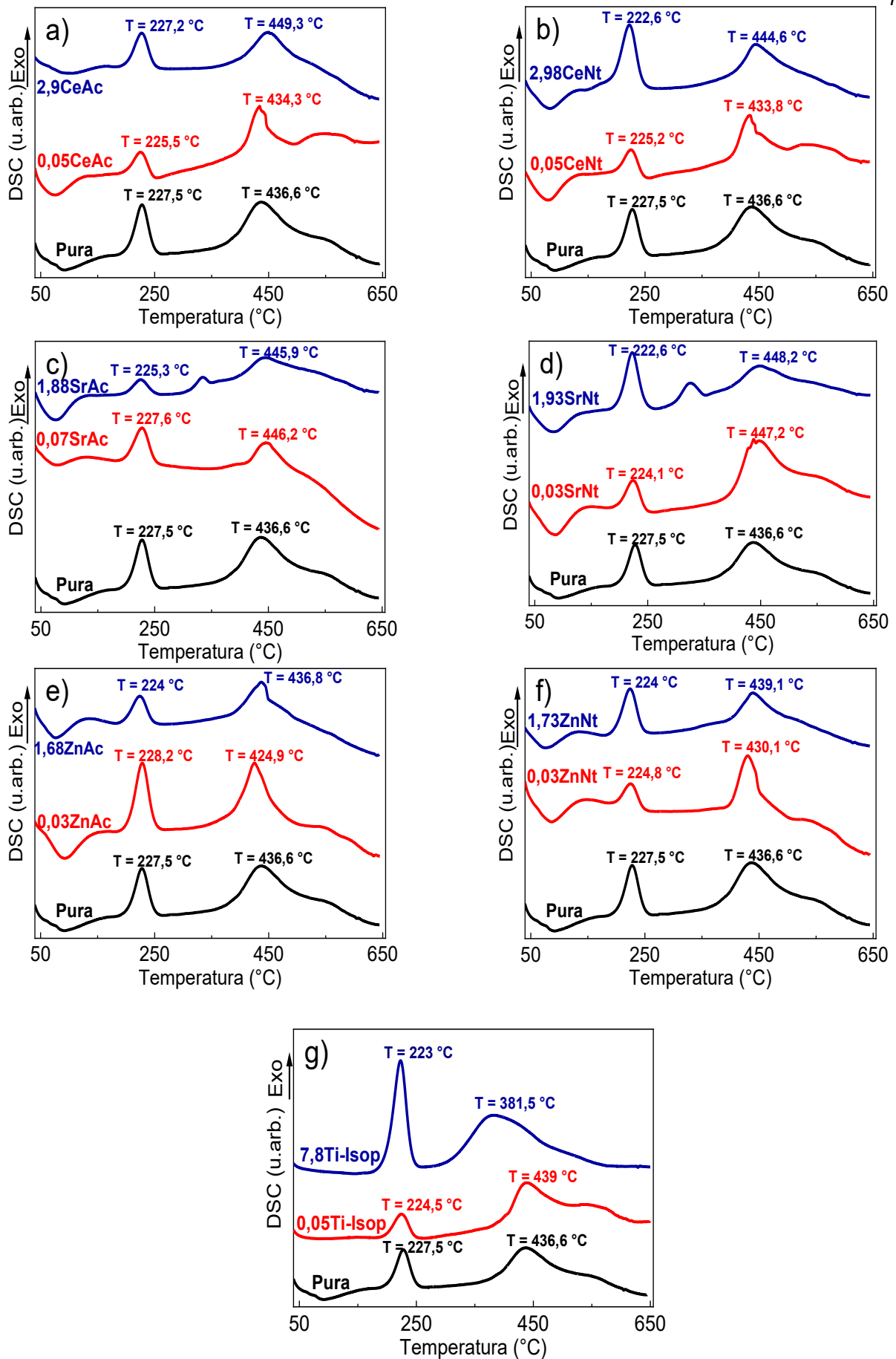


Figura 20 - Termograma de DSC das amostras de GT Puro e das amostras de GT dopadas com a) CeAc, b) CeNt, c) SrAc, d) SrNt, e) ZnAc, f) ZnNt e (g) Ti-Isop.

