UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
PRÓ – REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

ERICA SILVA DOS SANTOS ALVES

PREPARAÇÃO DE SILICATOS DE CÁLCIO: AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINA GRANDE
2017

ERICA SILVA DOS SANTOS ALVES

PREPARAÇÃO DE SILICATOS DE CÁLCIO: AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr.ª Mary Cristina Ferreira Alves.

Coorientadora: Dr.ª Márcia Rejane Santos da Silva.

CAMPINA GRANDE
2017

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

A474p Alves, Érica Silva dos Santos.
Preparação de silicatos de cálcio [manuscrito] : avaliação do potencial fotocatalítico / Érica Silva dos Santos Alves. - 2017.
64 p.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves , Departamento de Química - CCT."
"Coorientação: Prof. Dr. Márcia Rejane Santos da Silva, UFPB - Universidade Federal da Paraíba"

1. Silicato de cálcio. 2. Azo corantes. 3. Fotocatálise heterogênea.

21. ed. CDD 661

ERICA SILVA DOS SANTOS ALVES

PREPARAÇÃO DE SILICATOS DE CÁLCIO: AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 19 /12 / 2017 .

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.ª Mary Cristina Ferreira Alves (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Prof. Dr.ª Márcia Rejane Santos da Silva (Coorientadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dra. Danniely de Melo Ribeiro
(PPGQ/UEPB)
(Membro interno)

Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento
Instituto Federal da Paraíba (IFPB)
(Membro externo)

Aos meus pais, filhos, esposo, irmãos e familiares que acreditaram e me incentivaram na realização deste sonho. **DEDICO.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar pela saúde, perseverança e força que me deu para dar continuidade durante toda a caminhada, com muito esforço e dedicação, sendo o meu alicerce. Apesar dos obstáculos sempre esteve ao meu lado, colocando anjos que pudessem me auxiliar na construção de mais essa etapa na minha vida.

Aos meus pais, Firmino e Socorro, que me educaram e me tornaram a pessoa que sou pelo investimento no meu futuro e pela compreensão por minha ausência no dia-a-dia e reuniões familiares.

Ao meu esposo, José Clayton em especial, meu companheiro, amigo, pai, que sempre me incentivou nos meus projetos de vida, me encorajando e servindo-me de apoio a tornar esse sonho que não é só meu concretizado.

Aos meus filhos, Alan Mateus e Eliaquim, que são a fonte de toda minha força para encarar as dificuldades cotidianas, para que mais essa realização se tornasse realidade.

A minha orientadora, Mary Cristina Ferreira Alves, pela compreensão, dedicação, motivação e sabedoria ao me orientar, foi mais do que orientadora, foi amiga, irmã, mãe... Servindo-me de espelho como pessoa humana, e uma profissional exemplar. .

A minha coorientadora, Márcia Rejane Santos da Silva, pelo empenho, partilha de conhecimento e dedicação ao me orientar.

Aos meus amigos de laboratório Cynthia Ribeiro, Iranilma Maciel, Kleber e Fernanda que contribuíram durante o trabalho de bancada e Ariane Suassuna pelo apoio e incentivo nas horas que eu mais precisei (anjos colocados por Deus em meu caminho).

.

A todos os professores do Curso de Mestrado em Química da UEPB, pelas ideias passadas nas aulas, que contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica.

A todos os amigos da PPGQ Adriana, Iranilma, Pedro, Danúbio, Ana Zélia e os demais pela amizade e companheirismo durante toda a jornada.

A CAPES/FAPESQ pelo financiamento de 4 meses de bolsa e às instituições pelas análises: LACOM, do Departamento de Química do CCEN da UFPB e o CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande.

A Banca, composta por Danniely de Melo Ribeiro e Marcelo Rodrigues do Nascimento, por aceitar o convite e pelas excelentes contribuições dadas.

A UEPB, instituição mãe que me deu a oportunidade da minha formação profissional da graduação ao mestrado, sou grata.

Enfim, a todos aqueles que tenham contribuído direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, pois sem a participação de todos sei que não seria possível.

Meus sinceros agradecimentos!

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário”.

Albert Einstein

RESUMO

Os silicatos de cálcio são materiais cerâmicos que têm sido cada vez mais investigado por apresentarem excelentes propriedades como: biocompatibilidade, bioatividade, ótima resistência, permeabilidade. Sendo amplamente utilizados em aplicações tecnológicas, biomédicas entre outras finalidades. Apesar de serem encontrado em grande abundância na natureza, encontra-se associado a outros constituintes, sendo dessa forma, necessária sua produção sem contaminantes. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo a síntese de silicatos de cálcio pelo método dos precursores poliméricos, visando aplicação em fotocatálise heterogênea. A preparação dos silicatos (Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$) foi realizada em três etapas de otimização, em que foi avaliado o tempo de tratamento térmico, concentração da solução de silício, bem como a variação da temperatura durante o processo de cristalização. A decomposição dos pós precursores foi avaliada por analise termogravimétrica (TG/DTG), e após a calcinação o material foi caracterizado por Difração de Raios-X, espectroscopia nas regiões do infravermelho e UV-visível. Podemos observar a partir dos padrões de DRX que o aumento da temperatura de cristalização e o tempo de calcinação, favorece a obtenção de heteroestruturas de silicatos de cálcio nas fases (Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$) com excelente qualidade cristalina, sendo que a amostra tratada a 800°C por 8h tende a formar silicato de cálcio com a fase Ca_2SiO_4(larnita) em majoritariedade em relação a fase $CaSiO_3$(wolastonita), enquanto que a amostra tratada a 900 °C por 8 horas apresentou comportamento inverso, ou seja, a fase $CaSiO_3$ se apresenta em maior quantidade na composição da heteroestrutura. Os espectros de infravermelho das amostras de silicatos tratados em diferentes temperaturas e variados tempos de calcinação apresentaram espectros com perfis e modos vibracionais característicos dos sistemas Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$, corroborando com os resultados de DRX. Adicionalmente, também foi observado um aumento gradativo do tamanho de cristalito em função da elevação da temperatura de tratamento térmico e do tempo de calcinação. Os testes fotocatalíticos foram realizados com o corante Remazol Amarelo Ouro, monitorando as regiões de degradação (238 e 292 nm) e descoloração (412 nm) por espectroscopia na região do UV-Visível. Os resultados apresentados foram bastante promissores com uma média de 78 % de descoloração e 44 e 21 % para degradação dos grupos aromáticos e ligações π-π^* para a amostra $Ca_2SiO_4/CaSiO_3$ com fase majoritária de Ca_2SiO_4 e 82 % de descoloração e 44 e 21 % para degradação dos grupos aromáticos e ligações π-π^* para a amostra $CaSiO_3/Ca_2SiO_4$ com fase majoritária de $CaSiO_3$. Contudo, os resultados primários apresentados para estes materiais indicaram que possuem potenciais para aplicação em processo de fotocatálise heterogênea, sendo necessários estudos posteriores visando à otimização dos resultados obtidos.

Palavras-Chave: Silicato de cálcio, método dos precursores polimérico, fotocatálise heterogênea.

ABSTRACT

Calcium silicates are ceramic materials that have been increasingly investigated for having excellent properties such as: biocompatibility, bioactivity, optimum strength, permeability. Being widely used in technological applications, biomedical among other purposes. Despite being found in great abundance in nature, it is associated with other constituents, and therefore, its production without contaminants is necessary. In this context, the present work had the objective of the synthesis of calcium silicates by the method of the polymeric precursors, aiming application in heterogeneous photocatalysis. The preparation of the silicates (Ca_2SiO_4 and $CaSiO_3$) was carried out in three optimization stages, in which the thermal treatment time, concentration of the silicon solution, as well as the temperature variation during the crystallization process were evaluated. The decomposition of precursor powders was evaluated by thermogravimetric analysis (TG / DTG), and after calcination the material was characterized by X-ray diffraction, infrared and UV-visible spectroscopy. We can observe from the XRD patterns that the increase of the crystallization temperature and the calcination time, favors the obtaining of calcium silicate heterostructures in the phases (Ca_2SiO_4 and $CaSiO_3$) with excellent crystalline quality, with the sample treated at 800 ° C for 8h tends to form calcium silicate with the Ca_2SiO_4 phase (larnite) in the majority in relation to the $CaSiO_3$ phase (wolastonite), while the sample treated at 900 ° C for 8 hours showed an inverse behavior, that is, the $CaSiO_3$ phase the composition of the heterostructure. The infrared spectra of the silicate samples treated at different temperatures and varying calcination times presented spectra with profiles and vibrational modes characteristic of the Ca_2SiO_4 and $CaSiO_3$ systems, corroborating with the results of XRD. Additionally, a gradual increase in crystallite size was observed as a function of the elevation of the heat treatment temperature and the calcination time. The photocatalytic tests were performed with Remazol Amarelo Ouro dye, monitoring the regions of degradation (238 and 292 nm) and discoloration (412 nm) by spectroscopy in the UV-Visible region. The results presented were very promising with a mean of 78% discoloration and 44 and 21% for degradation of the aromatic groups and π-π * bonds for the sample Ca_2SiO_4 / $CaSiO_3$ with Ca_2SiO_4 major phase and 82% discoloration and 44 and 21 % for degradation of the aromatic groups and π-π * bonds for the $CaSiO_3$ / Ca_2SiO_4 sample with the $CaSiO_3$ major phase. However, the primary results presented for these materials indicated that they have potentials for application in a heterogeneous photocatalysis process, and further studies are needed to optimize the obtained results.

Keywords: Calcium Silicate, Polymeric Precursor Method, heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os elementos mais comuns e as suas percentagens de ocorrência na crosta terrestre..... 17

Figura 2 – Representação do Sistema da Larnita: (a) célula unitária da β-Ca2SiO4 e (b) coordenação dos dois sítios dos Ca1 e Ca2. 21

Figura 3 – Representação estrutural das disposições atômicos dos polimorfos dos silicatos dicálcicos..... 22

Figura 4 – Estrutura cristalina da wolastonita..... 23

Figura 5 – Estrutura química do corante RNL de ouro amarelo Remazol..... 25

Figura 6 – Representação dos estados eletrônicos para os metais, semicondutores e isolantes..... 27

Figura 7 – Mecanismo simplificado da fotocatálise heterogênea..... 28

Figura 8 – Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos..... 33

Figura 9 – Fluxograma da síntese do citrato de silício..... 36

Figura 10– Fluxograma da síntese do citrato de cálcio..... 36

Figura 11– Fluxograma da síntese dos silicatos de cálcio pelo método dos precursores poliméricos..... 37

Figura 12– Imagem do Fotoreator..... 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de coordenação e sítio de ocupação de íons comuns em silicatos..... 18
Tabela 2 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4..... 19
Tabela 3 – Alguns métodos de sínteses de silicatos de cálcio encontrado na literatura..... 30
Tabela 4 – Reagentes utilizados da síntese dos silicatos..... 35
Tabela 5 – Estudo das condições de tratamento durante as sínteses..... 38
Tabela 6 – FWHM e tamanho de cristalito dos silicatos de cálcio..... 48
Tabela 7 – Valores de energia do gap, para o Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$, em função da temperatura e tempo de calcinação..... 53

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Análise termogravimétrica da amostra tratada a 300 °C/ 4 horas..... 43

Gráfico 2 – Padrões de DRX das amostras 800 °C / 4 horas concentrações diferentes..... 44

Gráfico 3 – Padrões de DRX das amostras 850 e 900 °C / 2 horas..... 45

Gráfico 4 – Padrões de DRX das amostras tratadas a 800 °C em diferentes tempos de calcinação..... 46

Gráfico 5 – Padrões do DRX das amostras tratadas a 900 °C em diferentes tempos de calcinação..... 47

Gráfico 6 – Padrões do DRX das amostras tratadas a 900 e 1000 °C / 8 hrs de calcinação..... 47

Gráfico 7 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras G, H e I tratadas a 800 °C em diferentes tempos de calcinação..... 49

Gráfico 8 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras J, L e M tratadas a 900 °C em diferentes tempos de calcinação..... 50

Gráfico 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho do Ca_2SiO_4(fase larnita) e $CaSiO_3$ (fase wolastonita) tratadas à 800 °C e 900 °C por 8 horas, respectivamente..... 51

Gráfico 10– Espectros de absorção Uv-Visível das amostras G, H e I tratadas a 800 °C em diferentes tempos de calcinação..... 52

Gráfico 11– Espectros de absorção Uv-Visível das amostras J, L e M tratadas a 900 °C em diferentes tempos de calcinação..... 53

Gráfico 12– (a) Espectro de absorção molecular da fotólise contendo corante RNL em função do tempo e (b) Influência em porcentagem da fotólise do RNL..... 54

Gráfico 13– (a) Espectro de absorção molecular da fotodegradação no RNL em função do tempo reacional para a amostra I (Ca_2SiO_4) tratada a 800 °C / 8 horas e (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL na presença do Ca_2SiO_4..... 55

