



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE LUÍS EDUARDO MAGALHÃES
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA

DANIEL PRADO DA FONSECA

**INFLUÊNCIA DOS DEFEITOS PONTUAIS NAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DO SILICATO DE CÁLCIO COM POTENCIAL USO NA
AGRICULTURA**

LUÍS EDUARDO MAGALHÃES
DEZEMBRO/2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE LUÍS EDUARDO MAGALHÃES
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA

DANIEL PRADO DA FONSECA

**INFLUÊNCIA DOS DEFEITOS PONTUAIS NAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DO SILICATO DE CÁLCIO COM POTENCIAL USO NA
AGRICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centro Multidisciplinar de Luís Eduardo Magalhães, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia.

Orientador: Dr. Heveson Luis Lima de Matos

LUÍS EDUARDO MAGALHÃES

DEZEMBRO/2023



FICHA CATALOGRÁFICA

F676 Fonseca, Daniel Prado da.

Influência dos defeitos pontuais nas propriedades luminescentes do silicato de cálcio com potencial uso na agricultura. / Daniel Prado da Fonseca. – 2023.

63 f.; il. color.

Orientadora: Prof. Dr. Heveson Luis Lima de Matos.

Trabalho de Conclusão de Curso: (graduação em Engenharia de Biotecnologia) – Universidade Federal do Oeste da Bahia. Centro Multidisciplinar de Luís Eduardo Magalhães, Luís Eduardo Magalhães, BA, 2023.

1. Silicato de Cálcio – Propriedades físicas. 2. Estudo atomístico - Simulação. 3. Silicato de Cálcio – Aplicações na Agricultura.

I. Matos, Heveson Lima de. II. Universidade Federal do Oeste da Bahia – Centro Multidisciplinar de Luís Eduardo Magalhães. III. Título.

CDD: 539.7

BIBLIOTECAS UFOB - Biblioteca Universitária de Luís Eduardo Magalhães

DANIEL PRADO DA FONSECA

**INFLUÊNCIA DOS DEFEITOS PONTUAIS NAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DO SILICATO DE CÁLCIO COM POTENCIAL USO NA
AGRICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centro Multidisciplinar de Luís Eduardo Magalhães, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia.

Luís Eduardo Magalhães, BA, data 14 de dezembro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr Heveson Luis Lima de Matos
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Prof. Dr. Douglas Ferreira
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Dr. Fabiano José Perina
Embrapa

(A versão assinada deste documento encontra-se com a coordenação de curso)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria realizado sozinho, e por isso, expresso os seguintes agradecimentos:

Em primeiro lugar, agradeço de coração à minha família: Donizete, Glaucia e Davi, que estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis deste período, me proporcionando todo o suporte necessário.

Expresso minha gratidão a todo o corpo docente da UFOB, com especial reconhecimento ao Professor Heveson, que não apenas me orientou neste trabalho, mas também ofereceu apoio inestimável ao longo de dois anos de pesquisa científica. Sem a sua orientação, este trabalho não teria sido realizado.

Meus agradecimentos se estendem aos meus amigos que estiveram presentes em todos os momentos de diversão e lazer durante esta jornada: Aurélio, Guilherme, Marcos, Nailson, Vinicius, Rafael, entre outros.

Por fim, desejo estender meus sinceros agradecimentos à Universidade Federal do Oeste da Bahia por proporcionar a infraestrutura essencial e apoio fundamental ao longo desta jornada acadêmica. O corpo docente exemplar da instituição desempenhou um papel crucial no nosso desenvolvimento como estudantes. Além disso, expresso minha gratidão aos órgãos de fomento à pesquisa, como o CNPq, cujo apoio indispensável foi vital para a minha formação acadêmica como um todo.

RESUMO

O silicato de cálcio possui propriedades interessantes desde o ponto de vista físico, químico e até biológico. Estas características, quando relacionadas, propiciam a este material uma vasta gama de aplicação. Do ponto de vista da agricultura, as recentes constatações na literatura o colocam como possível candidato a conversor indireto de luz ultravioleta para luz visível, e assim ter aplicação como um fotoestimulante na agricultura. Atrelado a isto, estão as vantagens ecológicas oferecidas no processo de síntese deste material, podendo ser obtido a partir de resíduos agroalimentares e ter potencial na redução do uso de defensivos agrícolas, bem como na elevação da produtividade. No entanto, é necessário um estudo amplo de suas propriedades luminescentes, que tem origem na caracterização dos defeitos pontuais mais prováveis formados em sua estrutura e que dão origem à emissão no visível. Dessa forma, nós desenvolvemos um estudo atomístico, no qual, por meio de um conjunto de potenciais interatômicos, é possível descrever as propriedades físicas e químicas do material, e, conseqüentemente, analisar os mecanismos de formação de defeitos pontuais associados com as propriedades luminescentes. Com a utilização da estratégia de duas regiões de Mott-Littleton, foi possível determinar qual tipo de defeito é mais provável de ocorrer na estrutura do silicato de cálcio, tanto intrinsecamente quanto quando dopado com íons lantanídeos.

Palavras-chave: Simulação atomística; potenciais interatômicos; defeitos pontuais; dopagem; fotoestimulante.

ABSTRACT

Calcium silicate possesses interesting properties from physical, chemical, and even biological perspectives. When these characteristics are correlated, they afford this material a broad range of applications. From an agricultural standpoint, recent findings in the literature position it as a potential candidate for indirect conversion of ultraviolet light to visible light, thus finding application as a photo-stimulant in agriculture. In addition, there are ecological advantages offered in the synthesis process of this material, as it can be derived from agro-food residues and has the potential to reduce the use of agricultural pesticides while enhancing productivity. However, a comprehensive study of its luminescent properties is necessary, originating from the characterisation of the most probable point defects formed in its structure, giving rise to visible emission. Thus, we have carried out an atomistic study in which, through a set of interatomic potentials, it is possible to describe the physical and chemical properties of the material and, consequently, analyse the mechanisms of point defect formation associated with luminescent properties. By employing the Mott–Littleton two-region strategy, it was possible to determine which type of defect is the most likely to occur in the structure of calcium silicate, both intrinsically and doped with lanthanide ions.

Keywords: Calcium silicate; atomistic simulation; interatomic potentials; point defects; photo-stimulant.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	JUSTIFICATIVA.....	15
3	OBJETIVOS.....	16
3.1	OBJETIVO GERAL.....	16
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SILICATO DE CÁLCIO EM CONDIÇÃO AMBIENTE	17
4.2	PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO SILICATO DE CÁLCIO	18
4.3	EFEITOS DOS DIFERENTES ESPECTROS DE LUZ PARA O CRESCIMENTO PRODUTIVO DE VEGETAIS	20
4.4	SILICATO DE CÁLCIO OBTIDO DE FORMA SUSTENTÁVEL.....	23
4.5	SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA CLÁSSICA	24
5	METODOLOGIA	27
5.1	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	27
5.2	POTENCIAIS INTERATÔMICOS	28
5.3	CÁLCULO DE DEFEITOS PONTUAIS.....	30
5.3.1.	Defeitos pontuais	30
5.3.2.	Defeito mais provável.....	31
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1	Parâmetros potenciais	32
6.2	Propriedades estruturais.....	33
6.3	Propriedades elásticas, mecânicas e dielétricas	35
6.3.1.	Propriedades físicas dos compostos Ca_2SiO_4 e CaSiO_3	35
6.3.2.	Parâmetros estruturais dos óxidos precursores	40
6.4	Caracterização de defeitos pontuais.....	41

6.4.1. Defeitos intrínsecos.....	41
6.4.2. Defeitos extrínsecos.....	44
6.5 Defeitos pontuais na estrutura do CaSiO_3	49
7 Conclusão.....	51
8 Sugestões para trabalhos futuros	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
APÊNDICE	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina do Ca_2SiO_4 na fase monoclínica.....	18
Figura 2 – Espectro de fotoluminescência (a) excitação e (b) emissão do $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$	20
Figura 3 – Espectro de absorção de vários pigmentos para cianobactérias.	23
Figura 4 – Caracterização de defeitos para o w-BeO.....	26
Figura 5 – Fluxograma das etapas do GULP para o cálculo de defeitos pontuais	28
Figura 6 – Definição do ângulo nominal da interação O–Si–O.....	29
Figura 7 – Energia de formação de defeitos intrínsecos do Ca_2SiO_4	44
Figura 8 – Estrutura do silicato de cálcio dopado com A^{3+} , em que $\text{A} = \text{Ce}$ e Eu	47
Figura 9 – Energia de formação de defeitos para o Ca_2SiO_4 dopado com Ce^{3+} e Eu^{3+}	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do potencial de Buckingham, de três corpos e do Shell-model para o Ca_2SiO_4 e CaSiO_3	33
Tabela 2 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do Ca_2SiO_4	34
Tabela 3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do CaSiO_3	34
Tabela 4 – Constantes elásticas do Ca_2SiO_4 e CaSiO_3	36
Tabela 5 – Propriedades mecânicas, constante dielétrica e índice de refração dos Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 pelos potenciais interatômicos.	39
Tabela 6 – Energia da rede por íon dos compostos Ca_2SiO_4 e CaSiO_3	40
Tabela 7 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do SiO_2	40
Tabela 8 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do CaO	41
Tabela 9 – Reações estequiométricas do estado sólido para o Ca_2SiO_4 na notação de Kröger-Vinks.....	43
Tabela 10 – Reações estequiométricas do estado sólido para o Ca_2SiO_4 dopado com A^{3+} , em que $\text{A} = \text{Ce}$ e Eu	46
Tabela 11 – Reações para cada tipo de defeito intrínseco gerado a partir do CaSiO_3 e seus precursores, CaO e SiO_2	50
Tabela 12 – Energia da rede dos óxidos precursores.	59
Tabela 13 – Energia total dos defeitos intrínsecos.	59
Tabela 14 – Energia total do dos defeitos do tipo impureza.	60

1 INTRODUÇÃO

A Engenharia de Biotecnologia é uma área multidisciplinar em constante expansão e busca encontrar soluções inovadoras para problemas nos campos da saúde, agricultura, meio ambiente, entre outras. Nesse contexto, materiais e dispositivos avançados podem ser usados como ferramentas cruciais para a evolução de tecnologias avançadas e sustentáveis. O silicato de cálcio, um material cerâmico, tem sua atenção destacada pelo fato de conter propriedades mecânicas e ópticas combinadas, as quais podem ser exploradas em diversas subáreas da biotecnologia.

O CaSiO_3 apresenta duas formas, variando de acordo com a exposição a altas ou baixas temperaturas. A forma estável à alta temperatura é chamada de α -wollastonita; enquanto que, em baixa temperatura, assume a forma de β -wollastonita. A wollastonita é um material cerâmico que se destaca por ter propriedades físicas, químicas, térmicas e elétricas desejáveis em distintas aplicações industriais. No caso do Ca_2SiO_4 , a estrutura β - Ca_2SiO_4 apresenta um papel mais significativo como material hospedeiro para fósforos dopados com íons lantanídeos (BARAN *et al.*, 2013a); (NETTLESHIP *et al.*, 1992), tendo em vista que, quando dopado, o β - Ca_2SiO_4 se estabiliza mesmo em elevadas temperaturas (WEN *et al.*, 2016). No entanto, o Ca_2SiO_4 tem outras estruturas cristalinas, sendo a γ a mais estável termodinamicamente. À pressão constante, a transição de β para γ ocorre a 550 °C (BARAN *et al.*, 2013b).

O CaSiO_3 já foi verificado como uma cerâmica porosa eficiente (HU *et al.*, 2019), sendo seu uso favorecido pelas características de alta resistência mecânica, resistência à fluência, baixa temperatura de sinterização, poros distribuídos com tamanhos estreitos e boa matriz para materiais luminescentes. A presença desses elementos torna esse material aplicável na purificação de água e como componente catalítico (NAGABHUSHANA *et al.*, 2011), por exemplo. Além disso, existe um potencial enorme na utilização de CaSiO_3 como biomaterial, por este ser capaz de elevar a bioatividade ao induzir, a formação de uma camada similar à apatita. Aliado a isso, a cerâmica de silicato de cálcio foi investigada como biocerâmica para o tratamento de lesões ósseas. Desse modo, ser um material biocompatível, biodegradável e bioativo faz o CaSiO_3 uma alternativa de estudo atraente para

aplicação em áreas da biotecnologia, tais como a biotecnologia vegetal, animal e ambiental.