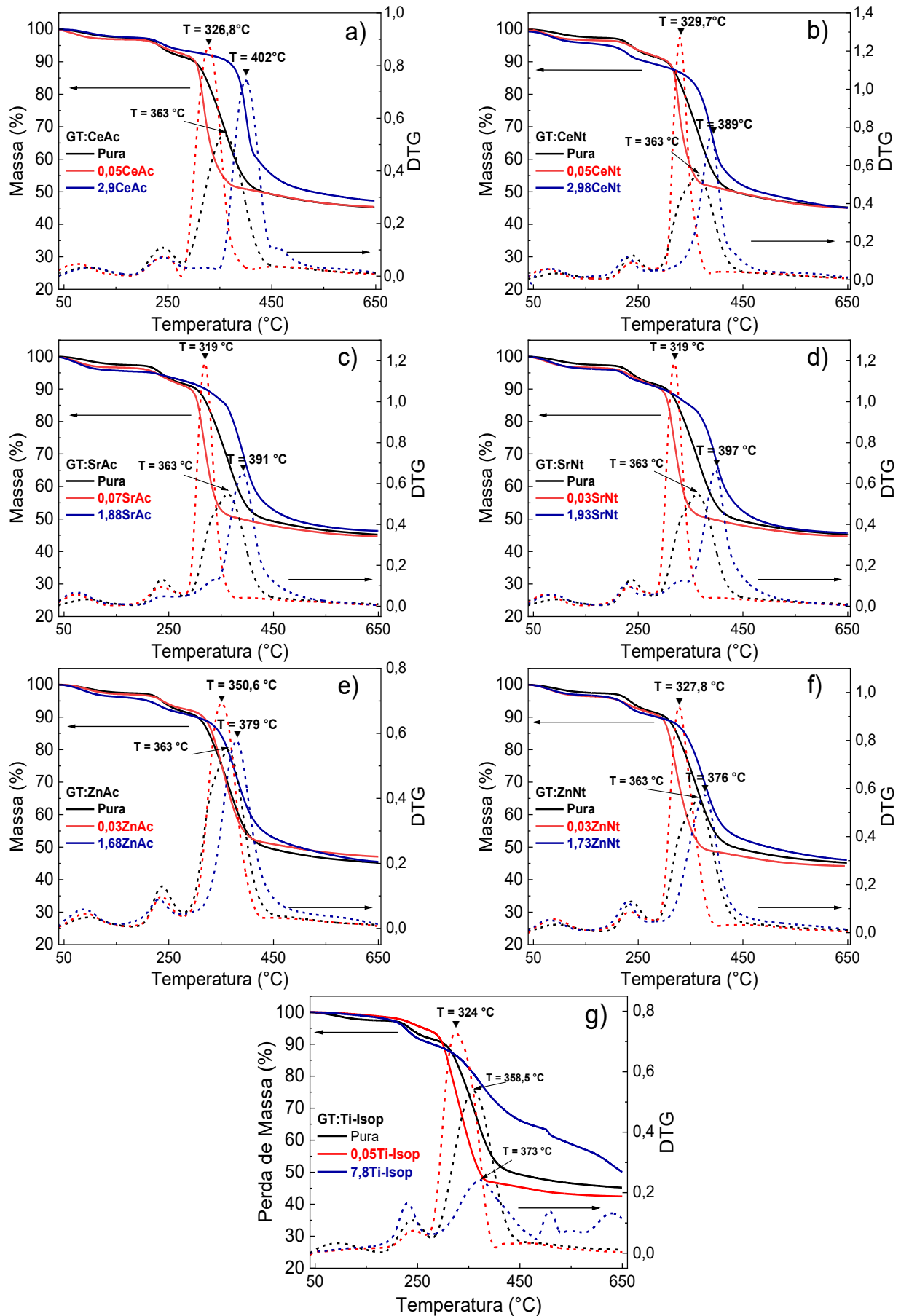


Figura 21 - Perfil de degradações térmicas TGA e DTG das amostras de GT Pura comparada com as amostras de GT dopadas com a) CeAc, b) CeNt, c) SrAc, d) SrNt, e) ZnAc, f) ZnNt e (g) Ti-Isop.

As curvas combinadas de TGA, DTG e DSC obtidas para os xerogéis GPTS/TEOS, puros e dopados a partir de acetatos, nitratos e isopróxido evidenciam que todas as composições seguem um comportamento térmico característico preparados pelo método sol-gel, o qual ocorre em três eventos principais de degradação, como amplamente descrito em sistemas similares [2,6,19,50].

É possível notar no TGA que, nas amostras dopadas com cério, zinco e estrôncio, no primeiro evento até aproximadamente 150 °C, elas apresentam perda de massa inferior a 3%. Esse evento está associado à evaporação de água adsorvida e solventes remanescentes na rede. Já no caso do titânio essa perda de massa é menor ainda, cerca de 1%, possivelmente pelo fato de ter tido uma diferente rota de síntese, já que foi preparado em solução de etanol, enquanto as outras foram preparadas em solução aquosa. Esse processo físico é acompanhado por um pequeno evento endotérmico na maioria dos DSC, coerente com a remoção de substâncias voláteis, sem uma alteração estrutural importante. Esse evento é menos evidente ou até ausente no caso do titânio, pois pode estar relacionado ao etanol evaporar em outra faixa e possivelmente já ter sido removido durante a secagem.

O segundo evento, entre aproximadamente 180 e 250 °C, apresenta uma perda de massa moderada, de forma geral mais evidente na matriz pura e reduzida nas amostras dopadas, particularmente em CeAc e SrAc. Nessa faixa predominam processos de desidroxilação e continuação da condensação da rede Si-O-Si [6], que ocorrem após a etapa de gelificação. Nos termogramas DSC, essa região é caracterizada por eventos de moderada intensidade, atribuíveis à continuação da condensação da matriz híbrida [6367]. O fato de as amostras dopadas apresentarem menor perda de massa nessa região sugere que a presença de íons metálicos auxilia na estabilização da rede, restringindo a mobilidade dos grupos orgânicos residuais e tornando essa etapa menos expressiva, especialmente em ZnAc e SrNt.

O terceiro evento, entre 300 e 450 °C, representa a principal transformação térmica do material e evidencia diferenças marcantes entre os precursores utilizados. Nessa faixa ocorre a degradação dos grupos orgânicos provenientes do GPTS e resíduos da síntese,

resultando em uma perda de massa expressiva, entre 40% e 55%, acompanhada de um pico DTG bem definido. Esse evento apresenta correlação direta com eventos no DSC, nos quais são observados picos exotérmicos intensos associados à decomposição orgânica, à oxidação dos dopantes e à possível formação das fases inorgânicas finais [6,19]. Porém, no caso do titânio, percebemos na amostra mais concentrada que ela apresenta um pico mais largo e deslocado para temperaturas mais elevadas, sugerindo uma degradação mais gradual e a possível formação de uma rede estrutural mais complexa, concedendo maior estabilidade térmica [77,78]. Já no DSC do estrôncio, em concentrações maiores verifica-se um pico adicional próximo de 350 °C, inexistente nas demais amostras. Esse evento pode estar relacionado à formação de espécies intermediárias contendo estrôncio, como carbonatos, resultantes da interação entre o Sr e o CO₂ liberado durante a decomposição térmica dos precursores.