Gráfico 14– Espectro de absorção molecular da fotodegradação do RNL em função do tempo reacional para a amostra M ($CaSiO_3$) tratada a 900 °C / 8 horas e (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL na presença do $CaSiO_3$..... 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difratometria de Raios -X
eV	Elétron-volt
e^-	Elétron
h^+	Buraco ou lacuna
IV	Espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho
JCPDS	Comissão mista sobre normas em difração de pós, Joint Committe e on Powder Diffraction Standards
LED	Diodo Emissor de Luz
LSR	Laboratório de Solidificação Rápida
NPE-LACOM	Núcleo de Pesquisa e Extensão de combustíveis e de materiais
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RNL	Remazol amarelo ouro
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	Análise Termogravimétrica
UV-C	Radiação ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês Ultraviolet Cancer
UV-VIS	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **14**
2 OBJETIVOS **16**
2.1 GERAL 16
3 REVISÃO DE LITERATURA **17**
3.1 SILICATOS 17
3.2 ESTRUTURAS DOS SILICATOS DE CÁLCIO 20
3.2.1 Ortosilicato de dicálcio (Ca_2SiO_4) **20**
3.2.2 Metassilicato de Cálcio ($CaSiO_3$) **23**
3.3 AZO CORANTES 25
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA 26
3.4 MÉTODOS DE SÍNTESES DE SILICATOS DE CÁLCIO 30
3.4.1 Síntese por reação no estado sólido **30**
3.4.2 Método Hidrotermal **31**
3.4.3 Combustão **31**
3.4.4 Sol gel **32**
3.4.5 Método dos Precursores Poliméricos **33**
4 METODOLOGIA **35**
4.1 PREPARO DOS SILICATOS DE CÁLCIO 35
4.1.2 Síntese dos silicatos de cálcio $CaSiO_3$ e Ca_2SiO_4: Rota de Síntese **35**
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SILICATOS 39
4.3.1 Análise térmica (TG) **39**
4.3.2 Difração de Raios X **40**
4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho **40**
4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível **40**
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO **43**
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) 43
5.2 DIFRAÇÃO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X 44
5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 48
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL 51
5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS. 54
6 CONCLUSÕES **57**
REFERÊNCIAS **58**

1 INTRODUÇÃO

Atualmente é imprescindível a busca por materiais que sejam ecologicamente corretos, a fim de minimizar os impactos que possam ser prejudiciais ao meio ambiente. Dessa forma, a comunidade científica se esforça cada vez mais, no sentido de oferecer materiais melhores e que possam ser utilizados em diversos setores industriais que diminuam danos ambientais.

Nesse sentido, os silicatos de cálcio têm se destacados por apresentarem propriedades que favorecem seu uso tanto nos setores tecnológicos como biomédicos. Especialmente, os minerais de silicatos de cadeia como a wolastonita ($CaSiO_3$) (MEISZTERICS; SINKÓ, 2008).

Apesar disso, a importância desse material não está limitada apenas a esses setores, pois são extremamente utilizados nas indústrias de azulejos, em materiais dentários, biomateriais, concreto, porcelana, cerâmicas isolantes de calor e cimento, devido a suas propriedades de biocompatibilidade, características de fluxo, baixo encolhimento, ótima resistência, permeabilidade, não contêm constituintes voláteis, entre outras que justificam sua relevância (AL-NOAMAN; RAWLINSON; HILL, 2013; KALLA et. al., 2013; KE et al., 2014; FELIPE-SESÉ; ELICHE-QUESADA; CORPAS-IGLESIAS, 2011; GONÇALVES et al, 2011; TURKMEN; KUCUK; AKPINAR, 2015).

Os diodos emissores de luz brancos (LED) $CaSiO_3$ e Ca_2SiO_4 dopados com terras raras estão nos últimos anos, sendo utilizados como um potencial substituto para fontes de luz convencionais, devido ao seu baixo consumo elétrico, alto brilho, vida longa e caracteres amigável ao ambiente (CUI et al., 2012; QUANMAO et al., 2008).

Os ortosilicatos de dicálcio (Ca_2SiO_4) juntamente com os aluminatos são os principais constituintes do cimento, e sua excelente bioatividade também é potencial candidato de novos biomateriais para o reparo de tecidos duros (CHRYSAFI; PERRAKI; KAKALI, 2007), tais características são atribuídas em função das estruturas peculiares desses materiais.

As estruturas desses silicatos são encontradas em poliformismo, a wolastonita ($CaSiO_3$) existe em três fases minerais primárias; β-wolastonita fase existente a baixas temperaturas, e a α-wolastonita e pseudowolastonita em altas temperaturas (FARAH et al., 2017) . Enquanto que, a Larnita (Ca_2SiO_4), por sua vez, apresenta uma sequência de cinco polimorfos sendo as fases α, αH, αL, β e γ, que variam dependendo da temperatura de obtenção (SHAHSAVARI; CHEN; TAO, 2016). Os silicatos de cálcio são compostos em

abudância na crosta terrestre, no entanto, são encontrados contaminados com outros minerais, ocasionando a necessidade de sintetizá-lo sem impurezas (ZHU; SOHN, 2016).

Os silicatos de cálcio foram sintetizados por alguns métodos, porém, os mesmos apresentam algumas desvantagens, que acarretam em produtos com baixa homogeneidade química, baixa qualidade cristalina, requer utilização de condições especiais para as sínteses, equipamentos caros, utilização de altas pressões e temperaturas, gerando encarecimento das metodologias utilizadas (ALVES, 2007; GONÇALVES et al., 2006). Dessa forma é imprescindível a utilização de uma metodologia de síntese simplificada, que seja economicamente viável, e que ofereça a obtenção de materiais nanométricos, com homogeneidade química, elevado controle estequiométrico entre outras vantagens (NUNES et al., 2012).

Nesse sentido, o presente trabalho teve por finalidade as sínteses e caracterização de silicatos de cálcio, tais como: $CaSiO_3$ e Ca_2SiO_4, pelo método dos precursores poliméricos, a fim de obter nanoestruturas, visando a aplicação desses materiais em processos de fotodegradação de corantes do tipo Remazol amarelo ouro.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar silicatos de cálcio pelo método dos precursores poliméricos, visando avaliar a influência da temperatura e tempo de tratamento térmico, na organização estrutural dos silicatos de cálcio e nas propriedades fotocatalíticas dos materiais obtidos.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na obtenção dos silicatos de cálcio, utilizando a Difração de Raios-X e Análise Termogravimétrica (TG);

- Estudar o efeito do tempo de calcinação na organização estrutural e na qualidade cristalina dos materiais obtidos, por difração de raios-X, espectroscopias, infravermelho, UV-visível;

- Estudar o efeito dos silicatos de cálcio, nas fases Ca_2SiO_4 (larnita) e $CaSiO_3$ (wolastonita), ou seja, das heteroestruturas no processo de fotocatálise heterogênea na degradação do corante Remazol amarelo ouro (RNL).

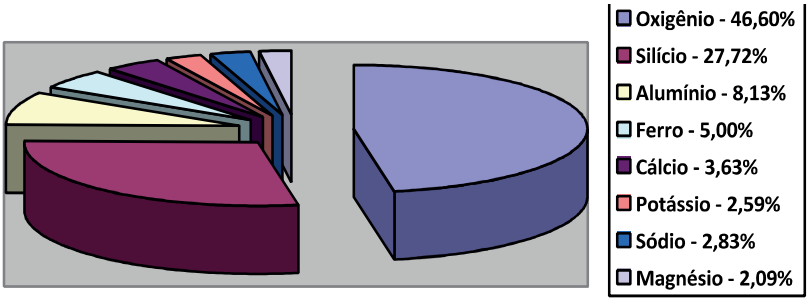
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 SILICATOS

O silício é um elemento químico do grupo 14 (família do carbono) na tabela periódica. É um elemento não "metálico", um sólido de cor acinzentado escuro com um brilho metálico (LEE, 1999). É o segundo elemento químico mais abundante da crosta terrestre (27,7 %), perdendo apenas para o oxigênio que representa aproximadamente 46,60 % (HENSTOCK et al., 2015). A Figura 1 ilustra os principais elementos constituintes da crosta terrestre.

A ocorrência do silício na natureza se dá associada ao oxigênio, sendo então denominados de silicatos. É encontrado sob a forma de sílica (SiO_2), ou ainda aluminossilicatos e associados a outros elementos, assim os silicatos e quartzos representam cerca de 90 % da crosta terrestre. Dessa forma, os silicatos são considerados os principais constituintes das rochas, areias e seus produtos de decomposição (SCHLEIER et al., 2014).

Figura 1 - Os elementos mais comuns e as suas percentagens de ocorrência na crosta terrestre.



Fonte: Adaptado de KLEIN, (2012).

As características estruturais dos silicatos explicam a sua utilização nas mais variadas aplicações, isso demonstra sua importância desde a antiguidade até os dias atuais. Nesse sentido, o silício de alta pureza e dopado com outros elementos, como exemplo: o boro, fósforo e arsênio é extremamente indispensável na indústria eletrônica, como semicondutor, a fim de formar materiais na construção de chips de computadores, transistores, diodos de silício, entre outros de circuitos eletrônicos. Na indústria metalúrgica também é bastante utilizado na produção de materiais refratários, fabricação de tijolos, e de diferentes concretos, misturado ao cimento, ligas de aços, latões e bronzes (PEIXOTO, 2001).

Não podemos deixar de destacar o uso do silício com aplicações em biomateriais, com um papel essencial no desenvolvimento, reparação e manutenção de vários tecidos. Além

disso, são utilizados como biossensores, liberação sustentada de medicamentos e regeneração óssea (HENSTOCK et al., 2015).

Os silicatos possuem estruturas com a unidade fundamental $(SiO_4)^{4-}$ em que os quatro íons de O^{2-} encontram-se alocados nos vértices de tetraedros regulares e coordenados pelo cátion de Si^{4+}. A ligação Si-O apresenta 50 % caráter iônico e 50 % caráter covalente pelo conceito de eletronegatividade de Pauling, o que explica a atração de íons com cargas opostas associadas ao compartilhamento de elétrons e interpenetração da nuvem eletrônica. A preferência do Si-O por sítios tetraédricos é a razão entre o raio do silício e o oxigênio ser igual a 0,286 que corresponde ao valor limitante para esta coordenação (KLEIN; HURLBUT JR, 1999; GRAVINA, 2009).

Em relação ao modelo iônico, confirma-se que os íons de oxigênios se empacotem com os íons Si^{+4}, onde preenchem os sítios tetraédricos e os outros cátions por sua vez preenchem tanto os tetraédricos quanto os sítios octaédricos, dependendo do tamanho do cátion, onde ocorra o menor grau de distorção do arranjo de empacotamento denso dos íons oxigênio. Caso ocorra a presença de cátions com dimensões maiores que os interstícios tetraédricos e octaédricos para ocupar tais sítios de empacotamento denso dos íons oxigênio, ocorre desvios nos valores de volume específico em relação ao volume calculado. Isso ocorre pelo fato da ligação Si-O obter um significante caráter covalente ao invés de ser puramente iônico (SOARES, 2010). A tabela 1 dispõe uma previsão da coordenação de alguns íons com o oxigênio e sítios de ocupação que determina o empacotamento dos materiais.

Tabela 1- Número de coordenação e sítio de ocupação de íons comuns em silicatos

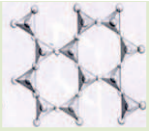
Íons	Número de coordenação com o oxigênio	Sítio de ocupação
K^+	8 ou 12	---
Na^+ e Ca^{2+}	8 ou 6	Cúbico ou Octaédrico
Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}	6	Octaédrico
Fe^{3+}, Al^{3+}	6	Octaédrico
Ti^{4+}	6	Octaédrico
Si^{4+}, Al^{3+}	4	Tetraédrico

Fonte: Adaptado de GRAVINA, (2009).

Levando em conta a grande variedade de silicatos, percebe-se que é a classe de mineral junto aos óxidos que são dominantes na crosta terrestre. É a maior classe de compostos químicos conhecidos independentes de sua composição, onde as condições físicas

e químicas de formação resultam nas suas propriedades. Os silicatos são classificados em seis classes de acordo com o grau de polimerização de suas unidades tetraédricas [SiO_4], e consequentemente na diferença da configuração estrutural, que pode apresentar tetraedros independentes ou arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (FONSECA, 2003). Essas variações na composição química e consequentemente mudanças estruturais, resultam da substituição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos que é aceitável pela regra da eletrovalência de Pauling (FERNANDES, 2006). A classificação é demonstrada de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos $(SiO_4)^{-4}$.

Classe	Arranjos dos tetraedros $(SiO_4)^{-4}$	Estrutura
Nesossilicatos	Isolados	
Sorossilicatos	Duplos	
Ciclossilicatos	Anéis	
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas	
Filossilicatos	Folhas	
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais	

Fonte: Adaptado de FONSECA, (2003).

É importante ressaltar que o empacotamento desses minerais é geralmente denso, isso implica num material com densidade e dureza relativamente elevada. A dureza de um determinado mineral é a medida de sua resistência mecânica quando riscado por outro

mineral. Isso sugere que quanto maior a força de interligação entre os elementos constituintes do mineral, maior será sua dureza (GRAVINA, 2009).

No enfoque do que foi discutido, observa-se que a estrutura cristalina de um composto sólido é de primordial importância na cristalografia. Pois a mesma afetam diretamente propriedades magnéticas, físicas ou ópticas do material. Dessa forma, para prever e entender as propriedades do material é essencial conhecer a sua estrutura cristalina (VASALA; KARPPINEN, 2015).