Somado às propriedades que tornam o CaSiO_3 um excelente biomaterial, estão as revelações recentes da literatura, que o sugerem como sendo um candidato potencial para LEDs brancos oriundos de resíduos agroalimentares (KRISHNAM RAJU *et al.*, 2021). CaSiO_3 , $\alpha\text{-CaSiO}_3$ e Ca_2SiO_4 , entre outros silicatos, são materiais que podem exibir excelentes propriedades luminescentes. Em um estudo desenvolvido por Barve *et al.* em 2021, mostrou-se que o silicato de cálcio pode ser amplamente explorado para aplicações de LED branco, exibindo também intenso sinal de Termoluminescência (TL) e Luminescência Ópticamente Estimulado (OSL). Além disso, esse estudo, utilizando a técnica de co-precipitação, avaliou a razão Ca:Si para entender a correlação entre as duas fases formadas e os efeitos da intensidade da fotoluminescência.

Entretanto, a literatura não possui um estudo abrangente das propriedades físicas e químicas desse material a partir da técnica de simulação atômica e que forneçam, ao mesmo tempo, resultados sólidos para evidenciar a natureza de formação de defeitos e a sua relação com as propriedades luminescentes do material. Nesse sentido, este estudo visa obter um conjunto de potenciais interatômicos que descrevam as propriedades estruturais, mecânicas, elásticas e dielétricas do Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 . Além disso, por meio deste conjunto de potenciais, nós realizamos uma caracterização dos defeitos intrínsecos e extrínsecos – a partir da dopagem com cério (Ce^{3+}) e európio (Eu^{3+}) – usando o método de Mott-Littleton. Sendo assim, espera-se compreender os mecanismos de desordem atômica que estão associados com os fenômenos luminescentes e a conversão indireta de luz UV-Vis. Os resultados apresentados aqui trarão novas evidências para avaliar a potencial aplicação do silicato de cálcio como fotoestimulante, para elevar a produtividade de vegetais na agricultura.

2 JUSTIFICATIVA

Os materiais silicatos possuem boa estabilidade química e térmica, além de não serem tóxicos nem bioacumuláveis. Esses fatores intrínsecos ao material favorecem seu uso em células e tecidos vegetais. Além disso, há fatores relativos aos métodos de produção convencionais, que geram impactos ambientais intensos, com elevado uso de defensivos agrícolas, grande área plantada, alto consumo de água e desgaste dos solos.

Diante desse contexto, a otimização do ciclo de crescimento vegetal emerge como um campo de estudo de relevância incontestável. A exploração de meios eficazes para encurtar o período de crescimento não apenas desperta interesse, mas também promete repercussões benéficas significativas. Entre essas vantagens, destaca-se a redução do tempo necessário para o desenvolvimento das plantas, resultando em benefícios como a diminuição da exposição a agroquímicos, o aumento da produtividade sem a necessidade de expandir as áreas de cultivo e a redução do consumo hídrico, correlacionado à aceleração do desenvolvimento vegetal. Dessa forma, a diminuição do ciclo de crescimento torna-se um fator crucial na maximização da produtividade, com efeitos positivos que se entrelaçam nos elementos mencionados anteriormente.

Sabe-se também que o espectro de luz influi em diversos atributos da planta, o que inclui parâmetros morfológicos, fisiológicos e químicos (DANZIGER; BERNSTEIN, 2021). Nesse aspecto, o uso de conversores solares vem sendo atraído pela sua implicação na elevação da produtividade, reduzindo, ademais, os impactos causados na safra. Esses conversores absorvem na região do UV e emitem em comprimentos de onda úteis a planta (região do vermelho ou azul, especialmente). Ambos os comprimentos correspondem aos comprimentos de onda de absorção dos carotenóides e da clorofila, melhorando, desta forma, os processos de manutenção da vida dos vegetais, tais como fotossíntese, nutrição, dentre outros.

A proposta deste trabalho, portanto, é desenvolver um conversor de luz UV em comprimentos de onda favoráveis para o desenvolvimento de plantas. Para isso, é necessário elucidar as propriedades luminescentes exibidas pelo material, as quais têm origem na caracterização de defeitos pontuais que geram tais propriedades.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar defeitos pontuais no silicato de cálcio dopado com íons Ce^{3+} e Eu^{3+} , visando a sua potencial aplicação como conversor indireto de luz UV em luz útil para o desenvolvimento de vegetais.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um conjunto de potenciais interatômicos que descreva as propriedades estruturais, mecânicas e dielétricas do silicato de cálcio;
- Caracterizar os mecanismos de produção de defeitos pontuais usando a estratégia de duas regiões de Mott-Littleton;

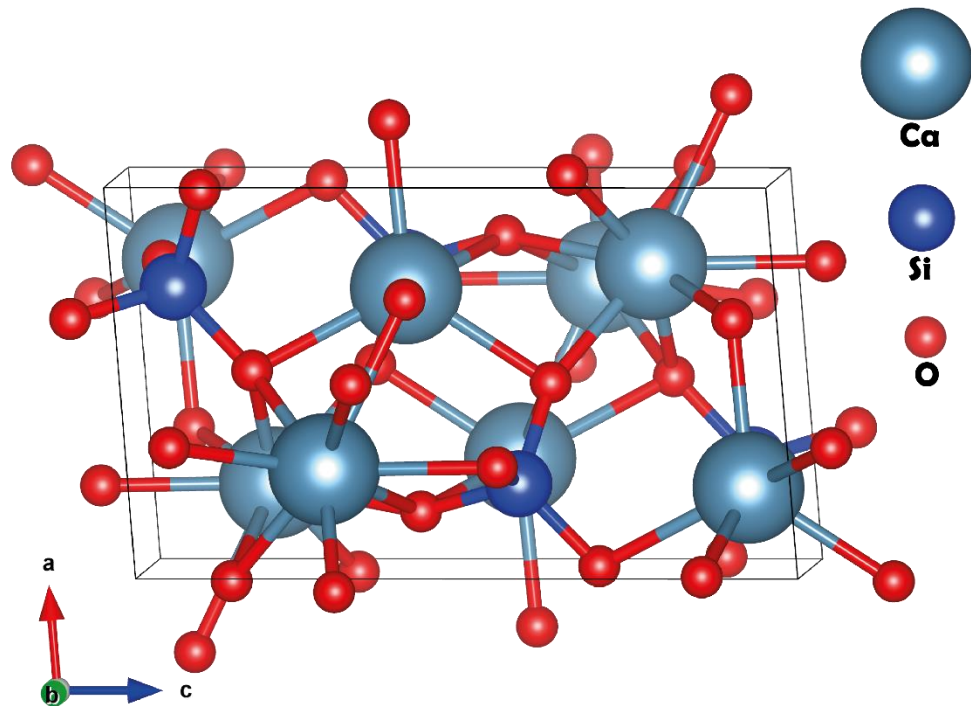
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SILICATO DE CÁLCIO EM CONDIÇÃO AMBIENTE

Os resultados de Difração de Raio X (XRD) e de refinamento Rietveld obtidos para a fase cristalina do silicato de cálcio apresenta a fase monoclinica do Ca_2SiO_4 como estabilizada em amostras derivadas de resíduos agroalimentares (KAUR CHHINA; SINGH, 2021). Esse estudo também realizou análise termogravimétrica para avaliar a estabilidade da fase monoclinica do silicato de cálcio ao ser dopado com o íon lantanídeo samário trivalente (Sm^{3+}), tendo este como estável à temperatura ambiente.

Na Figura 1 está ilustrada a célula unitária do Ca_2SiO_4 na fase monoclinica, conforme será adotado por este trabalho. Os parâmetros de rede estão presentes em fontes validadas (JOST; ZIEMER; SEYDEL, 1977) no banco de dados ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*. Para esta estrutura, na fase monoclinica, os parâmetros de rede são: $a = 5,502 \text{ \AA}$; $b = 6,745 \text{ \AA}$; $c = 9,297 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$; $\beta = 94,59$; $\gamma = 90,00$ e volume da célula unitária = $343,91 \text{ \AA}^3$. O silicato de cálcio sob esta forma está presente no grupo espacial $P 1 21/n$.

Figura 1 – Estrutura cristalina do Ca_2SiO_4 na fase monoclinica.



Fonte: Adaptada no *Software Vesta* a partir da estrutura de Jost *et al.* (2023).

4.2 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO SILICATO DE CÁLCIO

O silicato de cálcio é um material que vem ocupando espaço no campo da luminescência. Diferentemente de materiais já consolidados como excelentes em termos de desempenho luminescente, o silicato de cálcio possui características singulares, especialmente pelo fato da sua obtenção por fontes renováveis, o que reduz o desperdício de resíduos agroalimentares e agrega valor comercial. Portanto, a análise dos espectros de excitação e emissão (Figura 2) contribui para a compreensão dos mecanismos luminescentes, consolidando a importância desses estudos para o avanço de materiais alternativos na pesquisa luminescente.

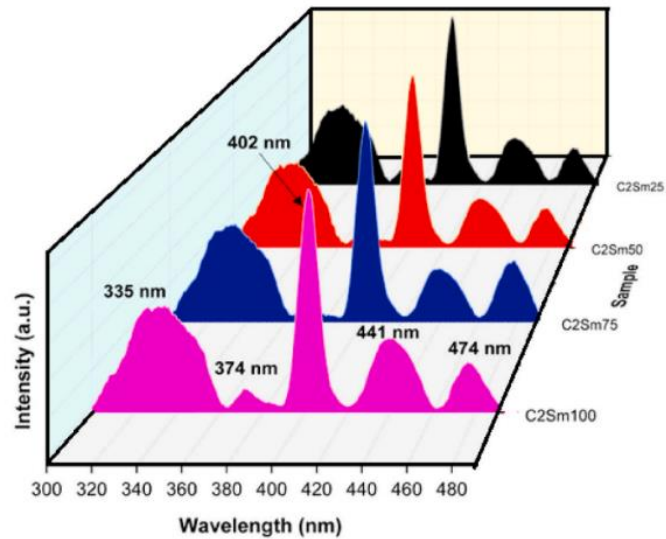
A partir do método de síntese de combustão, o trabalho de Mondal *et al.* (MONDAL; SINGH; MANAM, 2018) sintetizou o $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ para aplicação como fósforo emissor de luz vermelha. Esse fósforo apresenta uma emissão intensa na região do vermelho quando excitados por luz UV, o qual possui uma concentração ótima de 3% molar de íon Európio (Eu^{3+}). Além disso, o fósforo preparado tem

excelente estabilidade térmica, com uma energia de ativação de 0,3553 eV. O estudo de Manam *et al.* (2018). traz evidências de quais resultados podem ser obtidos ao usar o silicato de cálcio dopado com outros lantanídeos, para aplicação como conversor indireto de UV-Vis.

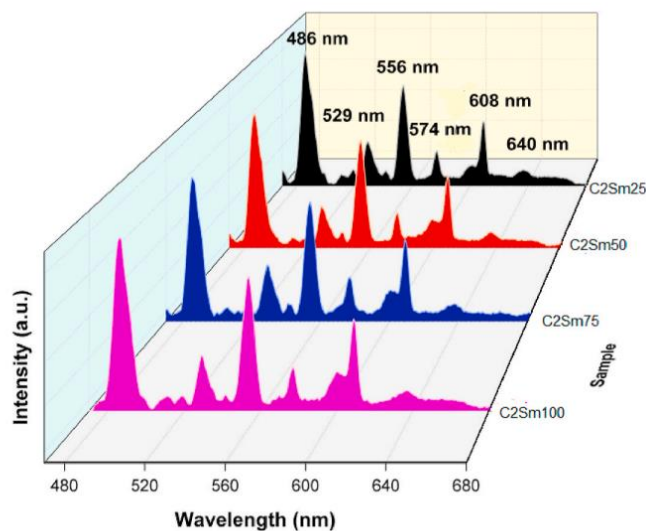
Outros íons podem ser eficientes em termos luminescentes para a emissão de comprimentos de ondas úteis para aplicações fotoquímicas, inclusive obtidos a partir de resíduos agroalimentares. Nesse aspecto, o Sm^{3+} e íons de titânio presentes em resíduos agroalimentares apresentam transições características, com as coordenadas CIE na região verde-azulada. O TiO_2 torna o hospedeiro Ca_2SiO_4 opticamente ativo, mudando assim a região de emissão dos fósforos para verde-azulado. Portanto, existem poderosos indícios da aplicabilidade de tais resíduos agroalimentares como potenciais materiais para a síntese de fósforo.