A diferença entre os acetatos e nitratos é bem evidente nesta faixa, particularmente CeNt e ZnNt. As amostras sintetizadas com nitratos apresentam picos DTG mais estreitos, de alta intensidade e deslocados para temperaturas menores, evidenciando uma decomposição mais rápida e intensa. Isso pode ser associado à natureza oxidante do ânion NO₃⁻, cuja decomposição libera NO₂ e O₂, acelerando a combustão dos grupos orgânicos da matriz GPTS/TEOS. Como consequência, as curvas DSC dessas amostras exibem picos exotérmicos mais intensos e abruptos. Em SrNt, embora o efeito oxidante também esteja presente, o pico DTG é menos intenso que nos nitratos de cério e zinco, refletindo o papel químico mais moderado do estrôncio.

Já os xerogéis sintetizados a partir de acetatos apresentam picos DTG mais largos e deslocados para temperaturas um pouco superiores, com perfis de DSC caracterizados por eventos térmicos mais distribuídos e menos abruptos. Esse comportamento indica degradação mais gradual dos grupos orgânicos e menor reatividade térmica do precursor acetato.

Além disso, é observado que os dopantes metálicos estão afetando a degradação térmica dependendo da concentração da dopagem. Em baixas concentrações, a degradação ocorre em temperaturas menores, com os dopantes atuando como centros

catalíticos [79]. Já em dopagens elevadas ocorre deslocamento dos eventos exotérmicos para temperaturas maiores conforme aumenta a concentração do dopante, sugerindo maior resistência térmica e densificação da rede inorgânica [40,79].

A comparação entre os dopantes confirma que o cério é o cátion que mais altera o comportamento térmico, principalmente no DSC, seja a intensidade dos picos ou temperaturas características, devido ao caráter redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. O zinco apresenta comportamento intermediário, com eventos térmicos moderados e dependência do precursor. Já o estrôncio tem mais influência nas curvas TGA/DTG, com mudanças perceptíveis nos picos, mudando a cinética da decomposição, mesmo que tenha um impacto menor no DSC, enquanto o titânio faz com que a degradação principal seja bem gradual conforme aumenta a concentração da dopagem.

Por fim, a maioria das amostras dopadas apresenta aumento no resíduo final após 600 °C, comprovando a incorporação do dopante à matriz, possivelmente a formação das fases inorgânicas finais como CeO_2 , ZnO ou SrO , e demonstra que a estabilidade térmica, a degradação e o mecanismo de decomposição dos xerogéis GPTS/TEOS podem ser modulados dependendo tanto da concentração quanto do tipo de precursor.

As temperaturas características extraídas das curvas de DTG para cada amostra são apresentadas na Tabela 5, permitindo comparar quantitativamente o deslocamento das etapas de decomposição em função do cátion dopante e do tipo de precursor utilizado, como também a quantidade de massa perdida durante o processo.

Primeiramente, temos o intervalo das curvas de temperatura onde ocorreram a primeira etapa da decomposição da amostra, intervalo característico de perda de água e solventes ($T \leq 150$ °C). Em seguida a segunda etapa da decomposição, intervalo característico de condensação de materiais híbridos e também da remoção de hidroxilas ($T = 180\text{-}250$ °C). Por fim, a terceira etapa é referente a faixa principal de degradação orgânica ($T = 300\text{-}600$ °C).

Tabela 5 – Temperaturas características de início ($T_{inicial}$), máximo (T_{max}), término (T_{final}) e % de perda de massa dos eventos de decomposição identificadas nas curvas de DTG dos xerogéis GPTS/TEOS puros e dopados com Ce, Zn, Sr e Ti a partir de acetatos, nitratos e isopropóxido.

Primeiro evento (até 150 °C)				
Amostra	$T_{inicial}$ 1	T_{max} 1	T_{final} 1	Perda de massas (%)
GT Puro	53,84	94,88	143,2	2,16
GT:0,05CeAc	40,62	78,29	122,47	2,76
GT:2,9CeAc	51,07	103	165,4	2,34
GT:0,05CeNt	47,86	75,76	116	2,89
GT:2,98CeNt	52,38	81	120,9	2,93
GT:0,07SrAc	37,78	73,27	116,3	3,06
GT:1,88SrAc	50,1	76,62	121,5	3,49
GT:0,03SrNt	40,27	73,43	115,3	3,01
GT:1,93SrNt	48,29	84,17	131,4	3,38
GT:0,03ZnAc	46,13	89,56	134,5	2,65
GT:1,68ZnAc	41,78	87,15	122,7	3,28
GT:0,03ZnNt	41,42	87,48	127,1	3,23
GT:1,73ZnNt	41,63	79,16	123,3	2,93
GT:0,05Ti-Isop	66,06	140,7	191,6	1,6
GT:7,8Ti-Isop	61,11	138,1	200,8	2,5
Segundo evento (180 °C até 250 °C)				
Amostra	$T_{inicial}$ 2	T_{max} 2	T_{final} 2	Perda de massas (%)
GT Puro	202,2	240,2	269,78	5,21
GT:0,05CeAc	206,26	242,7	266,74	3,62
GT:2,9CeAc	202	242,7	285	3,89
GT:0,05CeNt	205,9	238,6	268,6	3,88

GT:2,98CeNt	206	228,4	254,5	4,01
GT:0,07SrAc	203,1	235,6	261	3,97
GT:1,88SrAc	208,7	238	253,6	1,59
GT:0,03SrNt	202,2	235,1	263,7	4,11
GT:1,93SrNt	205,2	227,4	246,7	3,14
GT:0,03ZnAc	210,9	235,9	263,2	3,45
GT:1,68ZnAc	206,7	230,7	256,8	3,21
GT:0,03ZnNt	207	234,2	256,4	3,27
GT:1,73ZnNt	206,8	228,9	254	4,16
GT:0,05Ti-Isop	209,48	242,63	264,22	3,13
GT:7,8Ti-Isop	186,89	230,97	261,59	6,83