Por fim, compreendendo que as propriedades químicas e físicas estão diretamente associadas às estruturas dos materiais, abordaremos a seguir os materiais de interesse desse trabalho, os quais são os silicatos de cálcio na forma de Larnita Ca_2SiO_4 e Wolastonita $CaSiO_3$.

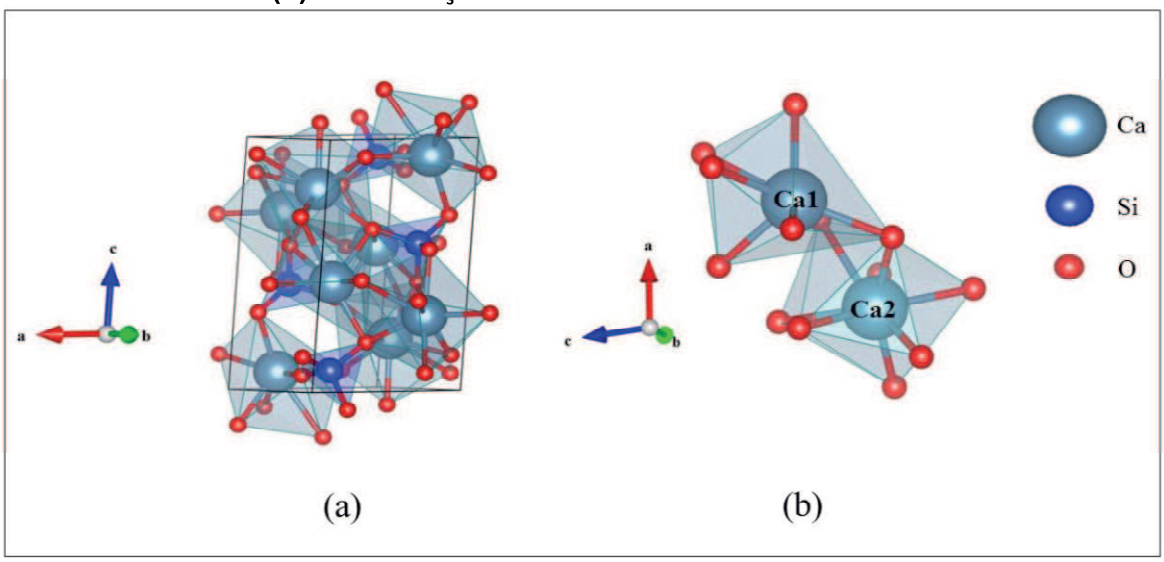
3.2 ESTRUTURAS DOS SILICATOS DE CÁLCIO

3.2.1 Ortosilicato de dicálcio (Ca_2SiO_4)

β-Ca_2SiO_4 são ortosilicatos de dicálcio, conhecidos na mineralogia como mineral Larnita, são composto por tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ coordenados a íons de Ca^{2+} (SHAHSAVARI; CHEN; TAO, 2016).

A estrutura do silicato de dicálcio está representada de acordo com a classificação dos silicatos como, nesossilicatos, em que os tetraedros de (SiO_4) são isolados, ou seja, os íons de O^{2-} não são compartilhados pelos tetraedros entre si (FONSECA, 2003). Nessa estrutura, os cátions de cálcio podem está coordenados por sete Ca1 ou oito Ca2 ânions de oxigênios (WEN et al., 2016) como mostra a Figura 2.

Figura 2– Representação do sistema da larnita: (a) célula unitária da β-Ca_2SiO_4 e (b) coordenação dos dois sítios dos Ca1 e Ca2.

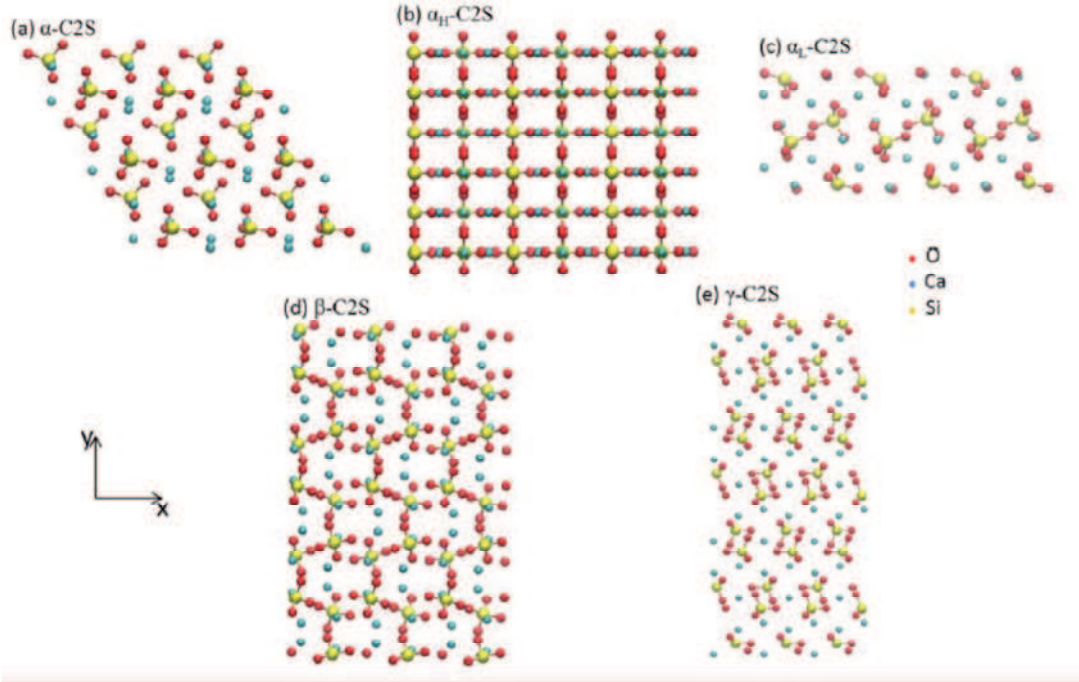


Fonte: WEN et al., (2016).

Os ortosilicatos de Dicálcio (larnita) apresenta uma sequência de cinco polimorfos que são reversíveis, decorrente de altas a baixas temperaturas e são denominados de α, αH, αL, β e γ, podendo se transformar de um para outro através de mudança da simetria de cristal, desordem dos grupos de $(SiO_4)^{4-}$ e mudanças sutis na posição dos íons Ca^{2+}. Em decorrência dessas mudanças, os polimorfos α e β têm estrutura cristalina monoclínica, enquanto que os polimorfos αH, αL e γ apresentam estrutura cristalina ortorrômbica (SHAHSAVARI; CHEN; TAO, 2016).

De modo geral, a série de polimorfos supracitados está relacionada em ordem decrescente em relação à temperatura de estabilidade de fases, sendo as fases α, αH e αL obtidas a altas temperaturas e as fases β e γ obtidas a baixas temperaturas (YAMNOVA et al., 2011; GOBECHIYA et al., 2008). No entanto, é importante salientar que podem ocorrer possíveis variações de temperaturas em virtude dos métodos de sínteses empregados para obtenção desses materiais. A Figura 3 mostra uma representação estrutural dos polimorfos dos silicatos de dicalcio.

Figura 3 - Representação estrutural das disposições atômicos dos polimorfos dos silicatos dicálcicos



Fonte: SHAHSAVARI; CHEN; TAO, (2016).

Geralmente, os silicatos de cálcio atraem atenção, devido a sua utilização, sendo extensivamente usados nos campos: fabricação do cimento, cerâmica e materiais bioativos e biológicos. Podemos enfatizar a importância da Ca_2SiO_4 na fabricação de cimento, pois é o principal componente na composição dos materiais de construção (GOBECHIYA et al., 2008).

Levando em conta a estrutura peculiar dos minerais de silício podemos associar a sua utilização para uma ampla gama de aplicações. Sendo assim, os silicatos de alcalinos terrosos dopados com terras raras são matérias luminescentes bastante promissores, pois apresentam uma excelente estabilidade química e térmica (PALAN et al., 2016). Dessa forma, são usados para aplicações em lâmpadas de LED brancas (QUANMAO et al., 2008).

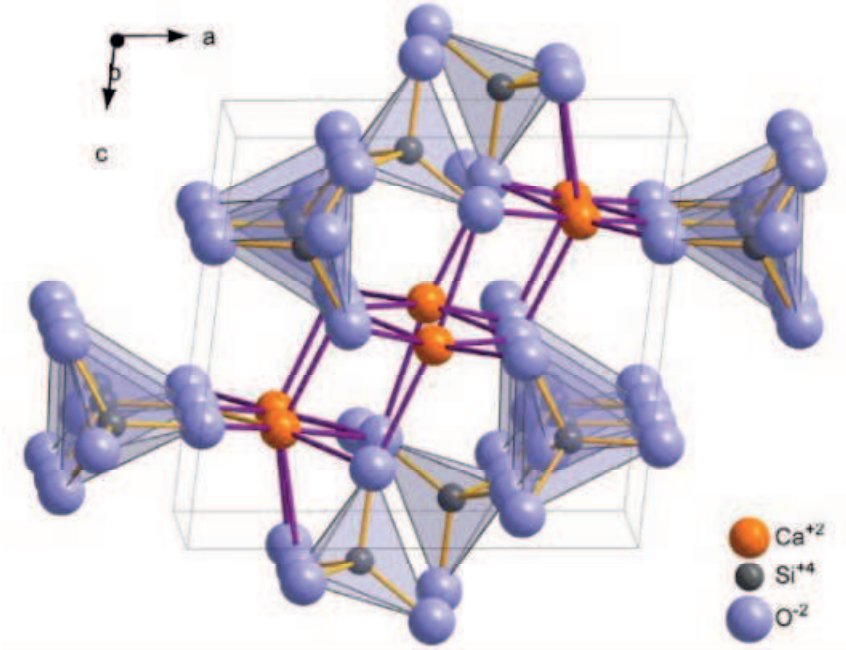
Os diodos emissores de luz brancas (W-LEDs) como exemplo do β-Ca_2SiO_4 dopado com európio encontraram atualmente aplicações como substitutos das fontes de luz convencionais, como lâmpadas incandescentes e fluorescentes, pois demonstram um baixo impacto ambiental, maior eficiência luminosa, menor consumo de energia e vida útil longa (BARAN et al., 2013; QUANMAO et al., 2008).

3.2.2 Metassilicato de Cálcio ($CaSiO_3$)

A wolastonita (metassilicato de cálcio) é um mineral natural, tem essa denominação devido a um mineralogista e químico inglês chamado Wollaston. É um metassilicato de cálcio que contém a fórmula química $CaSiO_3$. Esse material apresenta a coloração branca, porém pode ser encontrado nas cores cinza, marrom ou vermelho, dependendo das impurezas em sua composição. Apesar de ser quimicamente inerte, também pode ser decomposto com ácido clorídrico concentrado. Sua síntese se evidenciou em meados dos anos 70, pelo fato da wolastonita natural geralmente ocorrer apenas em pequenas quantidades, e muitas vezes contaminados por outros minerais, como também pelo crescimento dos processos tecnológicos visando à economia de energia (ZHU; SOHN, 2016; FERNANDES, 2006).

Existem três tipos de estruturas cristalinas diferentes para o mineral wolastonita (BEDELEAN et al., 2000. A 1A-wolastonita (α-$CaSiO_3$) apresenta estrutura triclínica, forma cristais prismáticos acirculares em decorrência das transformações a baixa temperatura. A 2M-Parawolastonita (β-$CaSiO_3$) apresenta uma estrutura monoclínica, comporta-se como prisma em temperaturas baixas, mesmo assim dificilmente são encontrados na natureza. E por fim, a 7M-Psedowolastonita ($CaSiO_3$) com estrutura triclínica, apresenta transformações a altas temperaturas em psedo-ortorrômbicas e compõem-se de estruturas denotadas por prismas curtos ou fibras (FERNANDES, 2006). A Figura 4 representa a estrutura da 1A-wolastonita.

Figura 4 – Estrutura Cristalina da wolastonita



Fonte: ALBUQUERQUE, (2014).

A wolastonita de acordo com a classificação dos silicatos faz parte da classe dos inossilicatos e pertencem ao grupo piroxênios. É constituído em cadeias simples de tetraedros de (SiO_4) distorcidos e camadas de octaedros CaO_6 que dividem as arestras entre si, ou seja, os oxigênios são divididos por dois tetraedros. Enquanto que, a wolastonita 7M pertence ao grupo dos ciclossilicatos (GEORGE; HAMMACK, 1993; KLEIN; DUTROW, 2012).

Nesse contexto, a estrutura interfere na combinação de propriedades do material, tais como: resistência à temperatura, resistência ao arrastamento, inatividade química, estabilidade térmica, baixa temperatura de expansão e baixa condutividade térmica que remete na utilização em várias aplicações (SREEKANTH CHAKRADHAR et al., 2006). Dessa forma, o uso de matérias como os silicatos de cálcio, principalmente, a wollastonita, estão sendo cada vez mais explorado pelo corpo científico e tecnológico.

A literatura relata que a wolastonita pode atuar como material de fósforo de lâmpada de gama amarela. Podendo ainda ser utilizado na produção de radio cerâmica especial, componentes sanitários, materiais de porcelana, forros de tijolos, esmaltes (SREEKANTH CHAKRADHAR et al., 2006). Além disso, as cerâmicas de wolastonita têm demonstrado grande importância nas aplicações como biomateriais na indústria médica (administração de fármaco), pois apresenta boa bioatividade, biocompatibilidade e propriedades antibacterianas, para servir no uso de ossos artificiais e raízes dentárias (DING; SHIE; WANG, 2009; GUO et al., 2013; KALAIVANI et al., 2014; LU et al., 2012).