A Figura 2 (a), do trabalho de Singh *et al.* (2021), apresenta os espectros de excitação de fotoluminescência das amostras sintetizadas, medidos em um comprimento de onda de emissão de $\lambda_{\text{em}} = 608 \text{ nm}$. A banda mais intensa em 402 nm indica que esses fósforos podem ser excitados usando LEDs na faixa do ultravioleta. A Figura 2 (b) mostra os espectros de emissão de fotoluminescência das amostras, medidos em um comprimento de onda de excitação de $\lambda_{\text{ex}} = 402 \text{ nm}$. Os espectros de fotoluminescência consistem em várias bandas observadas em 486, 529, 556, 574, 608 e 640 nm.

Figura 2 – Espectro de fotoluminescência (a) excitação e (b) emissão do $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de Singh *et al.* (2021).

4.3 EFEITOS DOS DIFERENTES ESPECTROS DE LUZ PARA O CRESCIMENTO PRODUTIVO DE VEGETAIS

Assim como todos os seres vivos, as plantas têm a capacidade de detectar e responder à radiação (UV), incluindo os comprimentos de onda presentes na luz solar

(UV-A e UV-B) e aqueles abaixo de 280 nm (UV-C). Todas as formas de radiação UV são conhecidas por causar danos em diversos processos das plantas. Esses danos podem ser divididos em duas categorias principais: danos ao DNA, que podem resultar em mutações hereditárias, e danos aos processos fisiológicos. Vale ressaltar que a luz UV-A também pode ter efeitos positivos nas plantas, como o aumento da concentração de antocianinas na alface, verificada por Kubota *et al.* (LI; KUBOTA, 2009a). No entanto, o uso da radiação UV na produção vegetal é raro.

A captação de energia da planta acontece por diferentes regiões do espectro eletromagnético e é captado pelo sistema de pigmentos do vegetal. Para que a fotossíntese ocorra, é necessário que tais pigmentos recebam estímulo de luz na faixa de 400 a 700 nm (RAJAPAKSE *et al.*, 1999). Deste modo, combinam a energia fornecida com CO₂ e água para que carboidratos e oxigênio sejam formados.

O espectro ultravioleta é dividido em três faixas principais de comprimento de onda (HOLLÓSY, 2002): UV-C, UV-B e UV-A. O UV-C (200-280 nm) é altamente prejudicial aos organismos, mas não é relevante nas condições naturais de irradiação solar. O UV-B (280-320 nm) é de interesse especial, pois representa apenas cerca de 1,5% do espectro total, mas pode causar diversos efeitos prejudiciais nas plantas. Por último, o UV-A (320-400 nm) representa aproximadamente 6,3% da radiação solar recebida e é a parte menos perigosa do espectro UV. Nesse sentido, uma tecnologia que seja capaz de filtrar a luz UV para comprimentos melhores aproveitáveis e que estimule eficientemente o desenvolvimento do vegetal é imprescindível. Deste modo, segue abaixo a descrição da importância dos diferentes espectros de luz para a planta se desenvolver.

A luz vermelha distante (entre 700 e 780 nm, fracamente visível aos olhos humanos) tem o efeito de aumentar a quantidade total de matéria orgânica produzida pelas plantas (PINHO; JOKINEN; HALONEN, 2017). Ao mesmo tempo, essa luz vermelha também estimula o crescimento das plantas, mas reduz a concentração de pigmentos (LI; KUBOTA, 2009b). No entanto, o aumento da biomassa não é muito vantajoso devido ao crescimento excessivo das plantas e à redução dos pigmentos.

Por outro lado, a luz vermelha beneficia o desenvolvimento reprodutivo das plantas, eleva sua produção, reduz a concentração de nitrato nelas e aumenta a concentração de vitamina C (OLLE; ALSIÑA, 2019). Considerando que a diminuição

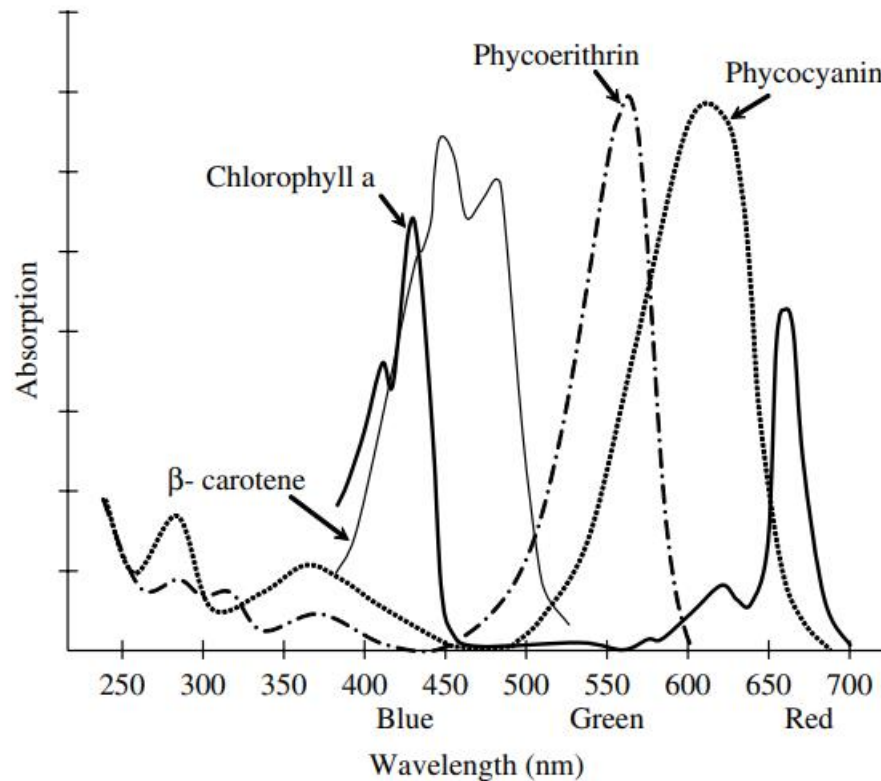
do nitrato e o aumento da vitamina C são fatores desejáveis para a produção vegetal, a luz vermelha tem um grande potencial de uso nesse contexto.

Já a luz laranja acelera o crescimento das plantas enquanto mudas (OLLE; ALSIÑA, 2019), tornando-a também desejável na produção de plantas. A luz verde, por sua vez, estimula o crescimento das plantas, reduz a concentração de nitrato nelas e aumenta a concentração de sacarídeos (SAMUOLIENĖ *et al.*, 2012). A luz verde também tem um efeito positivo na concentração de vitamina C nas plantas. Esse comprimento de onda contribui apenas com fatores desejáveis na produção de plantas, o que a torna altamente poderosa para uso nesse contexto.

A utilização da luz azul resulta em plantas mais compactas, bem como promove o crescimento vegetativo de forma benéfica aumentando a quantidade de pigmentos nas plantas (SERGEJEVA *et al.*, 2018). Sob a influência da luz azul, as plantas apresentam uma concentração mais elevada de vitamina C em comparação a outros estímulos luminosos. Esse comprimento de onda contribui para características favoráveis na produção vegetal e possui um grande potencial de aplicação.

O comprimento de onda e intensidade de luz tem influência, inclusive, na produtividade e cultivo de cianobactérias. Conforme ilustrado na Figura 3, a clorofila tem absorção máxima nos comprimentos de ondas compreendidos para o azul e vermelho; enquanto para o b-caroteno, sendo nos comprimentos do azul para o verde. Além disso, as cianobactérias são capazes de fazer fotossíntese por intermédio de vários pigmentos, tais como clorofila a (verde), carotenóides (amarelo-laranja), mas também de outros pigmentos proteicos: ficobiliproteínas – ficocianina (vermelho), ficoeritrina (vermelho), aloficocianina e ficoeritrina cianina. Isso garante que as células capturem luz em uma gama maior de comprimentos de onda (CHAUMONT, 1993).

Figura 3 – Espectro de absorção de vários pigmentos para cianobactérias.



Fonte: Pierre H Ravelonandro (2008).

4.4 SILICATO DE CÁLCIO OBTIDO DE FORMA SUSTENTÁVEL

Para elevar o valor agregado do silicato de cálcio, sua obtenção através de resíduos agroalimentares se torna amplamente atrativa. As matérias-primas precursoras do silicato de cálcio são o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de sílica (SiO₂). O óxido de cálcio pode ser obtido pela casca do ovo (MOHAMMADI; LAHIJANI; MOHAMED, 2014); (CHHINA; SINGH, 2020) após dois tratamentos térmicos simples. O primeiro, realizado a 500 °C, tem o objetivo de remover moléculas indesejáveis, tais como H₂O e NO₂. E a segunda etapa, que consiste em um tratamento a 900 °C, é usada para obter o CaO da casca do ovo, na reação $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. A presença do carbonato de cálcio na casca do ovo encontra-se na proporção de 98% (MCCLELLAND *et al.*, 2021). Desse modo, a casca do ovo é uma alternativa sustentável de alto valor e substitui a obtenção do CaO dos minerais.

Enquanto isso, o SiO_2 é obtido a partir das cinzas geradas na queima da casca do arroz. Sabe-se que a casca do arroz é um subproduto do arroz, sendo gerada 0,23 toneladas de casca de arroz para cada tonelada de arroz produzida (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2003). No entanto, a maior parte deste subproduto é destinado para gerar calor em usinas (CHHINA; SINGH, 2020), deixando cinzas de casca de arroz como resíduo. Além de alguns oligoelementos, a cinza contém considerável proporção de sílica – de 90 a 99% (ADAM; BALAKRISHNAN; WONG, 2006) (WANG *et al.*, 2019). Nesse sentido, estudos atribuem elevado valor agregado para a cinza da casca do arroz, com destaque para o uso deste resíduo na síntese de vidros bioativos (NAGHIZADEH *et al.*, 2015), vitrocerâmica (SHARMA; ARYA; SINGH, 2018), dispositivos microeletrônicos e dielétricos, bem como diodos emissores de luz UV Visível (PUNJ; SINGH, 2019) e nanofósforos (VENKATARAVANAPPA *et al.*, 2018). A obtenção da sílica é, portanto, vantajosa não apenas de um ponto de vista ambiental, mas também econômico por ser vastamente aplicado na indústria.

4.5 SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA CLÁSSICA

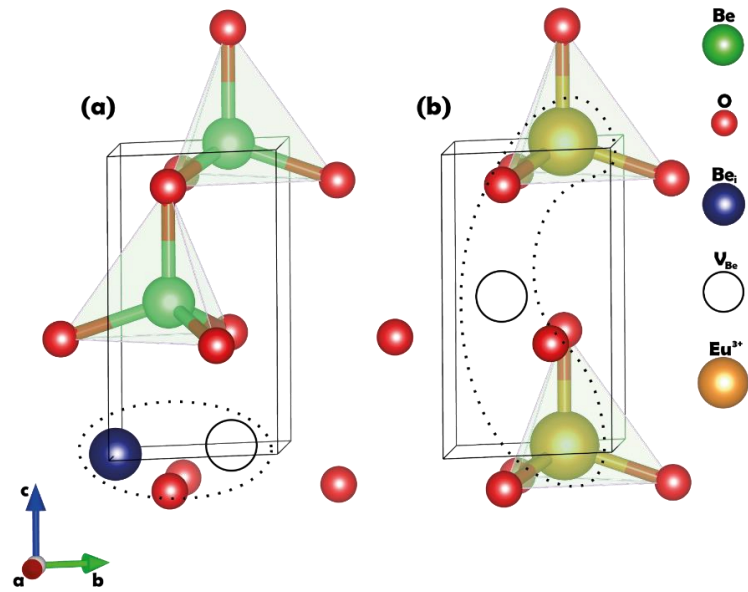
Nos últimos anos, a busca por modelos que expliquem fenômenos físico-químicos vem aumentando exponencialmente, em especial, pelas vantagens encontradas em tal abordagem. O uso de modelos computacionais garante prever o comportamento de um determinado material (em estado sólido) em distintas condições. Existem estudos, por exemplo, que demonstram a mudança das propriedades elásticas, mecânica e dielétrica ao submeter um determinado material a níveis diferentes de pressão (YU *et al.*, 2009). É possível verificar, inclusive, a transição de fase de determinados materiais a níveis críticos de pressão (YU *et al.*, 2009). Ao perceber tais mudanças nas propriedades físicas e químicas sob pressão, novas aplicações podem ser atribuídas a este material. Nesse aspecto, a simulação atomística clássica se consolida como ferramenta poderosa, além de ser eficaz na reprodução de propriedades experimentais do material com baixo custo computacional, quando comparada a outras técnicas computacionais.