Terceiro evento (300 °C até 450 °C)

Amostra	T_{inicial} 3	T_{max} 3	T_{final} 3	Perda de massas (%)
GT Puro	297,94	363	422,92	39,74
GT:0,05CeAc	287,8	326,8	378,9	40,25
GT:2,9CeAc	354,6	402,2	442,6	34,59
GT:0,05CeNt	304,4	329,74	371,3	37,73
GT:2,98CeNt	337,7	388,8	435,8	32,62
GT:0,07SrAc	289	318,9	360	38,78
GT:1,88SrAc	351,5	390,8	459	34,37
GT:0,03SrNt	291,3	318,9	356	38,04
GT:1,93SrNt	351,2	397	445,5	37,45
GT:0,03ZnAc	299,8	350,6	410,7	39,19
GT:1,68ZnAc	322,9	379	470	35,82
GT:0,03ZnNt	289,9	327,8	392,6	41,59
GT:1,73ZnNt	308,8	376,3	442,6	34,16
GT:0,05Ti-Isop	277,75	324,58	397,11	47,11

GT:7,8Ti-Isop

304,2

374,53

465,10

22,60

Observa-se que, embora o terceiro evento de decomposição, delimitado pelos picos de DTG, esteja compreendido até aproximadamente 450 °C, as curvas de TGA indicam uma pequena perda de massa adicional até 650 °C. Essa contribuição residual não está associada a um pico bem definido na DTG e, portanto, não foi incluída entre as três etapas principais, sendo tratada como uma perda lenta complementar durante todo o processo de aquecimento, podendo ser atribuída a processos de remoção final de hidroxilas e densificação da rede. No caso do titânio, o DTG mostra sim um pico bem definido nessa faixa de temperatura, reforçando que no seu caso não ocorre só um evento térmico, mas sim a degradação em múltiplas etapas [78].

Os resultados de TGA/DTG mostram que a perda total de massa, entre 52-55%, e o resíduo final em 650 °C permanecem praticamente constantes entre amostras sintetizadas. Portanto, o tipo de precursor não modifica de forma significativa o rendimento final dos xerogéis GPTS/TEOS, menos no caso do titânio que teve uma menor redução de massa.

Entretanto, o comportamento térmico não é equivalente entre os precursores quando analisado em termos da decomposição. Os dados mostram que acetatos e nitratos diferem principalmente pelo deslocamento sistemático das temperaturas de T_{inicial} , T_{max} e T_{final} de cada curva, e pela forma como a perda de massa é distribuída entre os três eventos.

Nos sistemas preparados com nitratos, a decomposição ocorre de maneira mais concentrada, com picos DTG mais estreitos e antecipados, indicando processos mais rápidos e intensos. Já os acetatos apresentam decomposição mais ampla e gradual, com maior participação relativa do terceiro evento e temperaturas características ligeiramente superiores, enquanto o isopropóxido apresenta um comportamento com picos mais largos e decomposição em múltiplas etapas, devido a presença dos grupos alcóxidos na matriz.

Assim, embora o precursor não altere substancialmente a quantidade total de material decomposto, ele influencia a organização térmica da decomposição, afetando a

sequência, intensidade e temperatura dos eventos que levam à formação da fase inorgânica final.

7. CONCLUSÃO

Esse trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de materiais híbridos de sílica dopados com Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} e Ti^{4+} preparados pelo método sol-gel, avaliando seu desempenho como filtros de radiação ultravioleta e revestimentos fotoprotetores. O estudo foi motivado pela crescente demanda por fontes de energia renovável, especialmente a energia solar fotovoltaica, cuja durabilidade e eficiência ainda são limitadas pela degradação causada pela radiação UV. Nesse cenário, o desenvolvimento de revestimentos transparentes capazes de bloquear essa radiação representa uma estratégia promissora para ampliar a vida útil e a eficiência de módulos fotovoltaicos e outros dispositivos expostos a radiação UV.

O método sol-gel demonstrou-se adequado para essa aplicação devido ao processamento em temperatura ambiente e à facilidade de incorporação de diferentes dopantes. A comparação entre os sais nitrato e acetato como precursores, além do alcóxido isopropóxido, evidenciou que cada precursor influencia de forma distinta a estabilidade do sol, a homogeneidade da matriz e as propriedades finais do material. Em geral, os nitratos promoveram maior redução do gap óptico, enquanto os acetatos resultaram em materiais mais transparentes.

As análises por espectroscopia UV-Vis permitiram relacionar diretamente a dopagem, a natureza do precursor e a evolução do gap de energia, fornecendo parâmetros quantitativos por meio dos gráficos de Tauc (transições diretas e indiretas). A estimativa da absorção em filmes de 0,1 mm demonstrou que todos os materiais são eficazes na região do UVB, enquanto as diferenças mais expressivas se manifestam no UVA em torno de 315 nm, com o Ce e Ti que exibiram absorção acima de 70%, Sr alcançou valores intermediários de até 20%, e Zn manteve absorção inferior a 10%. Esses resultados comprovam que a manipulação do band gap e da borda de absorção em amostras vítreas de sílica híbrida é viável pela escolha adequada de dopantes e precursores, possibilitando a fabricação de revestimentos finos fotoprotetores.