Os silicatos reabsorvíveis também são bem promissores para cuidados de saúde comerciais mais amplos, desta forma são incluídos como partículas de vidro bioativas em pastas de dente destinadas a combater a sensibilidade dentária e a perda de esmalte (JONES, 2013).

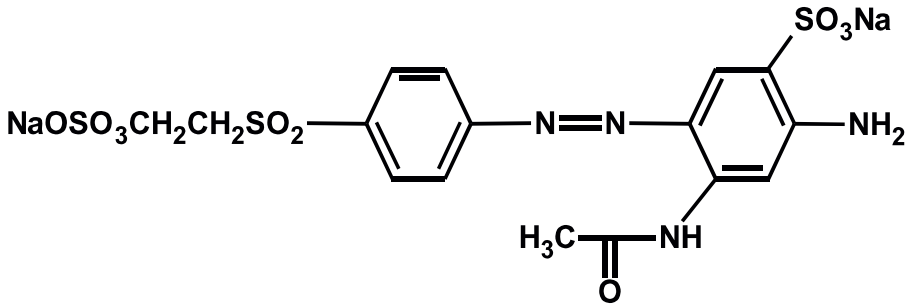
Atualmente, ainda encontra-se escassez nos dados relacionados à wolastonita e larnitas e suas tecnologias de produção, levando em conta a sua importância prática, e ampla utilização. Sendo assim, a relevância desses materiais tanto na aplicação quanto na abundância, despertamos o interesse para ampliar os estudos sobre sínteses e caracterizações dos mesmos. Nesse contexto, devido às inúmeras propriedades e aplicações destes materiais supracitadas, esse trabalho teve por objetivo preparar silicatos de cálcio visando aplicar em processos fotocatalíticos para a degradação de corantes têxteis do tipo azo, tendo em vista, suas características peculiares e importância para o setor têxtil.

3.3 AZO CORANTES

Levando em conta a ampliação do setor têxtil em decorrência do crescimento populacional que, por sua vez, gera o aumento desenfreado na utilização de bens de consumo como vestuário entre outros artigos que necessitam de tingimentos. Acarretam a grande demanda na aplicação de corantes sintéticos (azo corantes), que além de utilizar um grande volume de água, também produz uma enorme quantidade de efluentes que impactam diretamente o meio ambiente.

A classificação dos corantes pode se dá em função da sua estrutura química (antraquinona, azo e nitro) que se baseia na divisão da estrutura em dois grupos: cromóforo grupo de átomos responsáveis pela cor; e auxocromos grupos que funcionam como doadores ou aceptores de elétrons, que também provocam ou intensificam a cor dos cromóforos, ou seja, são responsáveis pela fixação do corante à fibra. Os cromóforos mais frequentes são os grupos –C=C–, –C=N–, –C=O–, –N=N–, $–NO_2$ e –NO. Já os auxocromos mais importantes são os grupos $–NH_2$, $–NR_2$, –NHR, –COOH, $–SO_3H$, –OH e $–OCH_3$ (LEAL, 2011).

Figura 5 - Estrutura química do corante RNL de ouro amarelo Remazol



Fonte: Adaptado de ALVARENGA et al., (2015).

Os Azos corantes sintéticos são os mais utilizados na indústria têxtil que se caracterizam pela presença do grupo –N=N– ligado a sistemas aromáticos e são conhecidos como azo reativos, assim são chamados pela sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra. Esses corantes podem ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química. (POULOPOULOS; ARVANITAKIS; PHILIPPOPOULOS, 2006; KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). A Figura 5 apresenta a estrutura de um corante do tipo Azo, o Amarelo Ouro remazol (RNL).

Com a finalidade de reduzir esses corantes nos efluentes têxteis, que vem sendo grande problemática na indústria. É imprescindível, buscar formas alternativas que possam eliminar ou reduzir a quantidade desses compostos no meio ambiente, dessa forma, a fotocatálise heterogênea se mostra uma alternativa viável no processo de degradação dos corantes.

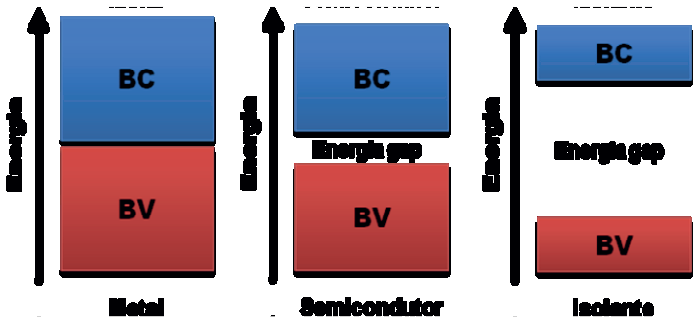
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo de fotocatálise heterogênea iniciou-se nos anos 70, através de pesquisas em células fotoeletroquímicas, onde se desenvolveram com o objetivo de sintetizar combustíveis a partir de materiais baratos. Além disso, também visou à transformação da energia solar em química (BRITO; SILVA, 2012). Desde então, houve o crescimento nos estudos pertinentes à fotocatálise. Sendo conhecidos dois tipos de Processos fotocatalíticos: a heterogênea que ocorre com a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador e homogênea que ocorre com a ausência de catalisadores na forma sólida, podendo ocorrer com radiação ou não (RIBEIRO, 2016).

A degradação fotocatalítica é um Processo Oxidativo Avançado que provou ser uma técnica promissora para degradar os compostos orgânicos, sendo a mais eficaz em comparação a outros POAs, pois os semicondutores são relativamente baratos e isso acarreta numa técnica com custos reduzidos (RAUF et al., 2007; DANION et al., 2007; SKORB et al., 2008) ; (RAUF; SALMAN ASHRAF, 2009).

Os semicondutores são utilizados como fotocatalisadores, devido a sua estrutura eletrônica. Eles apresentam uma descontinuidade de energia entre as bandas. A descontinuidade vai da parte superior da Banda de Valência (BV) até a inferior da Banda de Condução (BC) é denominado de *bang gap* (SIMONSEN, 2014). Porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, com o fornecimento de energia mínima necessária para ser promovido da BV para a BC, gerando então um par elétron/lacuna (e-/h+) e, com isso, apresentar condutividade (PALÁCIO et al., 2012). Assim, o par de elétron/buraco, pode liberar energia na forma de calor, ou ainda reagir com aceptores e doadores de elétrons, nos quais estão aderidos a superfície do semicondutor (GUIMARÃES, 2017). A Figura 6 é uma representação dos estados eletrônicos em relação à condutividade dos materiais.

Figura 6 - Representação dos estados eletrônicos para os metais, semicondutores e isolantes.

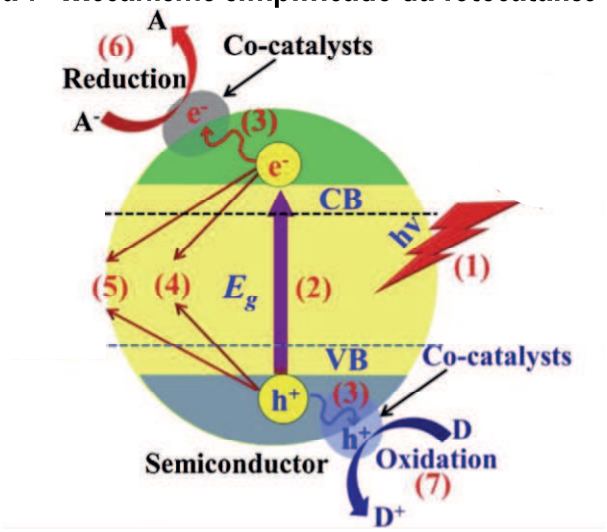


Fonte: RIBEIRO, (2016).

Através do mecanismo simplificado são produzidos radicais (OH•, O_2•, R•) que são oxidantes capazes de quebrar compostos como poluentes, pesticidas, herbicidas, corantes, entre outros; que normalmente são adsorvidos na superfície do semicondutor. Assim os produtos finais gerados deste mecanismo são primeiramente a água, dióxido de carbono e intermediários. Dessa forma, após uma serie de processos de adsorção e dessorção, o poluente em uma fase liquida, será degradado pelo fotocatalisador (YASMINA et al., 2014).

De modo geral, o processo de oxidação pode ocorrer de duas maneiras: por via direta que se dá quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico, e via indireta quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxil (OH•) principal espécie oxidante, sendo também formados outros agentes oxidantes, os quais vão oxidar a matéria orgânica (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). A figura 7 mostra de forma simplificada o mecanismo do processo de fotocatálise heterogênea.

Figura 7- Mecanismo simplificado da fotocatálise heterogênea



Fonte: Adaptado de WEN et al., (2017).

Este mecanismo fundamental da fotocatálise heterogênea envolve sete estágios, e podem ser classificados em quatro processos principais: colheita leve (estágio 1); excitação de carga (estágio 2); separação e transferência de carga (estágios 3, 4 e 5) e reações eletrocatalíticas de superfície (estágios 6 e 7). Ao emitir uma luz com energia superior ou igual ao seu *band gap* (estágio 1), ocorre a excitação de um elétron na VB do semicondutor para a CB (estágio 2) deixando um orifício positivo no VB. Logo após ocorre a recombinação de carga desfavorável dentro (estágio 4) e na superfície (estágio 5) do semicondutor ocorrendo a separação e a transferência de carga (estágio 3) para os sítios ativos. E por fim, apenas os elétrons e buracos energéticos que migram para a superfície do semicondutor sem recombinação podem ser presos pelos locais ativos de superfície ou co-catalisadores e estimulam ainda mais a redução eletrocatalítica (estágio 6) e oxidação (estágio 7) gerando as reações dos reagentes adsorvidos no semicondutor (WEN et al., 2017).

As reações que ocorrem desde a irradiação da partícula do semicondutor com fótons de energia maior do que a energia de "*bandgap*", até a formação dos radicais hidroxilas, são mostradas nas Equações (1,2,3 e 4) (MOURA, 2013).

- Catalisador + hν $\longrightarrow$ $h^+BV + e^-BC$ Eq. (1)
- $H_2O(ads) + h^+BV \longrightarrow \bullet OH + H^+$ Eq. (2)
- $OH^- + h^+BV \longrightarrow \bullet OH$ Eq. (3)
- $O_2 + e^-BC \longrightarrow O_2\bullet^-$ Eq. (4)

Formação de peróxido de hidrogênio:

- $O_2\bullet^- + H^+ \longrightarrow HO_2\bullet$ Eq. (5)
- $HO_2\bullet + HO_2\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ Eq. (6)
- $O_2\bullet^- + HO2\bullet \longrightarrow HO_2\bullet^- + O2$ Eq. (7)
- $HO_2\bullet^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$ Eq. (8)

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução se decompõe formando dois radicais HO• (Eq. 9 e 10), que reagem diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as (Eq. 11 e 12) (MOURA, 2013).

- $H_2O_2 + e^-BC \longrightarrow \bullet OH + OH^-$ Eq. (9)
- $H_2O_2 + O_2\bullet^- \longrightarrow \bullet OH + OH^- + O_2$ Eq. (10)
- $\bullet OH + \text{Corante} \longrightarrow \text{Corante (ox)}$ Eq. (11)
- $\text{Corante} + e^-BC \longrightarrow \text{Corante (red)}$ Eq. (12)

A literatura relata os óxidos TiO_2, ZnO e SnO_2 semicondutores que apresentam excelentes potenciais na degradação de corantes utilizando a fotocatálise heterogênea. Além desses, óxidos mistos com estruturas ABO_3, também tem atraído a atenção dos pesquisados devido às inúmeras propriedades e aplicações apresentadas por estes materiais, tais como, capacitores termicamente estáveis, transdutor piezelétrico, memoria magnéticas e catálise (TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009).

É importante ressaltar que as propriedades dos materiais estão intimamente ligadas com a organização estrutural e eletrônica. Assim, a escolha do método é de extrema importância, pois esses nos permite obter materiais com diferentes tamanhos de partícula e características individuais em função do método de preparação (PRADO et al., 2014). A seguir será feita uma breve abordagem quanto aos métodos de sínteses mais utilizados para a produção dos silicatos de cálcio.

3.4 MÉTODOS DE SÍNTESES DE SILICATOS DE CÁLCIO

Na perspectiva de obtenção de materiais cerâmicos como silicatos de cálcio com estruturas na forma de Larnita (Ca_2SiO_4) e Wolastonita ($CaSiO_3$) vários métodos de sínteses foram reportados na literatura (Tabela 3).

Tabela 3 - Alguns métodos de sínteses de silicatos de cálcio relatados na literatura

Métodos o de Sínteses	Fases obtidas	Temperatura de obtenção	Fonte
Reação de estado sólido	β-$CaSiO_3$; β-Ca_2SiO_4	500-850 °C	(JUNHAO ZHANG et al., 2015)
Precipitação Química	β-$CaSiO_3$ α-$CaSiO_3$	1000-1150 °C	(PAN et al., 2016)
Hidrotermal	β-$CaSiO_3$ α-$CaSiO_3$	950-1200 °C	(FU et al., 2015)
Pechini assistido por troca iônica	$CaSiO_3$; Ca_2SiO_4	800 °C	(FLORES-GARAY et al., 2016)
Solução de Combustão	β-$CaSiO_3$	900 °C	(KULKARNI et al., 2014)
Sol gel	α-$CaSiO_3$; α'-$CaSiO_3$; β-$CaSiO_3$	1150 °C	(ZHOU; YAN, 2008).