Ademais, no estudo de defeitos pontuais, os quais explicam as origens de propriedades luminescentes no campo da física da matéria condensada, a construção

de um modelo teórico em conjunto com a modelagem computacional clássica é indispensável. Experimentalmente, é possível detectar os picos de luminescência, atrelados aos centros de defeitos, sob estímulo térmico – Termoluminescência (TL), em que a luminescência é estimulada pelo aquecimento do material irradiado e se obtém a energia de ativação de armadilhas de elétrons, mas não quais os defeitos existentes na estrutura do material que o causaram. Este é o cenário em que a simulação computacional se faz de suma importância. Ferramentas de simulação computacional tais como DFT – *Density Functional Theory*; Monte Carlo; Simulação atomística clássica; e Dinâmica Molecular são amplamente utilizadas para descrever tais propriedades.

Portanto, metodologias de caracterização de defeitos a partir da simulação atomística clássica são usadas amplamente para o estudo da difusão de defeitos na matriz hospedeira por meio das energias de formação de defeitos. Com isso, podemos verificar a aplicação para o estudo de materiais de diversas categorias sendo realizados com êxito, como para os fosfatos (ISLAM et al., 2005), fluoroperovskita (SOUSA; SOUZA; LIMA, 2021), e cerâmica de BeO (FONSECA et al., 2023). Estes fatores tornam a metodologia como peça fundamental para o *design* de novos materiais que dependem da compreensão dos mecanismos luminescentes para a sua aplicação. A partir da simulação atomística clássica um amplo arranjo de possibilidades pode ser reproduzido para diversos cristais. Pode ser usado como exemplo o estudo dos mecanismos de defeitos que geram os efeitos luminescentes no BeO (FONSECA et al., 2023) dopado e não dopado com Eu^{3+} . A figura 4 exibe o *w*-BeO não dopado (a) e dopado com Eu^{3+} (b) obtidos a partir da mesma metodologia usada por nosso trabalho.

Figura 4 – Caracterização de defeitos para o w-BeO.

Fonte: Fonseca *et al.* (2023)

5 METODOLOGIA

5.1 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

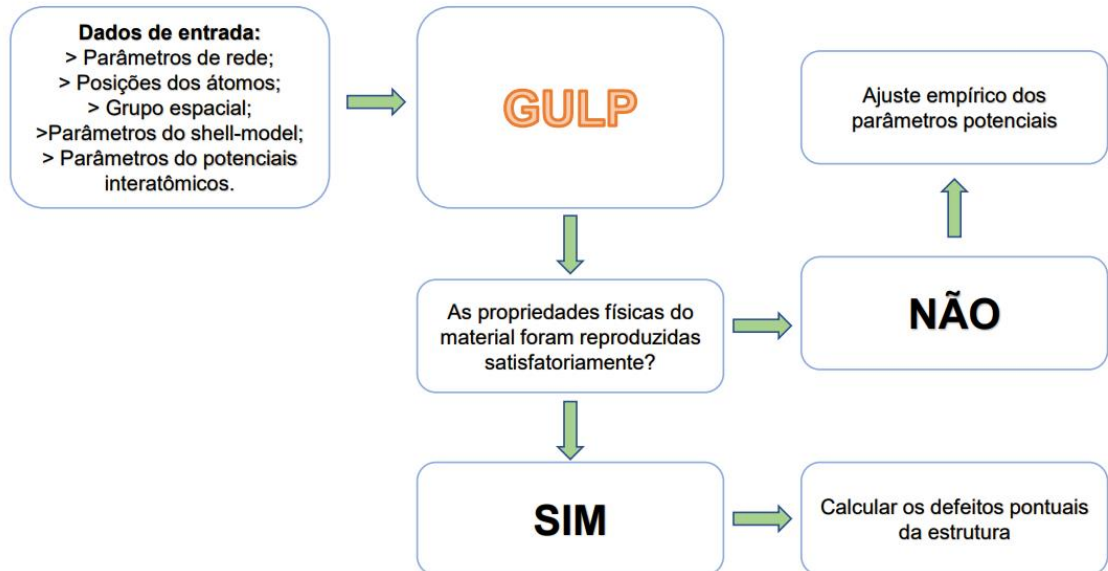
Para a realização da simulação atomística, inicialmente selecionamos, numa plataforma de banco de dados cristalográficos, os parâmetros de rede experimentais da estrutura a ser estudada. Em condições ambiente, os silicatos de cálcio cristalizam na fase monoclínica. Nesta estrutura cristalina, os parâmetros α e γ são de 90° e o β varia. Com os parâmetros de rede (a, b, c e volume), grupo espacial e posições dos átomos da célula, resta somente definir quais potenciais interatômicos serão inseridos e ajustados para validar o modelo e, desta forma, descrever as propriedades físicas e químicas do material.

Para simular os silicatos de cálcio é necessário obter um conjunto de potenciais interatômicos que descreva, satisfatoriamente, as propriedades estruturais, elásticas, mecânicas e dielétricas não só do material de estudo, mas também de seus precursores. No caso do silicato de cálcio, os óxidos precursores são o SiO_2 e CaO . Na literatura, já estão presentes potenciais de Buckingham que descreve as interações do Si–O, Ca–O e O–O e de três corpos para o O–Si–O. No entanto, essas interações reproduzem as propriedades físicas somente dos precursores. Desse modo, torna-se um grande desafio reproduzir o mesmo campo de força interatômico tanto dos precursores como do CaSiO_3 e Ca_2SiO_4 a partir do mesmo conjunto de potenciais. Para isso, utilizamos como ponto de partida os valores presentes em banco de dados e, a partir destes, variamos empiricamente até a descrição completa das propriedades físico-químicas.

Os cálculos para simular a estrutura do silicato de cálcio serão realizados com o *software General Utility Lattice Program (GULP)*. Com este *software*, obtemos o valor da energia de rede através de sua minimização. Em seguida, foi realizada a análise das propriedades físicas e químicas do material. Com isso, a avaliação das propriedades estruturais foi realizada comparando os parâmetros de rede calculados com o experimental – coletado em bancos de dados cristalográficos. A validação do conjunto dos parâmetros potenciais foi dada a partir da obtenção de valores ótimos das constantes elásticas e dielétricas, ao compará-los com valores experimentais da

literatura. A Figura 5 apresenta o fluxograma dos passos seguidos desde a validação de um modelo até os cálculos de defeitos.

Figura 5 – Fluxograma das etapas do GULP para o cálculo de defeitos pontuais



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

5.2 POTENCIAIS INTERATÔMICOS

Para descrever o campo de força formado pelas interações entre os átomos do sistema é necessário utilizar um conjunto de potenciais interatômicos compatível com as propriedades físico-químicas do material. Além do potencial de Coulomb, nosso modelo é composto pelos potenciais de Buckingham, de três corpos e pelo shell-model. O potencial de Buckingham é comumente utilizado para descrever interações entre átomos diversos, em especial, para sistemas em que há uma predominância de interações iônicas entre os íons. Em sua composição, há dois termos, um atrativo e outro repulsivo, em função da distância r entre os átomos. A Equação 1 exhibe os termos do potencial de Buckingham:

$$V(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - Cr^{-6} \quad (1)$$

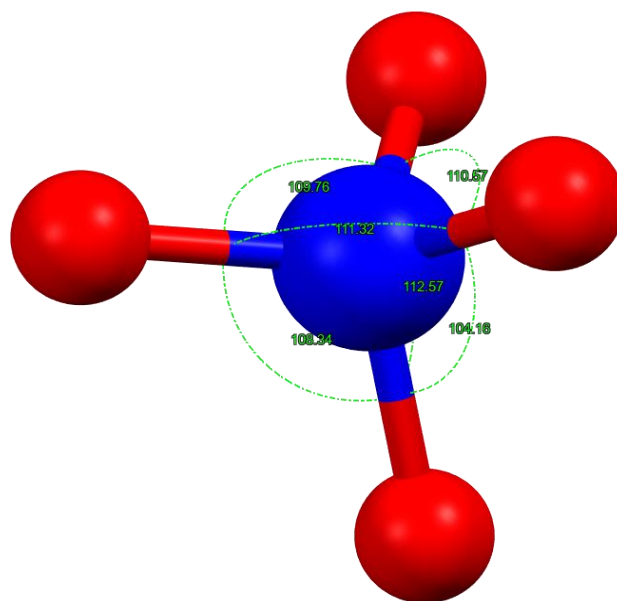
em que A , ρ e C são parâmetros ajustáveis empiricamente, a partir de um valor coletado em trabalhos anteriores para interações semelhantes (quando existentes), a fim de minimizar a energia de formação e descrever todas as propriedades do material. O primeiro termo à direita da equação é um termo repulsivo, enquanto o segundo, atrativo.

O potencial de três corpos foi necessário para descrever as interações de curto alcance do O–Si–O quando aplicado no mesmo campo de força do Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 . O potencial de três corpos, descrito pela Equação 2, faz considerações angulares importantes.

$$U_{ijk} = \frac{1}{2}K(\theta - \theta_0)^2 \quad (2)$$

em que K é uma constante de torção ajustável e θ_0 é o ângulo de equilíbrio nominal, que neste caso é igual a $109,57^\circ$. A figura 6 mostra o cálculo deste ângulo para interação O–Si–O. O ajuste deste parâmetro é permitido dentro do intervalo estimado pelos dados cristalográficos para célula unitária do material. Neste caso, observamos que o ângulo varia de $104,16$ até $112,57^\circ$.

Figura 6 – Definição do ângulo nominal da interação O–Si–O.



Outro potencial de curto alcance usado foi o shell model (DICK; OVERHAUSER, 1958), o qual descreve a polarizabilidade dos íons conforme a Equação 3 (α é a polarizabilidade do íon; Y a carga da shell e k , a constante harmônica). Esse modelo foi proposto por Dick e Overhauser, para separar as contribuições dos elétrons das camadas mais interna e externa. O core considera o núcleo e as camadas mais internas de elétrons, enquanto o shell é a camada mais externa, a dos elétrons de valência. Ambas, core e shell, são acopladas por uma constante elástica k como segue:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (3)$$

5.3 CÁLCULO DE DEFEITOS PONTUAIS

5.3.1. Defeitos pontuais

Neste trabalho estudou-se os defeitos pontuais do tipo: vacância, interstício, anti-sítio e substitucional. Estes defeitos estão presentes na rede cristalina do material intrinsecamente ou de forma extrínseca (quando se adiciona uma impureza). A vacância é definida pela ausência de um átomo da estrutura, deixando uma lacuna de carga oposta à do íon. A vacância pode ter origem por mobilidade iônica, vibrações ou perturbações oriundas de defeitos externos. O defeito intersticial acontece quando um átomo está ocupando uma posição não pertencente à estrutura perfeita da rede cristalina. O anti-sítio é quando um átomo distinto ocupa a posição regular do átomo natural da estrutura, causando uma distorção na ordem dos cristais. Já o defeito substitucional é quando um íon dopante ocupa o sítio de um íon original da rede cristalina. Esses defeitos podem existir em conjunto no material. A partir de reações do estado sólido é possível identificar os prováveis defeitos pontuais na estrutura e, assim, relacioná-los com as propriedades luminescentes do material.