As análises térmicas de TGA, DTG e DSC complementaram esses resultados ao evidenciar como cada dopante e precursor modifica a cinética e estabilidade térmica dos xerogéis GPTS/TEOS. Os materiais preparados com nitratos apresentam decomposição mais rápida e intensa, com picos DTG estreitos e deslocados para temperaturas menores. Já os acetatos exibiram degradação mais gradual. O isopropóxido de titânio demonstrou comportamento distinto, com baixa perda de massa até 150 °C e ampla faixa de decomposição acima dos 400 °C. Entre os dopantes, o cério e titânio promoveram as maiores alterações térmicas. O estrôncio apresenta curvas mais suaves e picos menos intensos, indicando um efeito mais estrutural, enquanto o zinco apresenta comportamento intermediário. O aumento do resíduo final nas amostras dopadas indica a incorporação eficiente dos íons à matriz de sílica.

Os difratogramas de raios X confirmam que todas as amostras mantiveram o caráter predominantemente amorfo da matriz de sílica, independentemente do dopante e da concentração, sem formação significativa de fases cristalinas. Pequenos picos observados em algumas amostras não apresentaram correspondência consistente com padrões cristalinos, impossibilitando a confirmação de fases como CeO_2 ou ZnO . A preservação da estrutura amorfa contribui para manter a transparência óptica, minimizar o espalhamento de luz e favorecer a modificação do band gap por meio da dopagem.

Entre os sistemas estudados, os materiais dopados com cério, especialmente o nitrato, e titânio foram os que apresentaram os melhores desempenhos ópticos, que combinaram a maior redução do gap óptico com absorção superior a 80% em torno de 280 nm. O estrôncio promoveu modificações estruturais com efeito moderado sobre as propriedades ópticas, com absorção intermediária próximas de 20% em 280 nm, enquanto o zinco preservou elevada transparência com e baixa absorção, perto de 12% em 280 nm, atuando principalmente como estabilizador da matriz.

De forma geral, os resultados demonstram que a dopagem de xerogéis de sílica pelo método sol-gel constitui uma estratégia eficiente para ajustar simultaneamente as propriedades ópticas, térmicas e estruturais do material. Entre os sistemas investigados, os

xerogéis dopados com cério, especialmente aqueles obtidos a partir de nitrato, e também o titânio, apresentaram o maior potencial para aplicação como revestimentos fotoprotetores transparentes destinados à filtragem da radiação ultravioleta.

8. REFERÊNCIAS

-
- [1] Belançon, J.M.P., Sandrini, M., Muniz, H.S., Herculano, L.S., Lukasiewicz, G.V.B., Savi, E.L., Capeloto, O.A., Malacarne, L.C., Astrath, N.G.C., Baesso, M.L., Schiavon, G.J., Silva Junior, A.A., Marconi, J.D. **Float, borosilicate and tellurites as cover glasses in Si photovoltaics: Optical properties and performances under sunlight**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 161, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110396>.
- [2] Oliveira, M.C.C., Soares, L.G., Viana, M.M., Diniz, A.S.A.C., Lins, V.F.C. **Development of ethylene-vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposites for crystalline silicon photovoltaic modules**. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 100, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102595>.
- [3] Xue, H., Xu, Z., Zhang, M., Wang, J., Ruan, W. **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(3), 233–247, (2014). <https://doi.org/10.1177/8756087914540673>.
- [4] Tiringier, U., Milošev, I., Durán, A., et al. **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, 546–557, (2018). <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4577-7>.
- [5] Ferreira, P.H.D., Otuka, A.J.G., Barbano, E.C., Manoel, D.S., De Vicente, F.S., Vollet, D.R., Donatti, D.A., Misoguti, L., Mendonça, C.R. **Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel**. *Optical Materials*, 47, 310–314, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.047>.
- [6] Sandrini, M., Gemelli, J.C., Gibin, M.S., Zanuto, V.S., Muniz, R.F., De Vicente, F.S., Belançon, M.P. **Synthesis and properties of Cerium-doped organic/silica xerogels: A potential UV filter for photovoltaic panels**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 600, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122033>.
- [7] Juraić, K., Boháč, M., Plaisier, J.R., Hodzic, A., Dubček, P., Gracin, D., Grčić, I., Marčec, J., Čižmar, T., Gajović, A. **Titania thin film coated glass for simultaneous ammonia degradation and UV light blocking layer in photovoltaics**. *Sustainability*, 14, (2022). <https://doi.org/10.3390/su141710970>.
- [8] Masai, H., Shinozaki, K., Okada, G., Kawaguchi, N., Ina, T., Yanagida, T. **Luminescence of Ce³⁺ in aluminophosphate glasses prepared in air**. *Journal of Luminescence*, 195, 413–419, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.063>.
- [9] Sontakke, A.D., Ueda, J., Tanabe, S. **Effect of synthesis conditions on Ce³⁺ luminescence in borate glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 431, 150–153, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.005>.
- [10] Tiringier, U., Durán, A., Castro, Y., Milošev, I. **Self-healing effect of hybrid sol-gel coatings based on GPTMS, TEOS, SiO₂ nanoparticles and Ce(NO₃)₃ applied on aluminum alloy 7075-T6**. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5), (2018). <http://dx.doi.org/10.1149/2.0211805jes>.