Fonte: Próprio Autor.

Uma breve descrição sobre algumas metodologias de síntese utilizadas na fabricação desses materiais é dada a seguir, em que se abordam de maneira geral, algumas vantagens e desvantagens apresentadas pelos métodos de obtenção dos materiais desejados.

3.4.1 Síntese por reação no estado sólido

O método reação no estado sólido, ou ainda, mistura de óxidos, consiste na mistura estequiométrica dos reagentes de partida para se obter a homogeneização num moinho e seguida de tratamento térmico. São conhecidas algumas desvantagens que podem apresentar o método reação do estado sólido: geralmente fornece materiais com baixa homogeneidade a nível molecular, baixo controle estequiométrico, morfológico e estrutural que acarreta uma diminuição da qualidade das propriedades geradas aos semicondutores, obtenção de fases indesejadas, utilização de elevadas temperaturas para obter o produto final resultando no

encarecimento do processo de síntese (GONÇALVES JR et al., 2006; ALVES, 2007). Palan et al., (2016) produziram $CaSiO_3$:xCe (x = 0.001, 0.002, 0.005) pelo método de reação do estado sólido, utilizando o SiO_2 como precursor de silício e variando a temperaturas de 600 – 950 °C

.

3.4.2 Método Hidrotermal

O método de síntese hidrotermal é realizado a partir do tratamento térmico de soluções aquosas ou suspensões de precursores e pressões elevadas, em que os pós são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico. Dessa forma esse método se baseia na formação e crescimento de cristais num reator fechado contendo uma solução aquosa onde ocorre reações químicas, essa solução é aquecida a temperaturas maiores que seu ponto de ebulição onde atinge pressões superiores a 1 atm. (SHI; SONG; ZHANG, 2013). É de fundamental importância a água em temperaturas altas nesse processo, pois atua como um agente da reação, acelerando a cinética das reações de hidrólise. Isso ocorre porque o aumento da temperatura promove mudanças nas propriedades dielétricas, densidade e viscosidade (LOPES et al., 2014).

Logo, a solubilidade das espécies iônicas aumenta, e com a diminuição da viscosidade da água, passam a ter maior mobilidade, acarretando na formação rápida dos núcleos com alta uniformidade (LOPES et al., 2014). Umas das desvantagens desta técnica é que o tratamento hidrotérmico que é realizado em pH controlado e a elevada pressão, o que requer condições especiais para a síntese (GONÇALVES et al., 2006). A síntese por esse método foi executada por Fu et al., (2015), utilizaram o $Na_2SiO_3.9H_2O$ com precursor de silício em uma variação de temperatura de 950-1200°C, onde obtiveram as fases $\beta CaSiO_3$ e $\alpha CaSiO_3$.

3.4.3 Combustão

O método de síntese de combustão utiliza reações exotérmicas na produção de ampla diversidade de pós-cerâmicos, é conhecido também como síntese de autopropagação. Essa técnica se baseia no princípio de que, ao se iniciar a reação através de uma fonte externa, se torna autossustentável já que ocorre uma reação exotérmica muito rápida, dessa forma resulta em um produto final (óxido), em um curto espaço de tempo. A base dessa técnica se deriva dos conceitos termodinâmicos, onde envolve a reação de uma mistura redox, envolvendo íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes e com um agente redutor que no caso é o

combustível (SIMÕES et al., 2009; MEDEIROS, 2013). Sreekanth Chakradhar et al., (2006), prepararam a wolastonita pelo método de combustão, onde utilizaram o SiO_2 com precursor do silício e obtiveram fases únicas de β-CaSiO3 e α-CaSiO3 nas temperaturas de calcinação entre 950 e 1200 °C respectivamente.

3.4.4 Sol gel

O método sol gel envolve produção de uma suspensão de um sólido em líquido, seguida da eliminação do líquido e, posteriormente a densificação do sólido para a solução desejada que seja formada de partículas sólidas, com um diâmetro de poucas dezenas ou centenas de nanômetros, suspensas em uma fase líquida. É formada por um composto formador de cerâmica (precursor), solvente e catalisadores. Em seguida esta solução é misturada e colocada para reagir ocorrendo então às reações de hidrólise e condensação, fazendo com que as partículas sólidas formem uma nova fase (gel), na qual um sólido macromolecular está imerso em uma fase líquida. E por fim é necessária a secagem do gel, onde a fase líquida é removida dos poros, resultando no produto final que ocorre pela densificação na forma sólida (FERDERMAN, 2004; THOMPSON et al., 2012).

Este método está sendo bastante utilizado atualmente, porém apresentam algumas desvantagens em seu processo que podem ser ressaltadas como, por exemplo: o alto custo de alguns precursores; o número limitado de precursores disponíveis comercialmente; longos tempos de processamento: a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais de síntese (BENVENUTTI, 2009). Zhang et al., (2015) prepararam O βCa_2SiO_4, e utilizaram como fonte de silício o TEOS, á temperatura de 800 °C, obtendo também fases secundárias como CaO e CSH (silicato de cálcio hidratado).

A busca constante por novas metodologias que conferem melhorias no desempenho dos materiais, como também as propriedades otimizadas para as mais diversas aplicações e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, desencadeia a evolução técnica e científica atual.

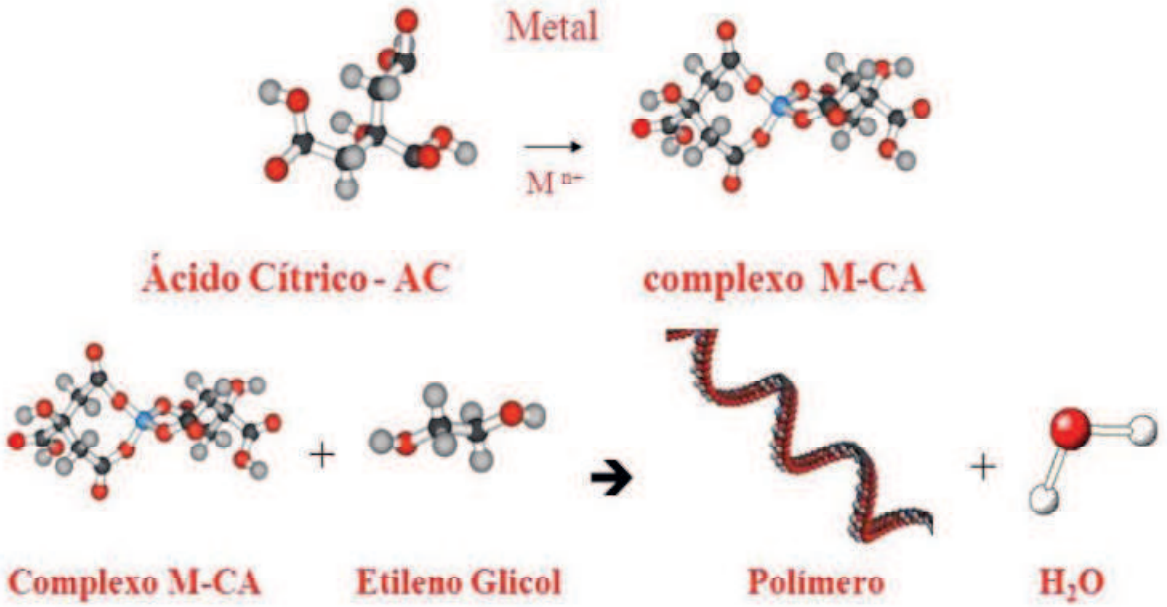
Nesse contexto, encontra-se a possibilidade de utilizar uma metodologia simplificada e economicamente viável na produção dos silicatos de cálcio, nessa perspectiva se destaca o método dos precursores poliméricos que demonstra várias vantagens em relação aos métodos tradicionais abordados anteriormente.

3.4.5 Método dos Precursores Poliméricos

O método precursor poliméricos é baseado no método Pechini que foi desenvolvido e patenteado por Magio Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). O método tem se destacado como promissor e alternativo na síntese de vários tipos de óxidos, obtendo sucesso na aquisição de nanomateriais. Esse método define o tamanho das partículas obtidas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos (ZOCCAL; AROUCA; GONÇALVES, 2010).

De modo geral, o método consiste na complexação entre cátions provenientes de sais metálicos e/ou precursores orgânicos e um ácido hidroxicarboxílico (geralmente o ácido cítrico). Na sequência ocorre a poliesterificação promovida pela mistura do complexo formado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (90-100 ºC) para a remoção da água e a formação de uma solução com elevada viscosidade (resina polimérica). Esse processo ocorre por uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol também conhecido por polimerização com a formação de uma molécula de água. São necessários tratamentos térmicos para que ocorra a eliminação da matéria orgânica e cristalização do material (LOPES et al., 2014; BERTOLINI et al., 2005).. As reações que ocorrem durante o processo são ilustradas na Figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos



Fonte: Adaptado de RANGEL, (2011).

Após a poliesterificação a resina polimérica passa por aquecimento térmico a 300-400 °C, para a eliminação de água e eliminação inicial da matéria orgânica, obtendo um pó, que é denominado puff (ainda rico em matéria orgânica) (SOUZA et al., 2005). E por fim, o puff passa por tratamento térmico novamente, com temperatura adequada para que ocorra a cristalização do material na fase desejada.

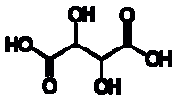
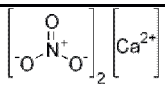
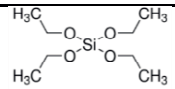
Logo, a escolha da utilização do método de síntese, o método dos precursores poliméricos, deve-se a vários aspectos que enfatizam suas vantagens, as principais são: a obtenção de materiais que podem ser nanométricos, elevada homogeneidade química, maior pureza, elevado controle estequiométrico, baixo custo, além de utilizar temperaturas relativamente baixas comparada com outros métodos de síntese e a capacidade de revestir maiores áreas do substrato (NUNES et al., 2012).

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DOS SILICATOS DE CÁLCIO

Os silicatos de cálcio foram obtidos através do método dos precursores poliméricos. A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados para a obtenção dos materiais propostos.

Tabela 4 - Reagentes utilizados da síntese dos silicatos.

Reagentes	Fórmula Química	ESTRUTURA	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico monoidratado (Ácido 2,3-diidroxibuta-nodióico)	$C_6H_8O_7.H_2O$		99,5	Neon
Etilenoglicol (1,2diidroxietano)	$HO.CH_2.CH_2.OH$		99,0	Synth
Nitrato de Cálcio tetraidratado	$(Ca\ (NO_3)_2.4H_2O)$		97,0	Cinética
Tetraetoxisilano (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$		99,0	Aldrich

Fonte: Próprio Autor.

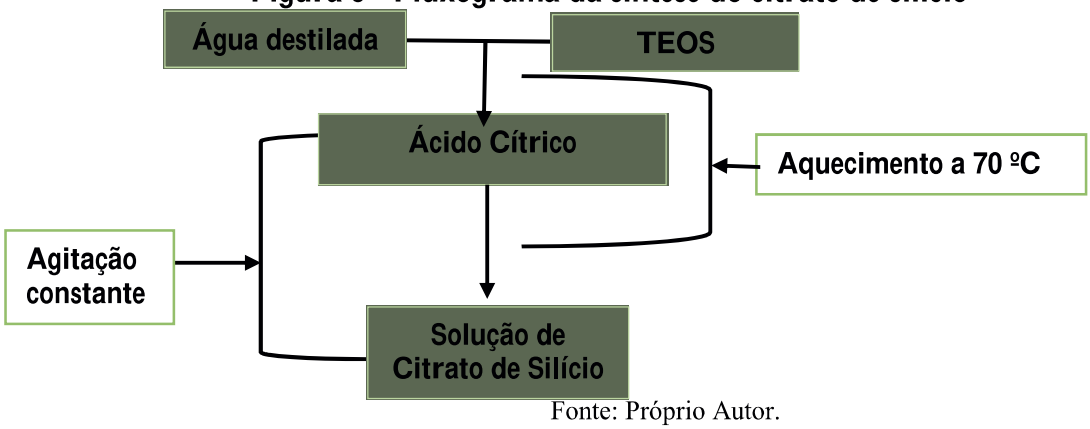
Para o preparo dos silicatos de cálcio seguimos a rota de síntese que será descrita a seguir, como também o processo de otimização (mudanças nas condições de tratamento) para a obtenção dos materiais desejados.

4.1.2 Síntese dos silicatos de cálcio $CaSiO_3$ e Ca_2SiO_4: Rota de Síntese

Inicialmente, foi preparada a solução de silício, utilizando água destilada e uma quantidade estequiométrica do precursor do silício (TEOS) sob agitação constante a temperatura ambiente, por aproximadamente **T1 (tempo de preparo da solução de TEOS)**, até a solubilização completa do reagente. Em seguida, elevou-se a temperatura em aproximadamente 70 °C, e adicionou-se lentamente uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico (em número de mols), na proporção 3:1 de Si, sob agitação constante. Após dissolução total do ácido cítrico, a solução permaneceu por **T2 (tempo de agitação para a formação do**

citrato de silício), sob agitação constante e temperatura de aproximadamente 70 °C, para garantir a formação da solução de citrato de silício, esse procedimento está representado no fluxograma da Figura 9.