5.3.2. Defeito mais provável

O defeito mais provável é obtido a partir dos valores das energias de solução, utilizando a estratégia de duas regiões de Mott-Littleton (MOTT; LITTLETON, 1938). Esse método divide a rede cristalina em duas regiões esféricas. Essas regiões são tratadas de forma distinta. A região I possui raio menor, estando mais próxima ao defeito pontual que está alocado no centro; esta região tem suas interações tratadas explicitamente, caracterizada por um deslocamento maior quando comparado ao da outra região. Enquanto isso, a região II é tratada implicitamente como um contínuo dielétrico. No GULP, definimos os tamanhos de ambas as regiões por meio de um teste de convergência, com a região II sendo superior a I. Adotamos diferentes raios até obter a menor energia de formação de defeito com o melhor valor de G_{norm} (gradiente de normalização). Para o nosso sistema, os tamanhos da região I e II foram, respectivamente, 14 e 18 Å. Desse modo, a região I comportou 1364 íons, enquanto que a região II 1598 íons.

A Equação 4 descreve a energia total de cada defeito pontual, sendo os termos $E_1(x)$, $E_{12}(x, u)$ e $E_2(u)$ as energias da região I, da interação entre as duas regiões e a da região II, respectivamente.

$$E_T = E_1(x) + E_{12}(x, u) + E_2(u) \quad (4)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Parâmetros potenciais

Para obter um conjunto de parâmetros potenciais confiáveis é necessário validar o modelo interatômico com as propriedades do material. A validação ocorre a partir das propriedades físicas e químicas do material, comparando valores obtidos pelo nosso modelo com valores experimentais presentes na literatura. A tabela 1 apresenta os parâmetros potenciais de Buckingham, três corpos e shell model obtidos para descrever as propriedades do Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 e seus precursores CaO e SiO_2 . Esse conjunto de parâmetros potenciais foi o que nos forneceu os melhores resultados, considerando um mesmo campo de força interatômico para todos esses materiais. O potencial de Buckingham, neste caso, foi utilizado para descrever as interações Ca-O , Si-O e O-O , enquanto que o modelo de polarizabilidade iônica foi usado para o O^{2-} . Além destes, o potencial de três corpos foi necessário para descrever a interação O-Si-O .

Tabela 1 – Parâmetros do potencial de Buckingham, de três corpos e do Shell-model para o Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 .

Interação	Potencial de Buckingham		
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)
$\text{Ca}^{2+}_{\text{shell}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	1121,6434	0,33720	0,000000
$\text{Si}^{4+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	1272,9999	0,32052	11,9715
$\text{O}^{2-}_{\text{shell}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	22764,000	0,149000	28,0097
Potencial de três corpos			
	K (eV)	θ_0 (°)	
$\text{Si}^{4+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	1,525	109,57	
Shell-model			
Espécie	Y (e) (shell charge)	k (eV Å ⁻²)	
O^{2-}	-2,839	69,92	

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

6.2 Propriedades estruturais

O conjunto de potenciais descreveu, satisfatoriamente, as propriedades estruturais, dos materiais Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 e seus precursores. Como esse conjunto de potenciais abrange o CaSiO_3 e o Ca_2SiO_4 , é tolerado uma margem de erro relativo maior que aquela que reproduz somente um material. O CaSiO_3 se cristaliza na fase monoclinica e pertence ao grupo espacial P21/A. O Ca_2SiO_4 também se cristaliza na fase monoclinica, mas pertence ao grupo espacial P 1 21/c 1. A tabela 2 e 3 mostram uma comparação entre os parâmetros de rede obtidos pelo nosso conjunto e valores

experimentais coletados em bancos de dados cristalográficos para o Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 , respectivamente.

Tabela 2 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do Ca_2SiO_4 .

Parâmetros de Rede	Ref.*	Este trabalho	%
a(Å)	5,480	5,742	4,78
b(Å)	6,760	6,891	1,94
c(Å)	10,396	11,005	5,86
V(Å ³)	342,693	362,726	5,85

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).
*(CRUICKSHANK, 1964)

Tabela 3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do CaSiO_3 .

Parâmetros de Rede	Ref.*	Este trabalho	%
a(Å)	7,063	7,008	-0,72
b(Å)	7,322	7,344	-1,17
c(Å)	15,4090	15,327	-1,30
V(Å ³)	793.474	787,197	-2,96

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).
*(HESSE, 1984)

6.3 Propriedades elásticas, mecânicas e dielétricas

6.3.1. Propriedades físicas dos compostos Ca_2SiO_4 e CaSiO_3

As propriedades elásticas do silicato de cálcio na fase monoclinica estão definidas pelas constantes elásticas presentes na tabela 4. Ao comparar os valores obtidos com outros presentes na literatura, é necessário verificar se eles satisfazem as condições de estabilidade mecânica de Born. Em seu trabalho, Mouhat *et al.* não explicita as equações de estabilidade tanto da fase monoclinica como da triclinica. Ele faz a observação que na fase monoclinica há 13 constantes elásticas independentes e que todas elas devem estar expressas em valores positivos. Por isso, foi necessário que o nosso grupo de pesquisa obtivesse as condições de estabilidade mecânica, criando um programa na linguagem *python* para verificá-la. O nosso conjunto de constantes elásticas satisfaz tais condições, tanto para o Ca_2SiO_4 como para o CaSiO_3 . Para o CaSiO_3 um dos autovalores secundários, o C_{46} , ficou negativo conforme indicado na tabela 4.

Tabela 4 – Constantes elásticas do Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 .

C_{ij}	Ca_2SiO_4	CaSiO_3
C_{11}	177	176
C_{22}	163	190
C_{33}	218	141
C_{44}	59	50
C_{55}	36	34
C_{66}	46	40
C_{12}	50	53
C_{13}	71	62
C_{23}	81	52
C_{15}	45	18
C_{25}	10	3
C_{35}	2	25
C_{46}	1	-3

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Existe um número substancial de trabalhos publicados apresentando determinados autovalores negativos para a classe de célula unitária monoclinica (WECK; KIM; BUCK, 2015; WU et al., 2007; YAMNOVA et al., 2011a). O trabalho mais citado para descrever as condições de estabilidade elástica de uma célula unitária monoclinica (WU et al., 2007) define as seguintes condições:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

$$C_{33}C_{55} - C_{35}^2 > 0, \quad C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0,$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{23} > 0$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$$

$$C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33} > 0,$$

$$2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{25}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] \\ - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55} \\ > 0,$$

sendo

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 - 2C_{12}C_{13}C_{23}.$$

Embora as condições mencionadas acima estejam plenamente atendidas pelas 20 constantes elásticas relacionadas ao silicato de cálcio, conforme indicado na Tabela 4, muitas vezes os critérios propostos na literatura para fases monoclinicas de cristal único, apesar de necessários, mostram-se inadequados para garantir a estabilidade mecânica, como recentemente apontado por Mouhat. Diversos trabalhos trazem valores negativos para os autovalores C_{15} , C_{25} , C_{35} e/ou C_{46} (WECK; KIM; BUCK, 2015; WU et al., 2007; YAMNOVA et al., 2011a). Nestes trabalhos, a presença desses valores negativos é atribuída devido à complexidade da célula unitária do cristal na fase monoclinica. Esta célula é conhecida por ter baixa simetria e, por isso, a presença de valores negativos indicam uma possível instabilidade elástica. O nosso conjunto de potenciais interatômicos forneceram valores satisfatórios, tendo em vista as condições supracitadas. A tabela 4 indica somente o autovalor C_{46} do CaSiO_3 como negativo, o que também é observado em outros trabalhos para a fase monoclinica (WECK; KIM; BUCK, 2015; WU et al., 2007; YAMNOVA et al., 2011a).

Já as condições demonstradas pelo nosso grupo e inseridas num programa para verificar as condições satisfeitas seguem os seguintes critérios:

$$\begin{aligned}
 & C_{11} > 0, \\
 & C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\
 & C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{23}C_{13} - C_{13}^2C_{22} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} > 0, \\
 & C_{44} > 0, \\
 & C_{11} \det \begin{pmatrix} C_{22} & C_{23} & C_{25} \\ C_{23} & C_{33} & C_{35} \\ C_{25} & C_{35} & C_{55} \end{pmatrix} + C_{13} \det \begin{pmatrix} C_{12} & C_{22} & C_{25} \\ C_{13} & C_{23} & C_{35} \\ C_{15} & C_{25} & C_{55} \end{pmatrix} \\
 & > C_{12} \det \begin{pmatrix} C_{12} & C_{23} & C_{25} \\ C_{13} & C_{33} & C_{35} \\ C_{15} & C_{35} & C_{55} \end{pmatrix} + C_{15} \det \begin{pmatrix} C_{12} & C_{22} & C_{23} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} \end{pmatrix}, \\
 & C_{44}C_{66} > C_{46}^2
 \end{aligned}$$

Ao inserir todos os autovalores nas equações acima, temos que todas as condições de estabilidade mecânica foram satisfeitas e, portanto, a estrutura é validada pelos critérios de Born.

Além disso, comparamos os valores de *Bulk* e *Shear modulus* com o do trabalho de Edrees *et al.* (EDREES; SHUKUR; OBEID, 2018) para o CaSiO_3 . Na tabela 5 estão expressos os valores para o *bulk* e *shear modulus* pela aproximação de Hill. Essa aproximação é dada pela média entre os *bulk* e *shear modulus* de Voigth (B_V) e Reuss (B_R), conforme a equação 4 e 5:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (4)$$

em que B_V e B_R são calculados em função das constantes elásticas obtidas.

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (5)$$

Em que G_V e G_R também são calculados em conformidade com os valores das constantes elásticas.

Não encontramos na literatura valores experimentais para as constantes elásticas do silicato de cálcio. Desse modo, comparamos nossos valores com os presentes no trabalho de Obeid para o CaSiO_3 . Esse trabalho reproduziu as propriedades do material usando pseudopotenciais de ondas planas, por meio da teoria do funcional da densidade (DFT) e código CASTEP. Os valores obtidos por este método foram de 92,6 e 51,53 GPa, os quais são bem próximos aos encontrados aqui. Na tabela, ainda, apresentamos os valores das constantes dielétricas dos silicatos de cálcio. Na literatura está presente, experimentalmente, somente o valor da constante dielétrica para o CaSiO_3 , que é igual a 6,69 (KAMUTZKI *et al.*, 2021), detendo um erro relativo de menos de 3% em relação ao calculado pelo nosso conjunto de potenciais.

Por fim, comparamos abaixo os valores do índice de refração de alta frequência do CaSiO_3 com valores experimentais coletados do *Handbook of Chemistry and Physics* (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2016). Esses valores comparados com os calculados pelo nosso modelo oferecem boa concordância, com erro relativo de 14%.

Índice de refração de alta frequência:

Valor médio calculado: 1,400

Valor médio experimental: 1,636

Tabela 5 – Propriedades mecânicas, constante dielétrica e índice de refração dos Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 pelos potenciais interatômicos.

	Ca_2SiO_4	CaSiO_3
Bulk modulus (GPa)	93,61	88,87
Shear modulus (GPa)	44,98	44,76
Constante dielétrica estática	Ca_2SiO_4	CaSiO_3
ϵ_0	10,15	6,89
Índice de refração de alta frequência	Ca_2SiO_4	CaSiO_3
ϵ_{xx}	1,383	1,388
ϵ_{yy}	1,386	1,396
ϵ_{zz}	1,389	1,416

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A energia de rede reproduzida com o conjunto de potenciais para o Ca_2SiO_4 foi igual a $-204,826$ eV, obtido após a minimização da energia pelo método numérico Newton-Raphson. Este valor vai ao encontro com valores da literatura $-204,53$ eV (YAMNOVA et al., 2011b). Além disso, a tabela 6 demonstra a energia de rede por íon dos dois compostos reproduzidos no mesmo campo de força interatômico. Os valores estão bem aproximados e, atrelado aos dados da tabela 4 que exibem as constantes elásticas do Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 relativamente correlatos, é possível demonstrar a coexistência das duas fases do material. Essa constatação está presente na síntese do composto, que resulta numa característica de polimorfismo.

Tabela 6 – Energia da rede por íon dos compostos Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 .

Composto	Energia da rede por íon
Ca_2SiO_4	-29,261
CaSiO_3	-33,561

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

6.3.2. Parâmetros estruturais dos óxidos precursores

É crucial para a boa concordância dos cálculos de defeitos reproduzir as propriedades dos óxidos precursores dos materiais de interesse no mesmo campo de força interatômico. Ou seja, todas as interações descritas com os mesmos parâmetros potenciais do potencial de Buckingham, de três corpos bem como do shell-model. Como discutido anteriormente, devido à complexidade estrutural do silicato de cálcio na fase monoclinica, tornou-se viável tolerar um erro relativo percentual das propriedades estruturais de até 6%. Neste caso, as tabelas 7 e 8 expressam os valores calculados para o SiO_2 e o CaO , apresentando boa concordância e validando, assim, o modelo.