-
- [11] Cano, E., García, M., Villegas, M., et al. **Surface characterisation of cerium-doped silica coatings obtained by sol-gel**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **27**, 293–299, (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1024064818846>.
- [12] Kandil, S.M., Diab, H.M., Mahfouz, A.M., et al. **Duo photoprotective effect via silica-coated zinc oxide nanoparticles and Vitamin C nanovesicles composites**. *Pharmaceutical Research*, **41**, 1475–1491, (2024). <https://doi.org/10.1007/s11095-024-03733-y>.
- [13] Haddadi, S.A., Mehmandar, E., Jabari, H., Ramazani, A., Mohammadkhani, R., Yan, N., Arjmand, M. **Zinc-doped silica/polyaniline core/shell nanoparticles towards corrosion protection epoxy nanocomposite coatings**. *Composites Part B: Engineering*, **212**, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108713>.
- [14] Kozlovskiy, A.L., Zdorovets, M.V. **Effect of doping of Ce⁴⁺/3+ on optical, strength and shielding properties of (0.5-x)TeO₂-0.25MoO₃-0.25Bi₂O₃-xCeO₂ glasses**. *Materials Chemistry and Physics*, **263**, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124444>.
- [15] Naruphontjirakul, P., Li, M., Boccaccini, A.R. **Strontium and zinc co-doped mesoporous bioactive glass nanoparticles for potential use in bone tissue engineering applications**. *Nanomaterials*, **14**, 575, (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14070575>.
- [16] Omar, S., Repp, F., Desimone, P.M., Weinkamer, R., Wagermaier, W., Ceré, S., Ballarre, J. **Sol-gel hybrid coatings with strontium-doped 45S5 glass particles for enhancing the performance of stainless steel implants: Electrochemical, bioactive and in vivo response**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **425**, 1–10, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.024>.
- [17] Pepe, A., Aparicio, M., Ceré, S., Durán, A. **Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **348**, 162–171, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.141>.
- [18] De Vicente, F.S., Freddi, P., Otuka, A.J.G., Mendonça, C.R., Brito, H.F., Nunes, L.A.O., Vollet, D.R., Donatti, D.A. **Photoluminescence tuning and energy transfer process from Tb³⁺ to Eu³⁺ in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films**. *Journal of Luminescence*, **197**, 370–375, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.048>.
- [19] Vilela, R.R.C., Zanoni, K.P.S., Oliveira, M., De Vicente, F.S., De Camargo, A.S.S. **Structural and photophysical characterization of highly luminescent organosilicate xerogel doped with Ir(III) complex**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **102**, 236–248, (2022). <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05593-z>.
- [20] H. Canakci, A. Aram, F. Celik, **Stabilization of clay with waste soda lime glass powder**, *Procedia Eng.* **161**, 600–605 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.705>.

[21] Saiba como são fabricados os painéis solares!. Resolar Smart Energy, Disponível em: <<https://resolar.com.br/saiba-como-sao-fabricados-os-paineis-solares>>. Acesso em: 12 de outubro de 2025.

[22] Kempe, M.D., Moricone, T., Kilkenny, M. **Effects of cerium removal from glass on photovoltaic module performance and stability**. *Proceedings of SPIE – Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems II*, 7412, 74120Q, (2009). <https://doi.org/10.1117/12.825699>.

[23] Womack, G.; Isbilir, K.; Lisco, F.; Durand, G.; Taylor, A.; Walls, J. M. **The performance and durability of single-layer sol-gel anti-reflection coatings applied to solar module cover glass**. *Surface and Coatings Technology*, v. 358, p. 76–83, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.030>.

[24] Hench, L. L.; West, J. K. **The sol-gel process**. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, (1990). DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.

[25] Buckley, A.M., Greenblatt, M. **The preparation and characterisation of silica aerogels and xerogels doped with transition metal species**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 146, 97–110, (1992). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80481-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80481-8).

[26] Li, F., Xing, Y., Ding, X. **Silica xerogel coating on the surface of natural and synthetic fabrics**. *Surface and Coatings Technology*, 202(19), 4721–4727, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.048>.

[27] Wang, X.; Shi, F.; Gao, X.; Fan, C.; Huang, W.; Feng, X. **A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films**. *Thin Solid Films*, v. 548, p. 34–39, (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.056>.

[28] El Hamzaoui, H., Bigot, L., Bouwmans, G., Razdobreev, I., Bouazaoui, M., Capoen, B. **From molecular precursors in solution to microstructured optical fiber: A sol-gel polymeric route**. *Optical Materials Express*, 1, 234–242, (2011). <https://doi.org/10.1364/OME.1.000234>.

[29] Schottner, G. **Hybrid sol-gel-derived polymers: Applications of multifunctional materials**. *Chemistry of Materials*, 13, 3422–3435, (2001). <https://doi.org/10.1021/cm011060m>.

[30] Awano, C. M.; DeVicente, F. S.; Donatti, D. A.; Vollet, D. R. **Structure and growth kinetics of 3-glycidoxypyltrimethoxysilane-derived organic/silica hybrids at different temperatures**. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 24274–24280, (2012). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp305222z>.

[31] Rodrigues, L. M. **Estudo da luminescência e eficiência quântica de materiais híbridos de sílica/orgânico dopados com Rodamina 6G**. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), (ano não especificado). Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/f371e620-d965-4771-b23f-0c0f6e7a95a7/content>.

[32] Boiko, A.A., Poddenezhny, E.N., Boiko, V.A., Sudnik, L.V. **Sol-gel synthesis of Fe-containing silica glasses**. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, 389–391, (2003). https://doi.org/10.1142/9789812796738_0091.