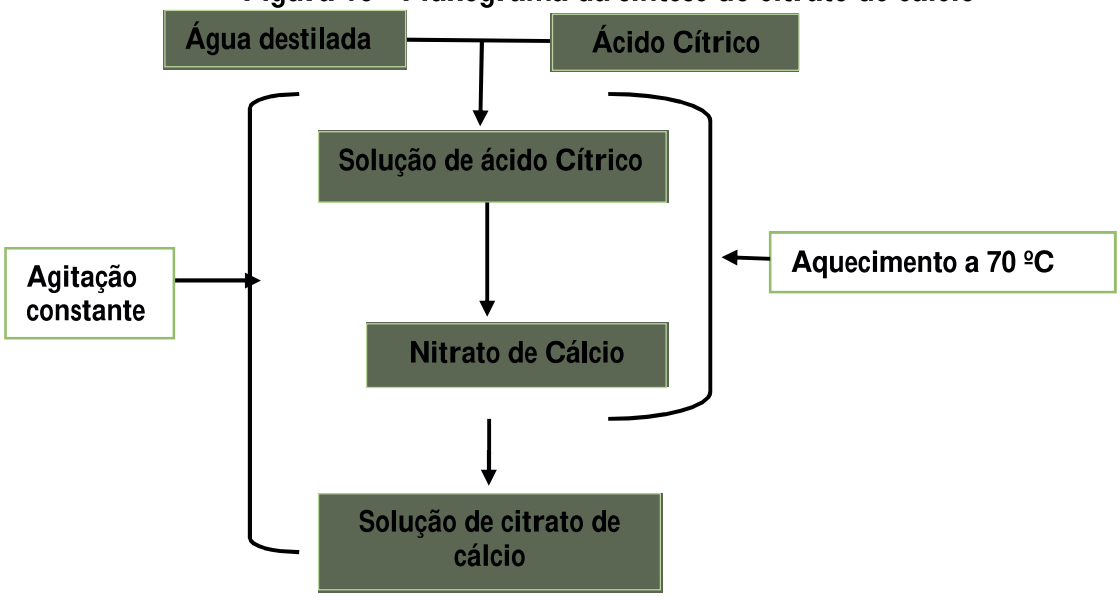
Figura 9 - Fluxograma da síntese do citrato de silício



Fonte: Próprio Autor.

Para o preparo da solução de citrato de cálcio, foi adicionada uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico, na proporção 3:1 de ácido cítrico:Ca em água destilada, permanecendo em agitação constante e temperatura de aproximadamente 70 °C. Em seguida, adicionou-se lentamente o nitrato de cálcio (quantidade estequiométrica) na solução de ácido cítrico, permanecendo até a homogeneização completa por aproximadamente 30 minutos. O preparo da solução de citrato de cálcio está apresentado na Figura 10.

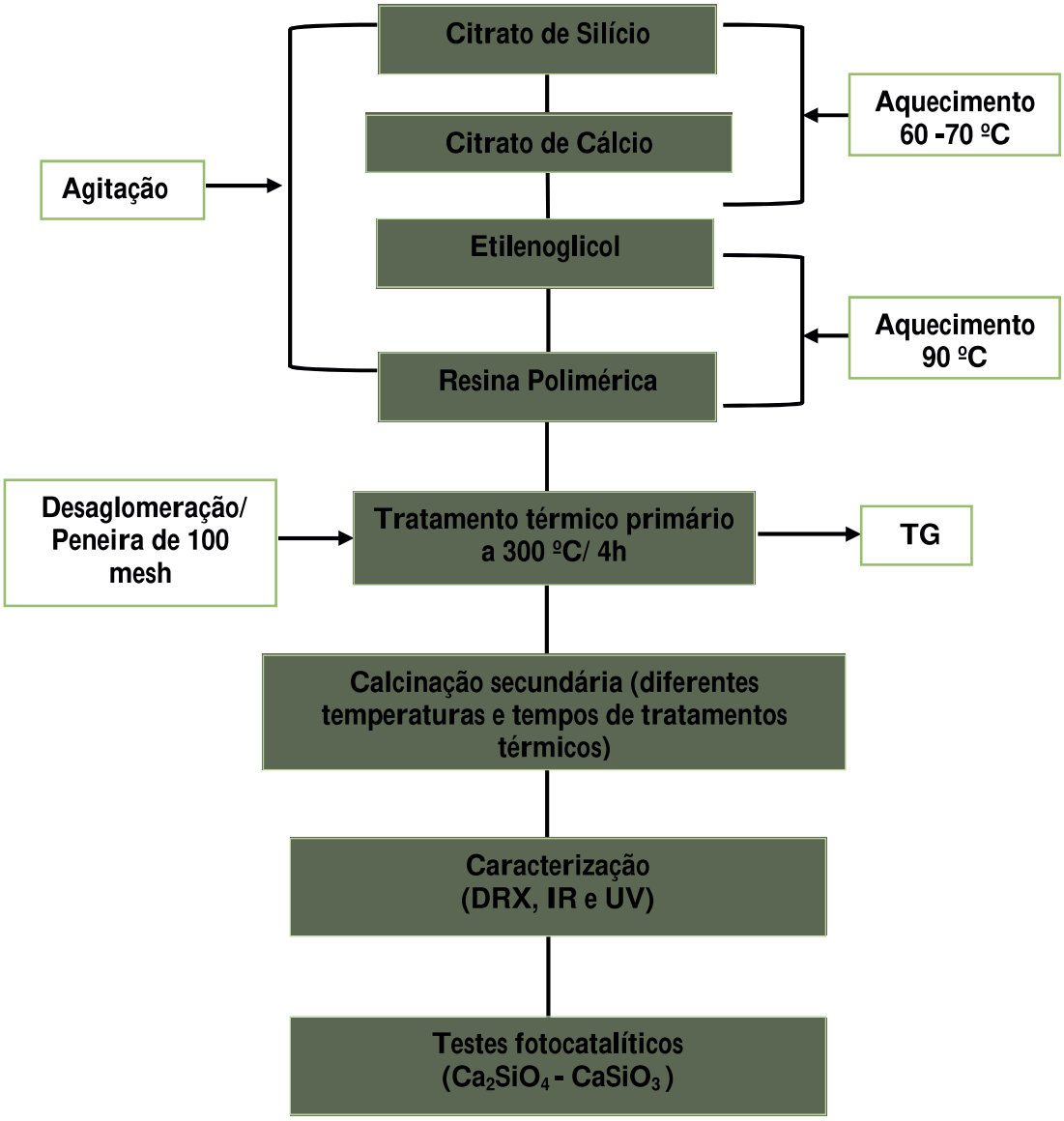
Figura 10 - Fluxograma da síntese do citrato de cálcio



Fonte: Próprio Autor.

Após o preparo dos citratos de cálcio e silício, adicionou-se a solução de citrato de cálcio, gotejando lentamente na solução de citrato de silício à temperatura de aproximadamente 70 °C e agitação constante, permanecendo por mais **T3** (tempo de homogeneização dos citratos Si/Ca). Em seguida, adicionou-se uma quantidade estequiométrica de etilenoglicol na proporção em percentagem de 40:60 (etilenoglicol: ácido cítrico), permanecendo por aproximadamente 30 min. sob agitação constante. Após a homogeneização elevou-se a temperatura para aproximadamente 90 ºC, a fim de promover a polimerização e, consequentemente, a formação da resina polimérica viscosa e eliminação da água. O procedimento de síntese foi representado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma da síntese dos silicatos de cálcio pelo método dos precursores poliméricos:



Fonte: Próprio Autor.

A resina polimérica foi levada a um tratamento térmico primário a 300 ºC por 4 horas em um forno tipo mufla, obtendo assim os pós-precursores que foram desaglomerados com auxílio de almofariz e pistilo e peneirados em uma peneira de 100 mesh. Após o tratamento térmico primário, para a eliminação da água e formação do puff, realizou-se a análise térmica (TG), para avaliar a perda de massa. E por fim, no sentido de observar a formação das fases e o melhor grau de cristalinidade, as amostras foram calcinadas nas seguintes temperaturas 800, 850, 900 e 1000 ºC por 2, 4, 6 e 8 horas, dependendo das condições de tratamento das mesmas (ver Tabela 5). As amostras foram, mais uma vez, passadas na peneira de 250 mesh e então, caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), UV visível (UV).

O processo de otimização de sínteses, para os sistemas silicatos de cálcio foi dividido em três momentos:

No primeiro momento, para as amostras A e B, foi observado apenas se a concentração do TEOS interferiu nos resultados, pois as demais condições foram equivalentes entre si;

O segundo momento, se procedeu para as amostras de C a F, onde foi observado o tempo de agitação da solução de TEOS, como também o tratamento térmico de 850 e 900° C/ 2 horas (diminuição no tempo de tratamento térmico);

O terceiro momento, observou-se as amostras de G a N, a influência da temperatura (800, 900 e 1000 °C), como também o tempo de tratamento térmico (4, 6, 8 horas).

Tabela 5 - Estudo das condições durante as sínteses.

Momentos de sínteses	Amostras/ (n) moles	Concentração da solução de TEOS (C) mol/L	Tempo de agitação sol. de TEOS (T1)	Tempo p/ agitação citrato de Si (T2)	Tempo citrato de Ca/Si (T3)	Tratamento Térmico Secundário
1º	**Amostra A** $2{,}6838\times10^{-4}$	$1{,}3419\times10^{-3}$	1 hora	30 minutos	30 minutos	800 °C/4h
	Amostra B $6{,}7178\times10^{-4}$	$4{,}4785\times10^{-3}$	1 hora	30 minutos	30 minutos	800 °C/4h
2°	**Amostra C** $2{,}2393\times10^{-3}$	$4{,}4786\times10^{-3}$	1 hora	2 horas	1 hora	850 °C/2h
	Amostra D $2{,}2393\times10^{-3}$	$4{,}4786\times10^{-3}$	4 horas	2 horas	1 hora	850 °C/2h
	Amostra E $2{,}2393\times10^{-3}$	$4{,}4786\times10^{3}$	1 hora	2 horas	1 hora	900 °C/2h

3°	**Amostra F** **$2,2393\times10^{-3}$**	$4,4786\times10^{-3}$	4 horas	2 horas	1 hora	900 °C/2h
	Amostra G **$4,4785\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	800 °C/4h
	Amostra H **$4,4785\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	800 °C/6h
	Amostra I **$4,4785\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	800 °C/8h
	Amostra J **$4,4785\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	900 °C/4h
	Amostra L **$4,4785\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	900 °C/6h
	Amostra M **$4,4785\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	900 °C/8h
	Amostra N **$2,2392\times10^{-3}$**	$4,4785\times10^{-3}$	4 horas	3 horas	30 minutos	1000 °C/8h

Fonte: Próprio Autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SILICATOS

Esse trabalho contou com parcerias de outros grupos de pesquisas no tocante à caracterização dos materiais obtidos. A Análise Termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG. Enquanto, as outras caracterizações foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – LACOM, do Departamento de Química do CCEN da Universidade Federal da Paraíba UFPB.

4.3.1 Análise térmica (TG)

A Análise Termogravimétrica (TG) permite avaliar a variação (perda ou ganho) de massa em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada. Desta maneira, determina as perdas ou ganhos de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo. A análise foi utilizado um Analisador Termogravimétrico modelo Pyris 1, fabricante Perkin Elmer, número de série: 537N1072310, sob o fluxo de ar de 20 ml/min, na faixa de temperatura entre 30 e 920 °C com razão de aquecimento de 5 °C/ min., em que a platina foi empregado como material de referência.

4.3.2 Difração de Raios X

Os resultados de Difração de Raios X foram obtidos utilizando um Difratômetro, de modelo XRD-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de 2θ = 10-75°.

O tamanho médio do cristalito (Dc) foi calculado usando-se a equação (13) de Scherrer a seguir:

$$Dc = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{Eq.(13)}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela a equação (14):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \qquad \text{Eq.(14)}$$

E que *B* é a largura a meia altura do pico 100 % da amostra e *b* a largura a meia altura do pico 100 % do padrão, quartzo, no presente caso.

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Através da identificação das ligações químicas presentes. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o uso de Espectrômetro de modelo IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de 2000-400 cm^{-1}.

4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

Com o intuito de calcular dos valores de energia do *band gap*, os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. O modelo de

Wood e Tauc (1972) foi utilizado para calcular o valor do *band gap* através do espectro UV-Visível, como descrito na literatura.