Tabela 7 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do SiO_2 .

Parâmetros de Rede	Ref.*	Este trabalho	%
a(Å)	4,179	3,981	- 4,73
b(Å)	4,179	3,981	- 4.73
c(Å)	2,665	2,781	4.36

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

*(BAUR; KHAN, 1971)

Tabela 8 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do CaO.

Parâmetros de Rede	Ref.*	Este trabalho	%
a(Å)	4,810	4,723	- 1,80
b(Å)	4,810	4,723	- 1,80
c(Å)	4,810	4,723	- 1,80

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

*(ABLITT et al., 2020)

6.4 Caracterização de defeitos pontuais

6.4.1. Defeitos intrínsecos

Após validar o conjunto de potenciais interatômicos por meio da comparação dos valores de cada propriedade física do silicato de cálcio com valores consolidados na literatura, realizou-se um estudo acerca dos defeitos pontuais na estrutura. Os defeitos pontuais são do tipo vacância e interstício, além do anti-sítio. Os defeitos do tipo Frenkel são caracterizados por conter uma vacância e um interstício do respectivo íon da reação. Os defeitos do tipo Schottky são caracterizados por conter pares de vacâncias. Já o anti-Schottky possui pares de defeitos intersticiais. Ainda temos o anti-sítio para o material, já que este possui dois cátions em sua estrutura; logo um cátion pode ocupar o sítio do outro.

A tabela 9 exhibe as reações estequiométricas do estado sólido para a formação de defeitos intrínsecos na estrutura do Ca_2SiO_4 . As reações são formuladas com base na notação de Kröger-Vinks (GUTH, 2014) para defeitos pontuais. Os critérios adotados nesta notação incluem o balanceamento de átomos, sítios e carga. Após balanceá-las, pode-se realizar os cálculos da energia de solução. A nível de exemplo,

a Equação 6 mostra como é obtido a energia de solução para a reação V. Nas demais, a energia de solução foi obtida usando o mesmo procedimento.

Equação para o cálculo da energia de solução da reação V:

$$E_{sol} = E_{def}[V_{Ca}''] + E_{def}[V_{O}^{\bullet\bullet}] + E_{rede}[CaO] \quad (6)$$

O defeito CaO Schottky (esquema V) – que inclui a formação de uma vacância de cálcio, uma vacância de oxigênio e um óxido de cálcio indo para a superfície – apresentou a menor energia de solução entre as reações exibidas na Tabela 9. A energia de solução da reação III, a qual inclui uma vacância de oxigênio e um oxigênio ocupando uma posição intersticial, foi bem próxima da anterior (2,066 eV/defeito). Isto indica que também é provável que um íon de oxigênio se desloque do seu sítio de origem para ocupar uma posição intersticial. Testamos diferentes posições intersticiais para isso, a mais provável de ocorrer foi obtida comparando as energias de solução normalizadas por defeito.

Tabela 9 – Reações estequiométricas do estado sólido para o Ca_2SiO_4 na notação de Kröger-Vinks.

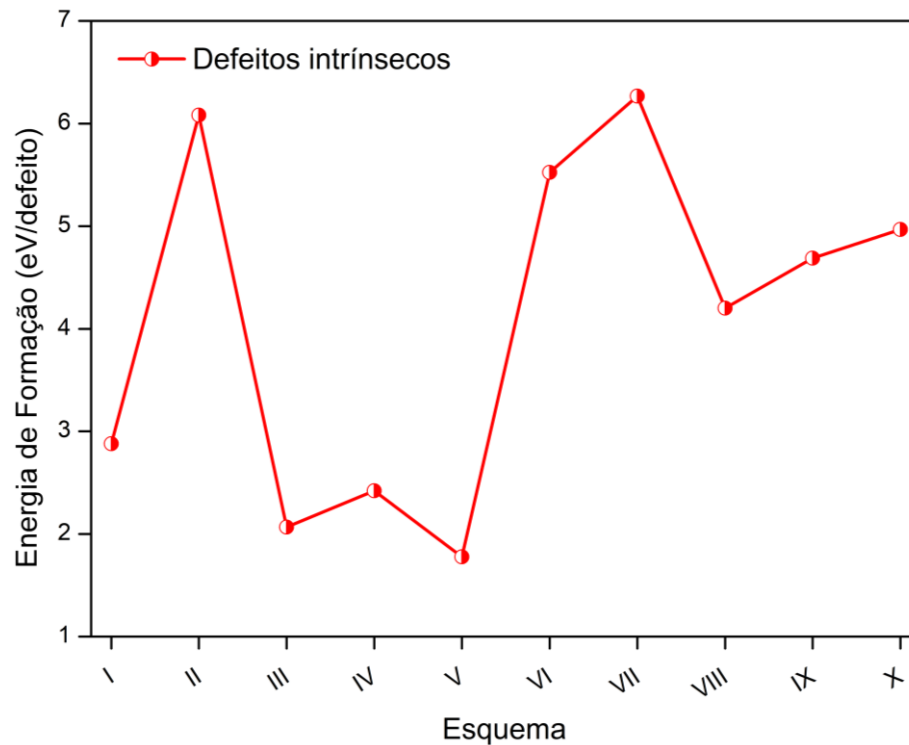
Esquema	Tipo de defeito	Reação
(I)	Ca Frenkel	$\text{Ca}_{\text{Ca}} \rightarrow V_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i^{\bullet\bullet}$
(II)	Si Frenkel	$\text{Si}_{\text{Si}} \rightarrow V_{\text{Si}}'''' + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
(III)	O Frenkel	$\text{O}_\text{O} \rightarrow V_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$
(IV)	Ca_2SiO_4 Schottky	$2\text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{Si}_{\text{Si}} + 4\text{O}_\text{O} \rightarrow 2V_{\text{Ca}}'' + V_{\text{Si}}'''' + 4V_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$
(V)	CaO Schottky	$\text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_\text{O} \rightarrow V_{\text{Ca}}'' + V_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{CaO}$
(VI)	SiO_2 Schottky	$\text{Si}_{\text{Si}} + 2\text{O}_\text{O} \rightarrow V_{\text{Si}}'''' + 2V_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{SiO}_2$
(VII)	Ca_2SiO_4 anti-Schottky	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Ca}_i^{\bullet\bullet} + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4\text{O}_i''$
(VIII)	CaO anti-Schottky	$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_i^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$
(IX)	SiO_2 anti-Schottky	$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2\text{O}_i''$
(X)	Ca_{Si} anti-sítio	$\text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{Si}_{\text{Si}} \rightarrow \text{Ca}_{\text{Si}}'' + \text{Si}_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A figura 7 mostra as energias de solução normalizada por defeito para o Ca_2SiO_4 . É possível observar uma diferença considerável entre os valores de energia do defeito mais provável de ocorrer e o menos provável. Os dois maiores picos (referente ao esquema II e VII) envolvem o silício ocupando uma posição intersticial, sendo pouco provável, conforme as energias de formação indicam.

Para o defeito mais provável do tipo CaO Schottky obtivemos a menor energia de formação, indicando que este é o mais provável de ocorrer intrinsecamente na estrutura do Ca_2SiO_4 . A energia de formação (eV/defeito) para este defeito foi de 1,776 eV/defeito, indicando que os íons Ca^{2+} e O^{2-} deixam seus sítios de origem para formarem uma molécula de CaO na superfície durante a síntese do material.

Figura 7 – Energia de formação de defeitos intrínsecos do Ca_2SiO_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

6.4.2. Defeitos extrínsecos

Para compreender a natureza dos defeitos na estrutura do Ca_2SiO_4 , simulamos a sua estrutura inserindo o dopante Ce^{3+} . A dopagem deste íon lantanídeo necessita que seu composto precursor, Ce_2O_3 , tenha as propriedades reproduzidas no mesmo campo de força interatômico desenvolvido para os demais materiais.

Obtivemos as energias de solução considerando a entrada do Ce^{3+} nos sítios do Ca^{2+} e do Si^{4+} , gerando cargas de +1 e -1, respectivamente. Tais substituições, quando ocorrem, são compensadas por defeitos pontuais e com a formação de óxidos na superfície do material. Todas as possibilidades de defeitos extrínsecos são exibidas na tabela 10 e foram usadas para calcular a energia de solução do arranjo de defeito mais provável de ocorrer na estrutura do silicato de cálcio dopado com Ce^{3+} .

A equação 7 nos fornece a energia de solução da reação XI, a qual inclui a inserção de dois íons Ce^{3+} em dois sítios de Ca^{2+} , com compensação de carga de uma vacância de cálcio, uma vacância de silício, uma vacância de oxigênio e de um

cálcio intersticial. Os cálculos de energia de solução das demais reações da tabela 10 seguem o mesmo modelo da explicitada abaixo.

Energia de solução do esquema XI, em que o $A^{3+} = (Ce^{3+}, Eu^{3+})$ ocupa o sítio do Ca^{2+} e há a compensação de cargas por defeitos pontuais:

$$E_{sol} = 2E_{def}[A_{Ca}^{\bullet}] + E_{def}[V_{Ca}^{\prime\prime}] + E_{def}[V_{Si}^{\prime\prime\prime\prime}] + E_{def}[V_O^{\bullet\bullet}] + E_{def}[Ca_i^{\bullet\bullet}] + E_{rede}[Ca_2SiO_4] - E_{rede}[A_2O_3] \quad (7)$$

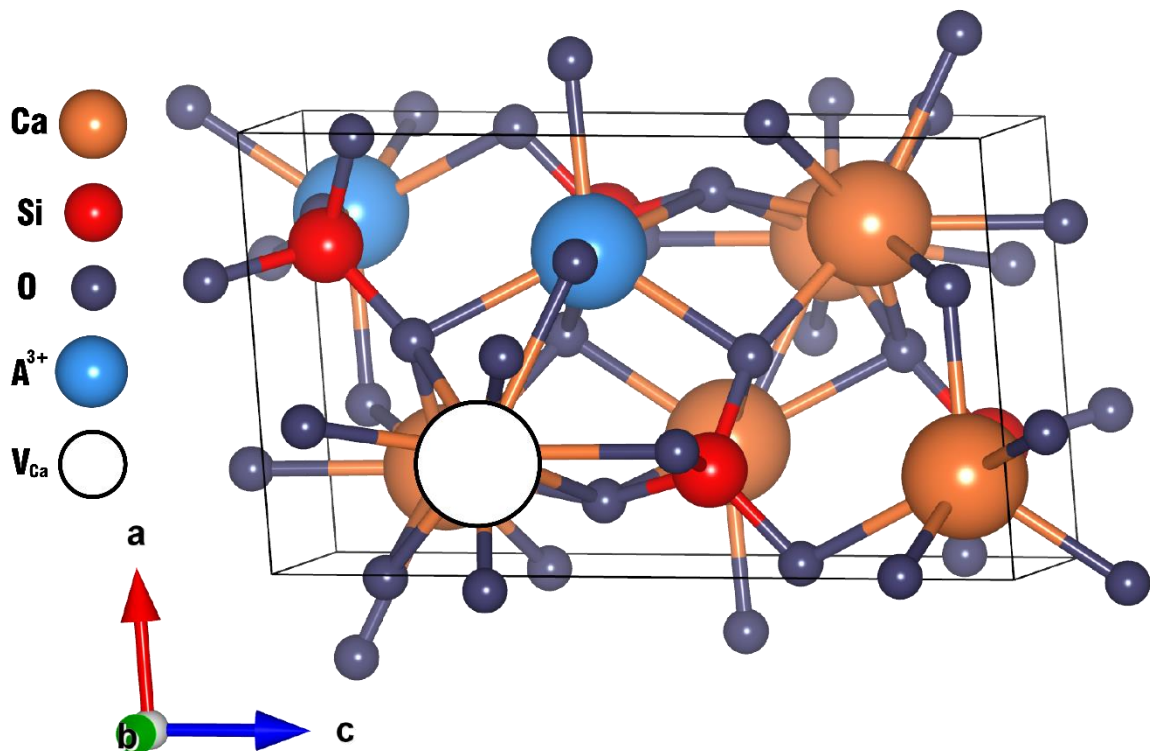
Ao ser dopado com cério é esperado que ocorra desordens atômicas no sistema como forma de acomodar esse íon à estrutura. Entre as possibilidades, deve-se adotar como o mais provável os defeitos que compõem a reação de menor energia de solução normalizado por defeito. No caso do nosso sistema, os cálculos indicam a provável formação de uma vacância de cálcio e 3 óxidos de cálcio na superfície para compensar dois íons de Ce^{3+} ocupando o sítio do Ca^{2+} , conforme esquematizado pela reação XVI e ilustrado pela figura 8.