-
- [33] Chen, H., Yang, X., Hou, D., et al. **Synthesis and photoluminescence properties of Mn-doped ZnS nanobelts**. *Optoelectronics Letters*, **5**, 209–211, (2009). <https://doi.org/10.1007/s11801-009-8226-4>.
- [34] Pal, N., Cho, E.-B., Patra, A.K., Kim, D. **Ceria-containing ordered mesoporous silica: Synthesis, properties, and applications**. *ChemCatChem*, **8**(2), 285–303, (2016). <https://doi.org/10.1002/cctc.201500780>.
- [35] Jiang, Q., Wu, Z.Y., Wang, Y.M., Cao, Y., Zhou, C.F., Zhu, J.H. **Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template**. *Journal of Materials Chemistry*, **16**, (2006). <https://doi.org/10.1039/B516061H>.
- [36] Druart, M.-E., Recloux, I., Thai, T.T., Ershov, S., Snyders, R., Olivier, M.-G. **Impact of the addition of cerium salts (Ce(III) and Ce(IV)) on formation and ageing of a silica sol-gel layer**. *Surface and Coatings Technology*, **304**, 40–50, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.006>.
- [37] Lakshmi, R.V., Aruna, S.T., Sampath, S. **Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating**. *Applied Surface Science*, **393**, 397–404, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.035>.
- [38] Nava, R.N., Halachev, T., Rodríguez Talavera, J.R., Castaño, V. **Synthesis, characterization and catalytic behavior of a zinc acetate complex immobilized on silica-gel**. *Applied Catalysis A: General*, **231**, 131–149, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00072-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00072-8).
- [39] Svoboda, L., Dvorský, R., Praus, P., Matýsek, D., Bednář, J. **Synthesis of ZnO nanocoatings by decomposition of zinc acetate induced by electrons emitted by indium**. *Applied Surface Science*, **388**(A), 491–496, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.128>.
- [40] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. **Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 70, n. 3, p. 301–322, (1985). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90103-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90103-6).
- [41] Tian, H.Y., Luo, W.G., Pu, X.H., et al. **Synthesis and microstructure of the acetate-based Sr-doped barium titanate thin films using a modified sol-gel technique**. *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 1211–1213, (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1006744606639>.
- [42] El-Damrawi, G., Behairy, A. **Structural role of cerium oxide in lead silicate glasses and glass ceramics**. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **6**, 438–447, (2018). <https://doi.org/10.4236/jmmce.2018.63031>.
- [43] Borysenko, M., Kulyk, K., Ignatovych, M., Poddenezhny, E., Boiko, A., Dobrodey, A. **Sol-gel synthesis of silica glasses doped with nanoparticles of cerium oxide**. In: Shpak, A., Gorbyk, P. (eds) *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. Springer, Dordrecht, (2009). https://doi.org/10.1007/978-90-481-2309-4_18.
- [44] Ebendorff-Heidepriem, H., Ehrt, D. **Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses**. *Optical Materials*, **15**(1), 7–25, (2000). [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00018-5).
- [45] Adell, I.; Solé, R. M.; Pujol, M. C.; et al. **Single crystal growth, optical absorption and luminescence properties under VUV-UV synchrotron excitation of type III**

Ce³⁺:KGd(PO₃)₄, a promising scintillator material. *Scientific Reports*, v. 8, p. 11002, (2018). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29372-z>.

[46] Patra, A., Kundu, D., Ganguli, D. **Spectroscopic study of cerium-doped silica gel monoliths and their densified derivatives.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **9**, 65–69, (1997). <https://doi.org/10.1007/BF02439337>.

[47] Fasoli, M., Vedda, A., Lauria, A., Moretti, F., Rizzelli, E., Chiodini, N., Meinardi, F., Nikl, M. **Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**(18–21), 1140–1144, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.043>.

[48] Sato, T., Katakura, T., Yin, S., Fujimoto, T., Yabe, S. **Synthesis and UV-shielding properties of calcia-doped ceria nanoparticles coated with amorphous silica.** *Solid State Ionics*, **172**(1–4), 377–382, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.057>.

[49] Bensalem, A., Bozon-Verduraz, F., Delamar, M., Bugli, G. **Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria.** *Applied Catalysis A: General*, **121**(1), 81–93, (1995). [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)85012-0](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)85012-0).

[50] Taniguchi, M.M., Silva, E., Silva, M.A.T., Herculano, L.S., Muniz, R.F., Sandrini, M., Belançon, M.P. **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**, 120307, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120307>.

[51] Tauc, J. **Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.** *Materials Research Bulletin*, v. 3, n. 1, p. 37–46, (1968). DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).

[52] University of Cambridge. **Exhibit 6: Optoelectronics.** Disponível em: <https://outreach.phy.cam.ac.uk/programme/physicsatwork/booklets/physics-work-2022-exhibitor-guide/exhibit-6-optoelectronics>.

[53] Su, G., Qiu, S., Lin, J., Zhong, X., Zhou, H., Zhou, X. **Mesoporous silica doped with different water-soluble ligands to enhance the antibacterial performance of nano zinc oxides by coordination effect.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **640**, 128414, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128414>.

[54] Guo, X., Shi, H., Zhong, W., Xiao, H., Liu, X., Yu, T., Zhou, C. **Tuning biodegradability and biocompatibility of mesoporous silica nanoparticles by doping strontium.** *Ceramics International*, **46**(8B), 11762–11769, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.210>.

[55] Hancock, C.A., Slater, P.R. **Synthesis of silicon doped SrMO₃ (M = Mn, Co): Stabilization of the cubic perovskite and enhancement in conductivity.** *Dalton Transactions*, **40**(20), 5599–5603, (2011). <https://doi.org/10.1039/C1DT10253B>.

[56] Nadeem, M.S., Baoji, M., Alam, M.M., Riaz, N.N., Al-Sehemi, A.G., Munawar, T., Mukhtar, F., Rabbani, A.W., Naz, A., Al-Tahan, M.A., Iqbal, F. **Sr-doped ZnO thin film on a silicon substrate (100) grown by sol-gel method: Structural and optical study.** *Optical Materials*, **157**(1), 116106, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116106>.

[57] Jain, M., Majumder, S.B., Guo, R., Bhalla, A.S., Katiyar, R.S. **Synthesis and characterization of lead strontium titanate thin films by sol-gel technique.** *Materials Letters*, **56**(5), 692–697, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00597-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00597-9).