4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

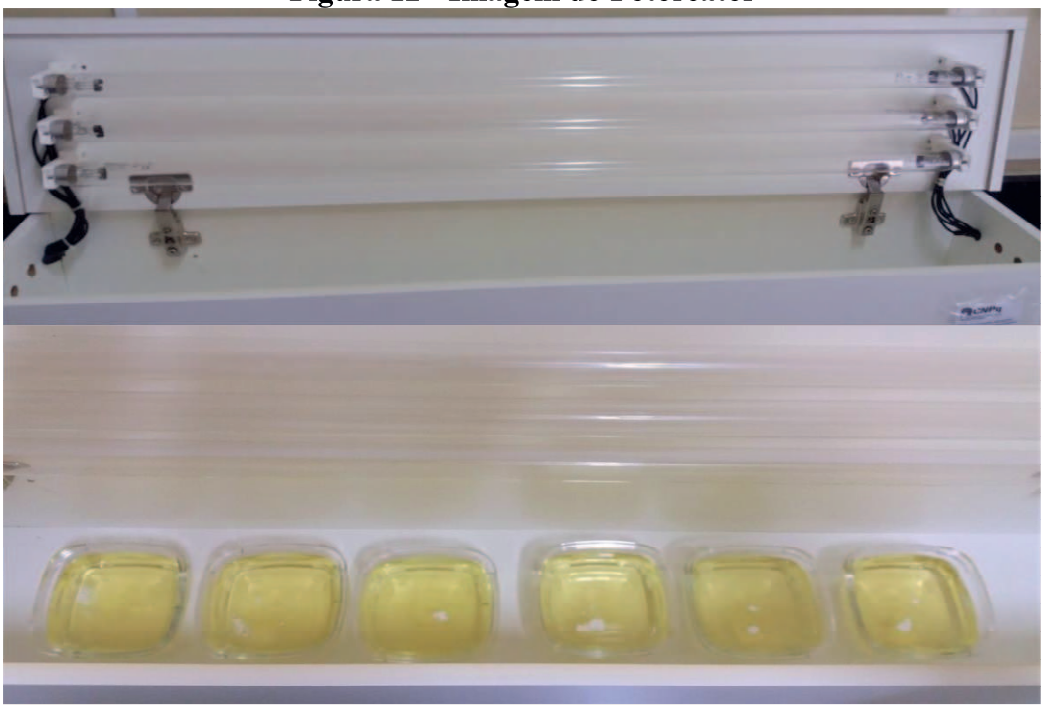
Os parâmetros utilizados nos testes fotocatalíticos foram realizados, a fim de avaliar a influência do tempo de tratamento térmico de 800 e 900 °C/ 8hs na estrutura $CaSiO_3$ e Ca_2SiO_4 o tempo reacional no processo de degradação, e a influência da lâmpada UVC (254nm), no processo de degradação do corante Remazol Amarelo Ouro.

Primeiramente foi necessário realizar a fotólise (utilizando apenas a radiação das lâmpadas) em relação ao corante Amarelo Ouro Remazol (RNL), utilizando uma solução de 5 ppm, com uma alíquota de 100 mL em 6 horas de monitoramento com três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W de potência cada. Assim pode-se avaliar a eficiência apenas da radiação utilizada no processo de fotólise. É importante lembrar que as condições utilizadas foram as mesmas condições para a realização dos testes fotocatalíticos.

Os ensaios fotocatalíticos com o corante RNL foram realizados fixando os seguintes parâmetros: concentração do corante na solução de 5 $mg.L^{-1}$; volume de 100 mL de solução do corante RNL e 50 mg do fotocatalisador, com tempo reacional de 0- 6 horas monitorados pelo espectrofotômetro de UV-Vis. Todos os testes foram realizados em triplicata visando checar a reprodutibilidade.

Os testes foram realizados utilizando um fotoreator (Figura 12) construído em madeira, contendo 3 lâmpadas UVC (254 nm) Phillips de 30 W de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. O progresso da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância a 412 nm, que é o comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção do corante RNL na região do visível, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo (-N=N-) na molécula de corante, o que caracteriza sua cor. Além disso, a degradação do corante foi monitorada seguindo a evolução da banda de absorção em 298 nm e 232 nm, correspondente aos grupos auxocromos da molécula.

Figura 12 - Imagem do Fotoreator



Fonte: Próprio Autor.

Os testes para verificar as bandas de absorção na região UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro foram realizados, indicando a região de 412 nm como a de absorção máxima para a descoloração, de 298 nm e 232 nm para as regiões de degradação dos grupos aromáticos. A partir dos valores obtidos nas regiões, calcula-se a porcentagem de descoloração e degradação, através da equação (15).

$$\% D = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \qquad \text{Eq.(15)}$$

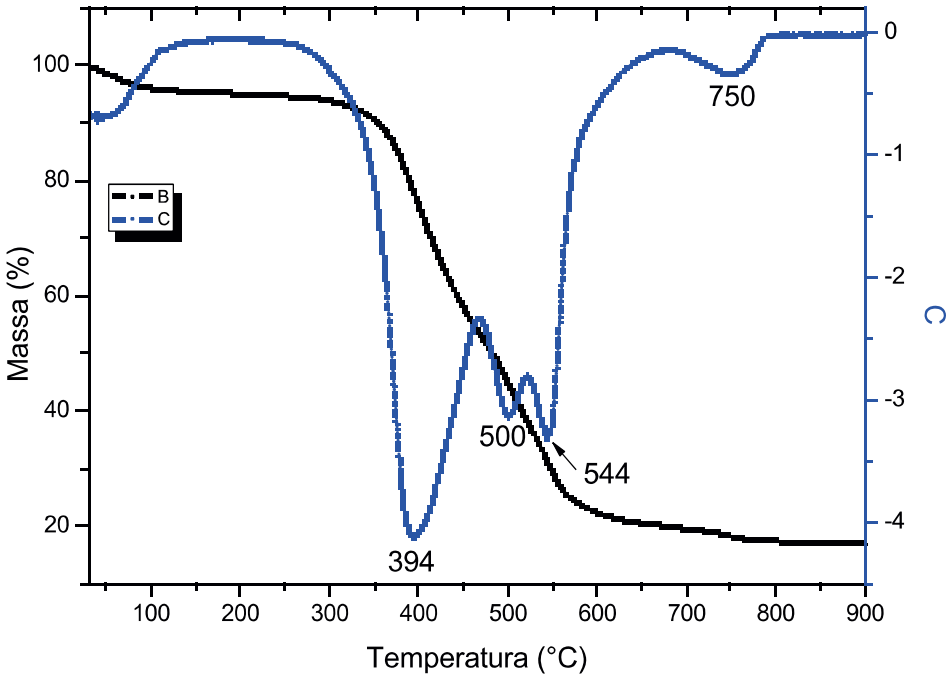
Onde: A_i é a absorbância inicial e A_f é a absorbância final, oriundos do espectro de UV-vis dos testes fotocatalíticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O pó percussor de silicato de cálcio foi analisado por termogravimetria, de modo a se avaliar a decomposição e temperatura de cristalização dos materiais. As curvas TG e DTG do pó calcinado a 300 °C /4 h estão apresentadas no Gráfico 1 indicando três etapas de decomposição térmica. A primeira relacionada com a perda de água e gases adsorvidos na superfície dos pós (98 °C, 4 %). A segunda está relacionada com a decomposição da matéria orgânica (317 – 614 °C, 72 %), enquanto a terceira etapa é devido decomposição de carbonatos, (617 – 786 °C, 4 %). A partir da derivada da TG (DTG), podemos destacar três principais eventos energéticos, o primeiro em torno de 98 °C, o segundo em 394 – 544 °C, ambos relacionados à alta perda de massa, caracterizada pela elevada liberação de energia e o terceiro momento energético ocorre em torno de 750 °C, relacionado com uma leve perda de massa e provavelmente o inicio do processo de cristalização dos silicatos.

Gráfico 1 - Análise termogravimétrica da amostra tratada a 300 °C /4 horas.

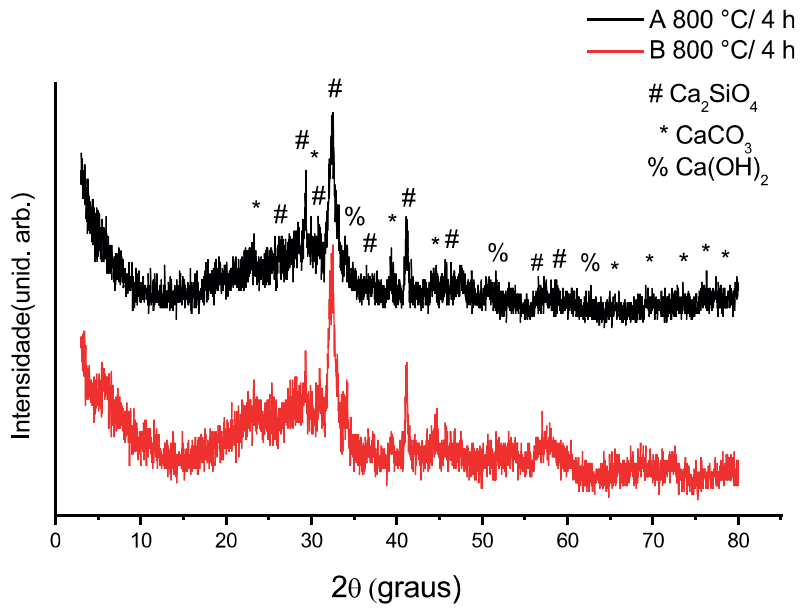


Fonte: Próprio Autor.

5.2 DIFRAÇÃO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X

O gráfico 2 está relacionada com o primeiro momento de otimização de síntese dos silicatos de cálcio (Tabela 5), no qual houve variação na concentração da solução de TEOS das amostras (A e B). Podemos observar nos padrões de DRX destes materiais picos principais em aproximadamente 2θ = 32,43°; 29,43°; 41,23° relacionados a Ca_2SiO_4 monoclinico de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS 00-033-0302) e formação de fases secundárias de $CaCO_3$ (JCPDS 00-005-0586) e $Ca(OH)_2$ (JCPDS 00-044-1481), conforme observado no Gráfico 2.

Gráfico 2- Padrões de DRX das amostras 800 °C /4 horas concentrações diferentes.



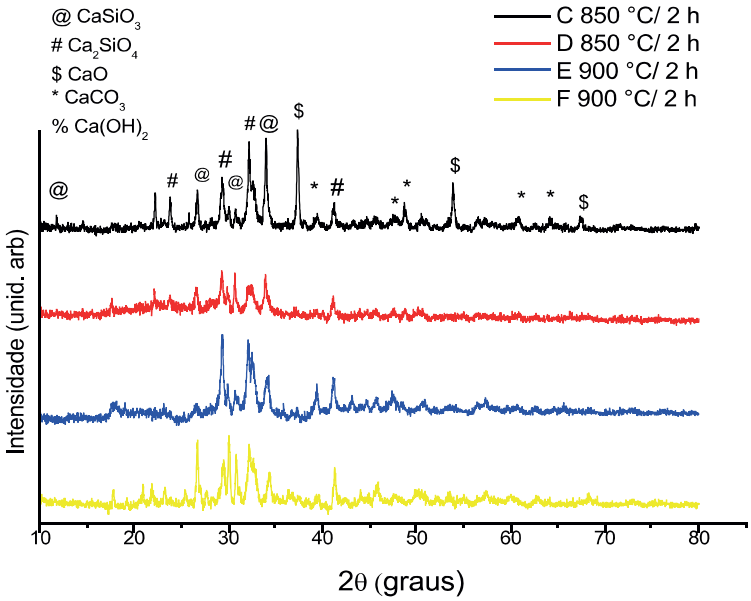
Fonte: próprio Autor

Visando otimizar os resultados obtidos na primeira etapa, modificamos alguns parâmetros no processo de preparo dos silicatos, visando diminuir a quantidade de fases secundárias. Na segunda etapa de síntese, a concentração do silício foi fixada em $4{,}4786\times10^{-3}$ mol/L das amostras C, D, E e F (Tabela 5), variando tempo de agitação da solução de TEOS, fixando o tempo de agitação do citrato de silício em 2 horas e variando a temperatura de cristalização 850 a 900 °C por 2 horas.

O gráfico 3 apresenta os padrões de DRX das amostras C, D, E e F obtidas na segunda etapa de síntese. Observamos que as modificações experimentais de síntese não favoreceram bons resultados em relação à obtenção dos silicatos de cálcio (Ca_2SiO_4 ou $CaSiO_3$) como fase majoritária, mas sim, promoveram a formação de uma maior quantidade

de fases secundárias, demonstrando dessa forma, que o tempo de tratamento térmico foi um fator determinante nos resultados das amostras, como podemos observar no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Padrões de DRX das amostras 850 e 900 °C / 2 horas.

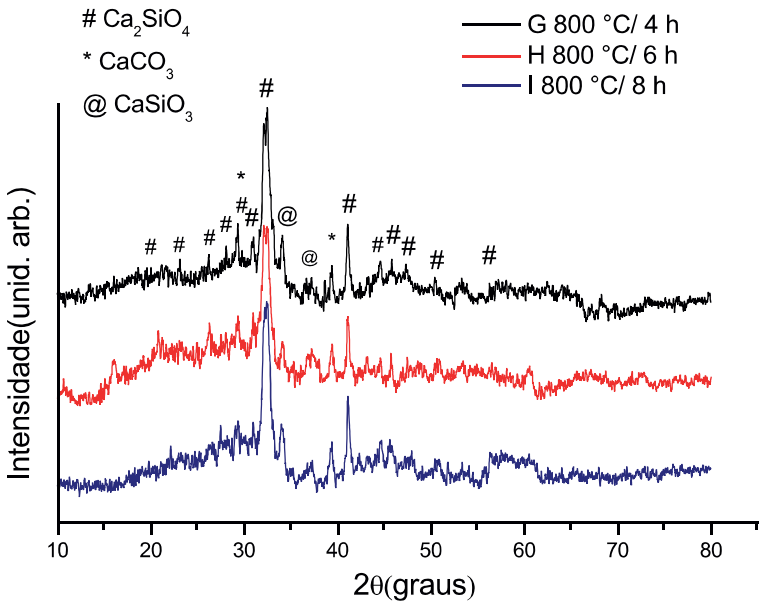


Fonte: Próprio Autor.