Tabela 10 – Reações estequiométricas do estado sólido para o Ca_2SiO_4 dopado com A^{3+} , em que $\text{A} = \text{Ce}$ e Eu .

Esquema	A^{3+} dopado no sítio do Ca
XI	$A_2O_3 + 3Ca_{Ca} + Si_{Si} + O_O \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + V_{Ca}'' + V_{Si}'''' + V_O^{\bullet\bullet} + Ca_i^{\bullet\bullet} + Ca_2SiO_4$
XII	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} + Si_{Si} + 2O_O \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + O_i'' + V_{Si}'''' + 2V_O^{\bullet\bullet} + Ca_2SiO_4$
XIII	$A_2O_3 + 3Ca_{Ca} + Si_{Si} + O_O \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + Ca_{Si}'' + V_{Ca}'' + V_O^{\bullet\bullet} + Ca_2SiO_4$
XIV	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + O_i'' + 2CaO$
XV	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} + O_O \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + 2O_i'' + V_O^{\bullet\bullet} + 2CaO$
XVI	$A_2O_3 + 3Ca_{Ca} \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + V_{Ca}'' + 3CaO$
XVII	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} + O_O \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_i'' + 2CaO$
XVIII	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} + O_O \rightarrow 2A_{Ca}^{\bullet} + Ca_i^{\bullet\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_i'' + CaO$
A^{3+} dopado no sítio do Si	
XIX	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} + 2Si_{Si} + O_O \rightarrow 2A_{Si}' + Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2V_{Ca}'' + V_O^{\bullet\bullet} + Ca_2SiO_4$
XX	$A_2O_3 + 2Ca_{Ca} + 2Si_{Si} + O_O \rightarrow 2A_{Si}' + Si_{Ca}^{\bullet\bullet} + V_{Ca}'' + V_O^{\bullet\bullet} + Ca_2SiO_4$
XXI	$2A_2O_3 + 4Si_{Si} \rightarrow 4A_{Si}' + Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3SiO_2$
XXII	$A_2O_3 + 2Si_{Si} + O_O \rightarrow 2A_{Si}' + V_O^{\bullet\bullet} + 2SiO_2$
XXIII	$A_2O_3 + 3Si_{Si} + 3O_O \rightarrow 2A_{Si}' + 3V_O^{\bullet\bullet} + V_{Si}'''' + 3SiO_2$
XXIV	$A_2O_3 + 2Si_{Si} \rightarrow 2A_{Si}' + Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + O_i'' + SiO_2$
XXV	$A_2O_3 + 2Si_{Si} + O_O \rightarrow 2A_{Si}' + V_O^{\bullet\bullet} + Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2O_i'' + SiO_2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 8 – Estrutura do silicato de cálcio dopado com A^{3+} , em que $A = Ce$ e Eu .



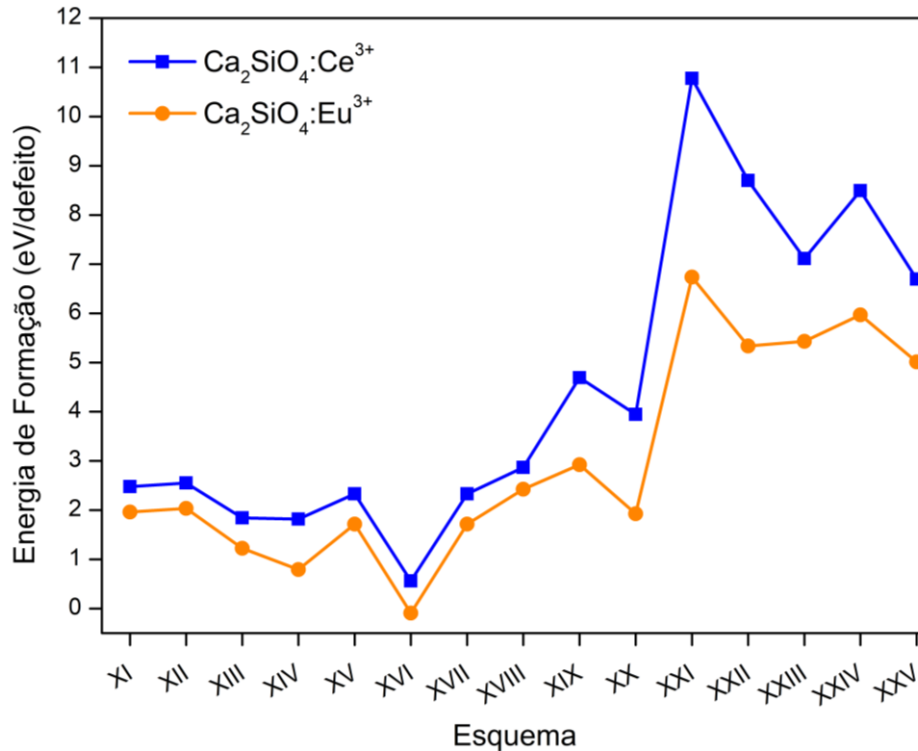
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ademais, procedemos à simulação do Ca_2SiO_4 dopado com Eu^{3+} , revelando um predomínio acentuado do defeito XVI, conforme exibido na tabela 10. Ao realizar a dopagem com cério e, subsequentemente, calcular a energia total de defeito para as imperfeições Eu_{Ca} e Eu_{Si} , antecipava-se essa correlação, dada a proximidade significativa desses valores em relação às energias totais de defeito de Ce_{Ca} e Ce_{Si} . A estreita concordância das energias de rede entre os óxidos Eu_2O_3 e Ce_2O_3 reforça ainda mais essa relação. Desta forma, é válido afirmar que íons lantanídeos trivalentes, como Eu^{3+} e Ce^{3+} , induzem a mesma formação de defeitos pontuais na estrutura do Ca_2SiO_4 , agindo como compensação de carga para as desordens atômicas causadas pela dopagem do íon na estrutura.

A figura 9 apresenta as energias de solução para o Ca_2SiO_4 dopado com Ce^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. É possível observar uma correlação entre as energias para as dopagens com ambos os íons, ou seja, os gráficos exibem uma tendência similar, mas com energias mais baixas para a dopagem com Eu^{3+} . Tal correlação indica os mesmos tipos de defeito como o mais provável – reação XVI. Ao ocupar dois sítios de cálcio, os íons lantanídeos geram uma carga que é compensada por uma vacância de

Ca, com a formação de três óxidos de cálcio. As energias de formação estão próximas de zero, o que indica a alta probabilidade de ocorrer no material.

Figura 9 – Energia de formação de defeitos para o Ca_2SiO_4 dopado com Ce^{3+} e Eu^{3+} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A partir do esquema XIX, nos gráficos, estão representadas as reações que envolvem a ocupação dos lantanídeos no sítio do silício. É notório que a energia de formação se torna elevada nestas configurações, indicando a baixa probabilidade dos íons de silício serem substituídos. Essas constatações têm relação direta com características da estrutura cristalina e propriedades dos átomos envolvidos. Tais como:

- I. Tamanho e carga do íon dopante: a substituição do silício por um íon dopante pode ser menos provável se o tamanho do íon dopante divergir significativamente do íon de silício, pois isso resulta em uma difícil adaptação à estrutura cristalina, aumentando a energia de formação do defeito (ISHII et al., 2023).

- II. Estrutura cristalina do silicato de cálcio: a acomodação de íons dopantes pode ser dificultada pela presença de ligações químicas fortes ou configurações específicas na estrutura do material (ZHAI et al., 2016).
- III. Compatibilidade eletrostática: a substituição pode ser menos provável se a carga do íon dopante não for adequada para manter a neutralidade da estrutura ou se houver uma repulsão eletrostática significativa (CRISTOLOVEANU et al., 2019).

6.5 Defeitos pontuais na estrutura do CaSiO_3

A reprodutibilidade das propriedades físicas realizada pelos potenciais desenvolvidos se estende para o CaSiO_3 . As reações estequiométricas do estado sólido para este composto estão esquematizadas na tabela 11. Nelas, é possível observar uma grande similaridade com as reações do Ca_2SiO_4 . Com exceção dos defeitos CaSiO_3 Schottky e CaSiO_3 anti-Schottky, as demais reações são iguais ao composto do tópico anterior. Essa correlação entre as reações dos defeitos de ambos os materiais permite ampliar ainda mais a discussão de forma comparativa. Entretanto, apesar de esquematizarmos as reações estequiométricas do estado sólido deste composto, somente os cálculos para o Ca_2SiO_4 foram realizados. Essa prioridade se deve pelo fato desta fase ter sido caracterizada, predominantemente, pela técnica de DRX após sua síntese pela técnica sol-gel. Para trabalhos futuros, os cálculos de defeitos intrínsecos do silicato de cálcio sob esta forma serão realizados e, deste modo, a comparação terá maior confiabilidade.

Tabela 11 – Reações para cada tipo de defeito intrínseco gerado a partir do CaSiO_3 e seus precursores, CaO e SiO_2 .

Esquema	Tipo de defeito	Reação de formação do defeito
(I)	Ca Frenkel	$\text{Ca}_{\text{Ca}} \rightarrow V_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i^{\bullet\bullet}$
(II)	Si Frenkel	$\text{Si}_{\text{Si}} \rightarrow V_{\text{Si}}'''' + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
(III)	O Frenkel	$\text{O}_O \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$
(IV)	CaSiO_3 Schottky	$\text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{Si}_{\text{Si}} + 3\text{O}_O \rightarrow V_{\text{Ca}}'' + V_{\text{Si}}'''' + 3V_O^{\bullet\bullet} + \text{CaSiO}_3$
(V)	CaO Schottky	$\text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{O}_O \rightarrow V_{\text{Ca}}'' + V_O^{\bullet\bullet} + \text{CaO}$
(VI)	SiO_2 Schottky	$\text{Si}_{\text{Si}} + 2\text{O}_O \rightarrow V_{\text{Si}}'''' + 2V_O^{\bullet\bullet} + \text{SiO}_2$
(VII)	CaSiO_3 anti-Schottky	$\text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{Ca}_i^{\bullet\bullet} + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3\text{O}_i''$
(VIII)	CaO anti-Schottky	$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_i^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$
(IX)	SiO_2 anti-Schottky	$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2\text{O}_i''$
(X)	Ca_{Si} anti-sítio	$\text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{Si}_{\text{Si}} \rightarrow \text{Ca}_{\text{Si}}'' + \text{Si}_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

7 Conclusão

Neste estudo, procedemos ao ajuste empírico de parâmetros potenciais por meio de modelagem atomística clássica, empregando o código GULP. Detalhadamente, descrevemos as propriedades estruturais, elásticas, mecânicas e dielétricas dos compostos Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 e seus óxidos precursores, alcançando uma concordância notável com os resultados previamente reportados na literatura. Vale destacar que as simulações foram conduzidas de acordo com os exigentes critérios de estabilidade mecânica de Born.

A validação do novo conjunto de potenciais interatômicos propostos foi obtida através da reprodução precisa das propriedades físicas, bem como do atendimento aos critérios mínimos e suficientes de estabilidade elástica. Esta validação robusta estabelece uma base sólida para a confiabilidade do modelo adotado.

Com o conjunto de potenciais validado e a aplicação da estratégia de Mott-Littleton, evidenciamos sua eficácia na identificação do defeito mais provável no material, tanto de forma intrínseca quanto extrínseca. No cenário intrínseco, identificamos o defeito do tipo Schottky de CaO , caracterizado pela presença de vacâncias de cálcio e oxigênio na estrutura cristalina.