- [58] Tasbihi, M.; Štangar, U. L.; Škapin, A. S.; Ristić, A.; Kaučič, V.; Tušar, N. N. ***Titania-containing mesoporous silica powders: Structural properties and photocatalytic activity towards isopropanol degradation***. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, n. 2, p. 167–178, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.011>.
- [59] Luca, V.; Djajanti, S.; Howe, R. F. ***Structural and Electronic Properties of Sol–Gel Titanium Oxides Studied by X-ray Absorption Spectroscopy***. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 52, p. 10650–10657, (1998). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp981644k>.
- [60] Choi, S. S.; Chu, B.; Lee, S. G.; et al. ***Titania-Doped Silica Fibers Prepared by Electrospinning and Sol-Gel Process***. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 30, p. 215–221, (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000039530.09380.bc>.
- [61] Kovářík, T.; Bělský, P.; Křenek, T.; Deshmukh, K.; Forejtová, J.; Medlín, R.; Beneš, J.; Svoboda, M.; Kadlec, J.; Pola, M.; Jandová, V.; Mikysek, P.; Ilavský, J.; Stich, T.; Docheva, D.; Strejcová, K.; Tišler, Z. ***Sol-gel derived silicate-phosphate glass $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$: The effect of titanium isopropoxide on porosity and thermomechanical stability***. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 374, p. 113138, (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113138>.
- [62] Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. G.; Aboul-Enein, H. Y. ***X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications***. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 45, n. 4, p. 289–299, (2015). <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [63] Zhou, Y.W.; Jaroniec, M.; Gilpin, R.K. ***Thermogravimetric studies of silica physically and chemically modified with the liquid crystal 4'-cyano-4-biphenyl[4-(4-pentenyl oxy)]benzoate***. *Journal of Colloid and Interface Science*, 185(1), 39–43, (1997). <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4571>.
- [64] Deshmukh, K.; Kovářík, T.; Křenek, T.; Stich, T.; Docheva, D. ***Microstructural evaluation and thermal properties of sol-gel derived silica-titania based porous glasses***. *Journal of Physics: Conference Series*, 1527(1), 012031, (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1527/1/012031>.
- [65] Slobozeanu, A.E.; Bejan, S.E.; Tudor, I.A.; Mocioiu, A.-M.; Motoc, A.M.; Romero-Sanchez, M.D.; Botan, M.; Catalin, C.G.; Madalina, C.L.; Piticescu, R.R.; Predescu, C. ***A review on differential scanning calorimetry as a tool for thermal assessment of nanostructured coatings***. *Manufacturing Review*, 8(1), (2021). <https://doi.org/10.1051/mfreview/2020038>.
- [66] Catauro, M.; Blanco, I.; Clarke, R.J.; Fiorentino, M.; D'Angelo, A.; Raffaini, G. ***Sol-gel synthesis, thermal characterization, surface interactions, and release kinetics of silica/drug hybrid system***. *Macromolecular Symposia*, 404, 2100262, (2022). <https://doi.org/10.1002/masy.202100262>.
- [67] Jabkhiro, H.; Naitana, M.L.; Marconi, E.; Bertelà, F.; Iucci, G.; Carlomagno, I.; Battocchio, C.; Meneghini, C.; Tortora, L. ***One-pot synthesis of zinc-doped mesoporous silica***. *Crystals*, 15, 100, (2025). <https://doi.org/10.3390/cryst15020100>.
- [68] Komilian, S. ***Investigation into device optimisation of organic solar cells using narrow bandgap polymer and the role of acceptor material***. *Tese de Doutorado – Staffordshire University*, (2020).
- [69] Swinehart, D.F. ***The Beer-Lambert law***. *Journal of Chemical Education*, 39(7), 333, (1962). <https://doi.org/10.1021/ed039p333>.

-
- [70] Tams, N.T.C., Enjalbert. **The use of UV/Vis/NIR spectroscopy in the development of photovoltaic cells**. *Relatório Técnico*, Waltham, (2007).
- [71] Mayerhöfer, T.G., Pahlow, S., Popp, J. **The Bouguer-Beer-Lambert law: Shining light on the obscure**. *ChemPhysChem*, **21**, 2029–2046, (2020). <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>.
- [72] Davis, E. A.; Mott, N. F. **Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors**. *Philosophical Magazine*, v. 22, n. 179, p. 903–922, (1970). <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
- [73] Pope, C. G. **X-Ray Diffraction and the Bragg Equation**. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 1, p. 129, (1997). <https://doi.org/10.1021/ed074p129>.
- [74] Humphreys, C. J. **The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law**. *Acta Crystallographica Section A*, v. 69, n. 1, p. 45–50, (2013). <https://doi.org/10.1107/S0108767312047587>.
- [75] Fifere, N.; Airinei, A.; Dobromir, M.; Sacarescu, L.; Dunca, S. I. **Revealing the Effect of Synthesis Conditions on the Structural, Optical, and Antibacterial Properties of Cerium Oxide Nanoparticles**. *Nanomaterials*, v. 11, p. 2596, (2021). DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11102596>.
- [76] Tsega, M., Dejene, F. B., **Structural and Optical Properties of Ce-Doped TiO₂ Nanoparticles Using the Sol-Gel Process**, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **5** (2) R17-R20 (2016). <https://doi.org/10.1149/2.0341602jss>.
- [77] Açık, I. O.; Madarász, J.; Krunks, M.; Tönsuaadu, K.; Janke, D.; Pokol, G.; Niinistö, L. **Thermoanalytical studies of titanium(IV) acetylacetonate xerogels with emphasis on evolved gas analysis**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 88, n. 2, p. 557–563, (2007). <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8064-6>.
- [78] Zahra, S.; Mazhar, S.; Zahra, S.; Idrees, H.; Hussnain, A. **Synthesis and characterization of magnesium doped titania for photocatalytic degradation of methyl red**. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, (2022). <https://doi.org/10.1590/1517-7076-rmat-2021-44880>.
- [79] Z. Dudás, A. Len, C. Ianăș i, G. Paladini, **Structural modifications caused by the increasing MTES amount in hybrid MTES/TEOS-based silica xerogels**, *Mater. Charact.* **167** (2020) 110519. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110519>.