Ao dopar o material com íons lantanídeos (Eu e Ce), a análise revelou que o defeito mais provável incorpora uma vacância de cálcio. Esse mecanismo de defeito atua como compensação de carga para os íons Eu^{3+} , os quais ocupam sítios de Ca^{2+} . Esta detalhada compreensão dos defeitos associados à dopagem por íons lantanídeos contribui para a elucidação precisa dos mecanismos de desordens atômicas responsáveis pelos fenômenos luminescentes observados no material. Dessa forma, a aplicação bem-sucedida deste conjunto de potenciais validado, em conjunto com a estratégia de Mott-Littleton, não apenas reforça a confiabilidade do modelo utilizado, mas também proporciona insights valiosos sobre a origem dos fenômenos luminescentes, dando início a avaliação da viabilidade deste material como um potencial conversor indireto de luz UV para luz visível.

8 Sugestões para trabalhos futuros

Do ponto de vista de caracterização de defeitos o trabalho executou um passo importante, no entanto, ainda existem lacunas para dar significado a esta etapa. Para trabalhos futuros, pretendemos aprofundar ainda mais na discussão de como o arranjo de defeitos mais prováveis afetam a estrutura e as propriedades ópticas do silicato de cálcio. Neste sentido, as atividades propostas a serem realizadas são:

- Aplicar a mesma metodologia de caracterização de defeitos pontuais para o CaSiO_3 e correlacionar seu defeito mais provável com o do Ca_2SiO_4 .
- Realizar cálculos de defeitos eletrônicos e buraco para ambos os compostos.
- Calcular os defeitos ligados para comparar com os não ligados apresentados aqui.
- Utilizar a teoria de bandas para compreender os mecanismos de armadilhamento eletrônico característicos das propriedades luminescentes do material.
- Estabelecer uma correlação precisa entre os defeitos predominantes e as propriedades luminescente do material.
- Simular a dopagem e co-dopagem com outros íons lantanídeos para ampla investigação.

Estas são algumas sugestões que deverão preencher as lacunas ainda existentes para elucidar o fenômeno luminescente. No entanto, é somente do ponto de vista da modelagem computacional e simulação atomística clássica. Ainda existe um número substancial de etapas experimentais, de testes em campo, que necessitam serem realizadas para o material ser aplicável como conversor indireto do comprimento de luz UV para luz visível. Portanto, este trabalho buscou elucidar as origens desta potencial aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABLITT, C. et al. Tolerance Factor Control of Uniaxial Negative Thermal Expansion in a Layered Perovskite. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 1, p. 605–610, 14 jan. 2020.

ADAM, F.; BALAKRISHNAN, S.; WONG, P.-L. **RICE HUSK ASH SILICA AS A SUPPORT MATERIAL FOR RUTHENIUM BASED HETEROGENOUS CATALYST** *Journal of Physical Science*. [s.l: s.n.].

BARAN, A. et al. Binding energies of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions in β -Ca₂SiO₄ doped with europium. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2107–2114, out. 2013a.

BARAN, A. et al. Binding energies of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions in β -Ca₂SiO₄ doped with europium. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2107–2114, out. 2013b.

BARVE, R. A. et al. Luminescent properties of CaSiO₃: Ce³⁺: A preliminary study. **Physica B: Condensed Matter**, v. 612, p. 412925, jul. 2021.

BAUR, W. H.; KHAN, A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 2133–2139, 15 nov. 1971.

CHANDRASEKHAR, S. et al. Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 15, p. 3159–3168, 2003.

CHAUMONT, D. Biotechnology of algal biomass production: a review of systems for outdoor mass culture. **Journal of Applied Phycology**, v. 5, n. 6, p. 593–604, dez. 1993.

CHHINA, M. K.; SINGH, K. Dy³⁺ and inherent Ti⁴⁺ activated Ca₂SiO₄ near white light emitting phosphors synthesized from agro-food waste ashes. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9370–9379, 1 maio 2020.

CRISTOLOVEANU, S. *et al.* The concept of electrostatic doping and related devices. **Solid-State Electronics**, v. 155, p. 32–43, maio 2019.

CRUICKSHANK, D. W. J. Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. X.β-Ca₂SiO₄. **Acta Crystallographica**, v. 17, n. 6, p. 685–686, 1 jun. 1964.

DANZIGER, N.; BERNSTEIN, N. Light matters: Effect of light spectra on cannabinoid profile and plant development of medical cannabis (*Cannabis sativa* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 164, p. 113351, jun. 2021.

DICK, B. G.; OVERHAUSER, A. W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. **Physical Review**, v. 112, n. 1, p. 90–103, 1 out. 1958.

EDREES, S. J.; SHUKUR, M. M.; OBEID, M. M. First-principle analysis of the structural, mechanical, optical and electronic properties of wollastonite monoclinic polymorph. **Computational Condensed Matter**, v. 14, p. 20–26, mar. 2018.

FONSECA, D. P. DA *et al.* Structural, mechanical, dielectric and defect properties of Eu-doped BeO ceramics: A computational and experimental approach. **Ceramics International**, v. 49, n. 18, p. 29647–29658, 15 set. 2023.

GUTH, U. Kröger-Vinks Notation of Point Defects. Em: **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2014. p. 1159–1160.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. (EDS.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [s.l.] CRC Press, 2016.

HESSE, K.-F. Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite). **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 168, n. 1–4, p. 93–98, 1 nov. 1984.

HOLLÓSY, F. Effects of ultraviolet radiation on plant cells. **Micron**, v. 33, n. 2, p. 179–197, jan. 2002.

HU, Y. *et al.* Fabrication and characterization of porous CaSiO₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3710–3714, fev. 2019.

ISHII, M. *et al.* Doping of molecular semiconductors through proton-coupled electron transfer. **Nature**, v. 622, n. 7982, p. 285–291, 12 out. 2023.

ISLAM, M. S. *et al.* Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 20, p. 5085–5092, 1 out. 2005.

JOST, K. H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 1696–1700, 1 jun. 1977.

KAMUTZKI, F. *et al.* Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 7, p. 3879–3894, jul. 2021.

KAUR CHHINA, M.; SINGH, K. Samarium doped calcium silicate derived from agro-food wastes and their structural, optical and luminescent properties. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 21588–21598, ago. 2021.

KRISHNAM RAJU, M. *et al.* A novel orange-red Sm³⁺-doped CaSiO₃ nanostructured phosphor derived from agro food waste materials for white light applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 19, p. 26704–26711, out. 2021.

LI, Q.; KUBOTA, C. Effects of supplemental light quality on growth and phytochemicals of baby leaf lettuce. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, n. 1, p. 59–64, nov. 2009a.

LI, Q.; KUBOTA, C. Effects of supplemental light quality on growth and phytochemicals of baby leaf lettuce. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, n. 1, p. 59–64, nov. 2009b.

MCCLELLAND, S. C. *et al.* How much calcium to shell out? Eggshell calcium carbonate content is greater in birds with thinner shells, larger clutches and longer lifespans. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 18, n. 182, 29 set. 2021.

MOHAMMADI, M.; LAHIJANI, P.; MOHAMED, A. R. Refractory dopant-incorporated CaO from waste eggshell as sustainable sorbent for CO₂ capture: Experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 455–464, maio 2014.

MONDAL, K.; SINGH, D. K.; MANAM, J. Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ red emitting phosphor for solid state lighting application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 761, p. 41–51, set. 2018.

MOTT, N. F.; LITTLETON, M. J. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, p. 485, 1938.

NAGABHUSHANA, H. *et al.* Synthesis, characterization and photoluminescence properties of $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 1, p. 64–69, jan. 2011.

NAGHIZADEH, F. *et al.* Rice husk derived bioactive glass-ceramic as a functional bioceramic: Synthesis, characterization and biological testing. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 427, p. 54–61, nov. 2015.

NETTLESHIP, I. *et al.* Phase Transformations in Dicalcium Silicate: I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained beta Phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 9, p. 2400–2406, set. 1992.

OLLE, M.; ALSIŅA, I. Influence of Wavelength of Light on Growth, Yield and Nutritional Quality of Greenhouse Vegetables. **Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences.**, v. 73, n. 1, p. 1–9, 1 mar. 2019.

PINHO, P.; JOKINEN, K.; HALONEN, L. The influence of the LED light spectrum on the growth and nutrient uptake of hydroponically grown lettuce. **Lighting Research & Technology**, v. 49, n. 7, p. 866–881, 4 nov. 2017.

PUNJ, S.; SINGH, K. Blue-green light emitting inherent luminescent glasses synthesized from agro-food wastes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 4, p. 3871–3881, 7 fev. 2019.

RAJAPAKSE, N. C. *et al.* Plant Height Control by Photosensitive Filters: Current Status and Future Prospects. **HortTechnology**, v. 9, n. 4, p. 618–624, jan. 1999.

SAMUOLIENĖ, G. *et al.* LED lighting and seasonality effects antioxidant properties of baby leaf lettuce. **Food Chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1494–1499, out. 2012.

SERGEJEVA, D. *et al.* Evaluation of different lighting sources on the growth and chemical composition of lettuce. **Agronomy Research**, v. 16, n. 3, p. 892–899, 2018.

SHARMA, G.; ARYA, S. K.; SINGH, K. Optical and thermal properties of glasses and glass-ceramics derived from agricultural wastes. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 947–952, jan. 2018.

SOUSA, A.; SOUZA, A.; LIMA, H. Defect clustering in an Eu-doped NaMgF_3 compound and its influence on luminescent properties. **Materials Advances**, v. 2, n. 4, p. 1378–1389, 2021.

VENKATARAVANAPPA, M. *et al.* Photoluminescence properties of Dy^{3+} activated Ca_2SiO_4 nanophosphor for WLED applications. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 107–109, 1 fev. 2018.

WANG, W. *et al.* Large-scale preparation of rice-husk-derived mesoporous $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ as efficient and promising photocatalysts for organic contaminants degradation. **Applied Surface Science**, v. 467–468, p. 1187–1194, fev. 2019.

WECK, P. F.; KIM, E.; BUCK, E. C. On the mechanical stability of uranyl peroxide hydrates: implications for nuclear fuel degradation. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 79090–79097, 2015.

WEN, J. *et al.* Effects of vacancies on valence stabilities of europium ions in $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$: Eu phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 121–127, out. 2016.

WU, Z. *et al.* Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles. **Physical Review B**, v. 76, n. 5, p. 054115, 14 ago. 2007.

YAMNOVA, N. A. *et al.* Crystal structure of larnite $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and specific features of polymorphic transitions in dicalcium orthosilicate. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 2, p. 210–220, 16 mar. 2011a.

YU, B.-R. *et al.* Phase transition and elastic properties of BeO under pressure from first-principles calculations. **Physica B: Condensed Matter**, v. 404, n. 14–15, p. 1940–1946, jul. 2009.

ZHAI, Y. *et al.* Influence of doping alkali metal ions on the structure and luminescent properties of microwave synthesized CaMoO₄:Dy³⁺ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 241–247, dez. 2016.

APÊNDICE

Neste apêndice são apresentadas todas as energias de formação dos defeitos pontuais calculadas para a estrutura do Ca_2SiO_4 . Além disso, contém também as energias dos óxidos precursores, bem como as posições intersticiais dos íons.

Tabela 12 – Energia da rede dos óxidos precursores.

Molécula	Energia de rede (eV)
Ca_2SiO_4	-204,826
CaO	-36,600
SiO_2	-124,893
Ce_2O_3	-128,752
Eu_2O_3	-129,278
CaSiO_3	-167,806

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 13 – Energia total dos defeitos intrínsecos.

Defeito	Energia total do defeito (eV)	Posição (x y z)
$\text{V}_{\text{O}1}$	20,12763	-
V_{Si}	101,21124	-
$\text{V}_{\text{Ca}1}$	20,02447	-
$\text{Ca}1_{\text{i}}$	-14,26829	0.515 0.391 0.141
Si_{i}	-82,96811	0.500 0.500 0.500
$\text{O}1_{\text{i}}$	-13,92876	0.500 0.250 0.250
Si_{Ca}	-71,36146	-
$\text{Ca}1_{\text{Si}}$	81,29852	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 14 – Energia total do dos defeitos do tipo impureza.

Defeito	Energia total do defeito (eV)
C _{Si}	63,50522
Ce _{Ca}	-18,08465
Eu _{Ca}	-19,889
Eu _{Si}	58,197

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).