Na terceira etapa, realizamos as seguintes modificações experimentais: variação do tempo de cristalização (4 - 8 horas), tempo de agitação da solução de TEOS fixado em 4 horas e homogenização do citrato de silicio com tempo de 3 horas (Tabela 5).

O Gráfico 4 apresenta o DRX dos silicatos de calcio tratados a 800 °C em diferentes tempos de calcinação, no qual obtivemos a confirmação da fase larnita, Ca_2SiO_4 monoclínica, como majoritária (JCPDS 00-033-0302) e uma pequena quantidade de $CaSiO_3$ fase β-wollastonita (JCPDS 00-043-1460) como também uma pequena quatidade de cabonato de cálcio (proveniente do método de síntese e não influência na fotocatálise). Foi possível observar que o aumento do tempo de tratamento térmico observado na terceira etapa de otimização de síntese favoreceu a obtenção de heteroestruturas de silicatos de cálcio. Em adição, foi possivel também observar que o aumento do tempo de cristalização, favorece melhor qualidade cristalina destes materiais.

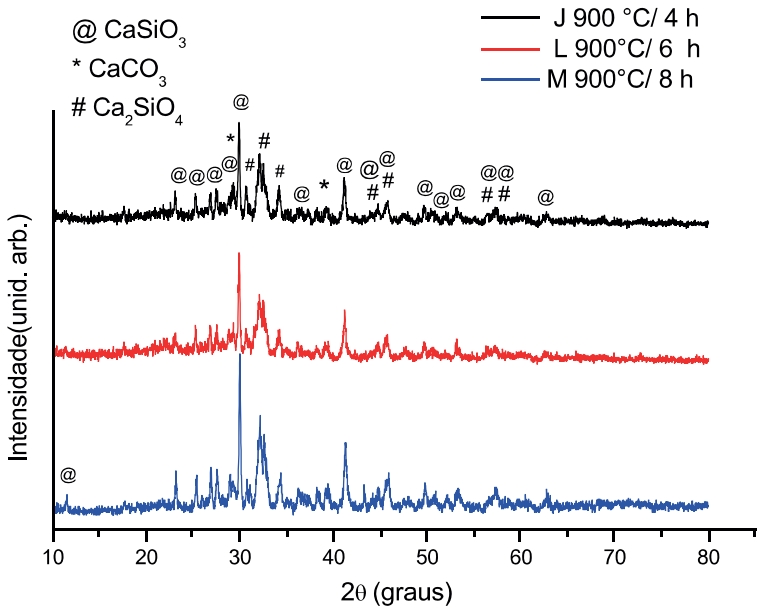
Gráfico 4 - Padrões de DRX das amostras tratadas a 800 °C em diferentes tempos de calcinação.



Fonte: Próprio Autor.

O gráfico 5 apresenta os padroes de DRX para as amostras de silicatos de calcio calcinadas a 900 °C em diferentes tempos de tratamento térmico. Verificamos que o aumento da temperatura cristalização dos silicatos de cálcio promoveu a obtenção da fase wolastonita $\beta CaSiO_3$ monoclinica com picos principais em 2θ = 29,99°; 41,26° conforme as fichas JCPDS (00-044-1481) em fase majoritária e picos referentes a fase larnita Ca_2SiO_4(00-027-0088) formandoa heteroestrutura de silicatos de cálcio, apresentando apenas uma pequena quatidade de cabonato de cálcio (proveniente do método de síntese e não influencia no processo de fotocatálise). Ainda pode-se constatar que o aumento no tempo de calcinação promoveu uma melhor qualidade cristalina dos materiais.

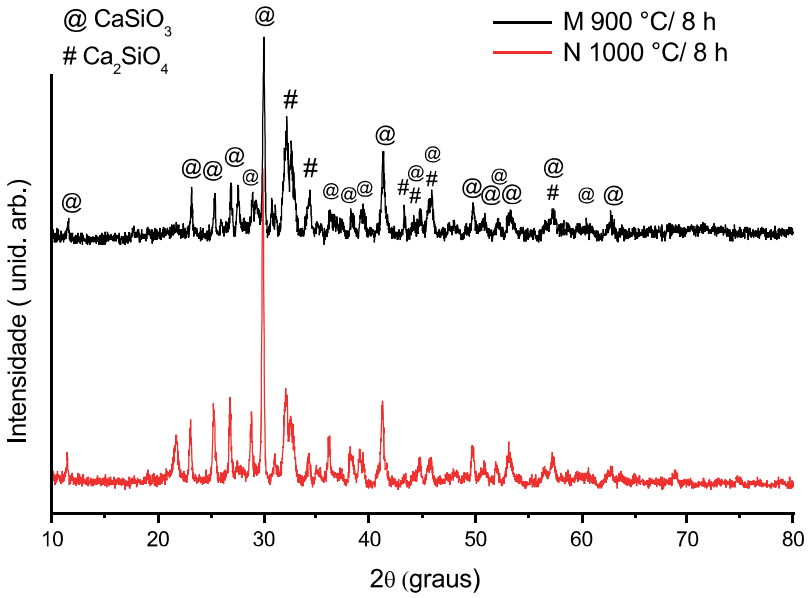
Gráfico 5 - Padrões do DRX das amostras tratadas a 900 °C em diferentes tempos de calcinação.



Fonte: Próprio Autor.

O Grafico 6 apresenta os padrões de DRX das amostras de silicatos de cálcio tratados a 900 e 1000 °C por 8h de calcinação, podemos observar um aumento na qualidade cristalina da heteroestrutura de silicato de calcio com o $CaSiO_3$ em majoritariaedade, conforme observado no grafico. Em adição, foi possivel também observar uma leve diminição da quantidade da fase larnita Ca_2SiO_4 na composição da heteroestrutura.

Grafico 6 - Padrões do DRX das amostras tratadas a 900 e 1000 °C/ 8h de calcinação.



Fonte: Próprio Autor.

Os Difratogramas de Raios-X dos Graficos 4, 5 e 6, possibilitaram os cálculos de largura meia altura (FWHM) utilizando o pico principal de cada amostra, isso sugere um indicativo da organização a longo alcance do $CaSiO_3$ e Ca_2SiO_4. Também foi calculado o tamanho do cristalito (Dc) pela equação de Scherrer, descrita anteriormente. A Tabela 6 apresenta os resultados de FWHM e tamanho de cristalito das amostras de Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$ calcinados a 800 °C , 900 °C e 1000 °C.

Tabela 6 - FWHM e tamanho de cristalito dos silicatos de cálcio.

Amostra	Temperatura/tempo	FWHM (graus)	Tamanho do Cristalito (nm)
Ca_2SiO_4	800 °C / 4h	0,94	8,82
	800 °C / 6h	0,93	8,91
	800 °C / 8h	0,90	9,26
$CaSiO_3$	900 °C / 4h	0,22	46,49
	900 °C / 6h	0,20	54,30
	900 °C / 8h	0,19	59,56
	1000°C / 8h	0,16	88,56

Fonte: Próprio Autor.

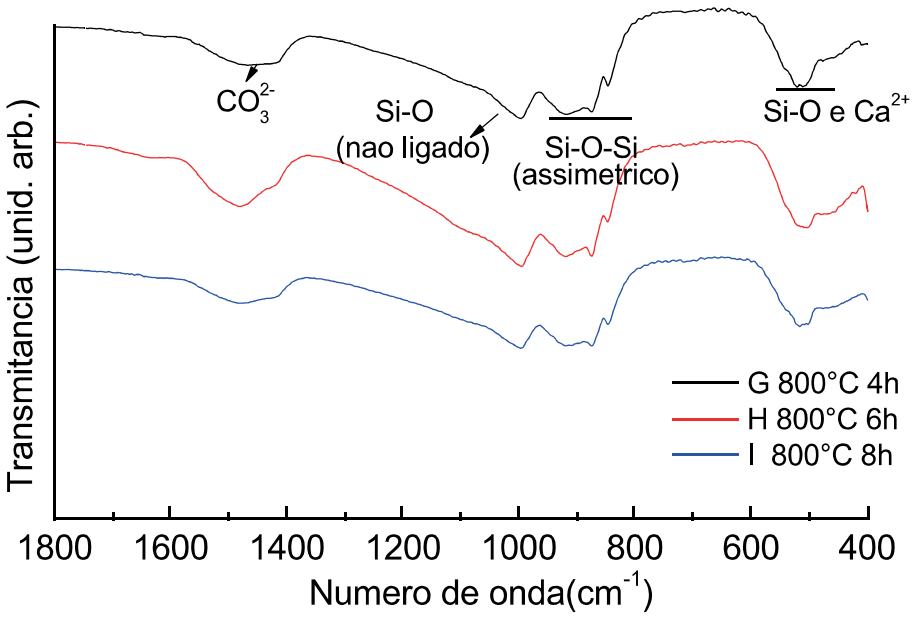
De acordo com os valores de FWHM calculados a partir dos DRX das amostras, foi possível observar que aumento da temperatura de calcinação e do tempo de tratamento térmico favoreceu melhor a qualidade cristalina, tanto para o sistema larnita como wolastonita. Por outro, o tamanho de cristalito tende a aumentar, como consequência a área superficial destas amostras tendem a diminuir.

5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras G, H e I apresentados na Figura 7. Observa-se a presença de bandas na região de 1477 cm^{-1} referente à vibração (CO_3^{2-}) (LIN et al.,2014). Também podemos observar bandas 900-1000 cm^{-1} atribuídos a vibrações de estiramentos assimétricos de Si-O-Si e Si-O não ligados, observamos bandas bem definidas em 464 e 511 cm^{-1} atribuídas de acordo com a literatura aos estiramentos Si-O e íons de Ca^{2+} (YAO et al., 2014). Observa-se um leve deslocamento

das bandas na região 900-1000 cm^{-1} e 400-600 cm^{-1} em função do aumento do tempo de calcinação, no entanto, os espectros das amostras apresentam perfis similares.

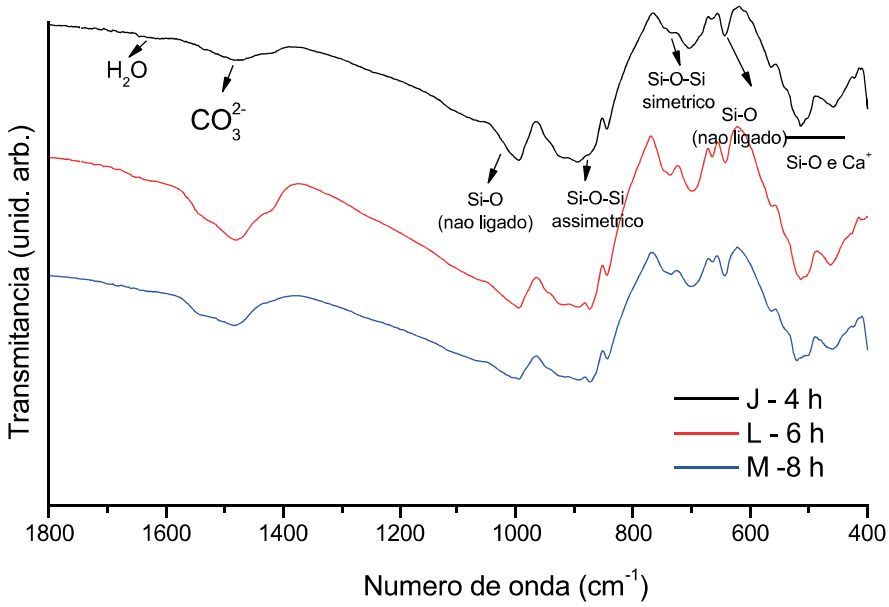
Gráfico 7 – Espectros de absorção na região do infravermelho do das amostras G, H e I tratadas a 800°C em diferentes tempos de calcinação.



Fonte: Próprio Autor.

O Gráfico 8 apresenta os espectros de absorção do infravermelho das amostras tratada a 900 °C em diferentes tempos de tratamento térmicos. Observa-se a presença de bandas na região de 1644 cm^{-1} atribuídas às moléculas de água adsorvida (LIN et al., 2014). Foi observada em 1477 cm^{-1} banda referente à vibração (CO_3^{2-}) (LIN et al.,2014). Bandas em torno 691 e 964 cm^{-1} referente ao Si-O não ligados, característico do $\beta CaSiO_3$ (NAGABHUSHANA et al., 2010 e YAO et al., 2014). Em adição pode-se observar bandas entre 563 e 705 cm^{-1} atribuída à vibração de alongamento simétrico Si-O-Si da rede de silicato tetraédrico, além disso, podemos observar bandas de baixas intensidades na forma de ombros em 1065 cm^{-1} e 563 cm^{-1}, que de acordo com a literatura é característica da estrutura wolastonita. Ainda de acordo com a literarura as bandas de absorção na região 400-500 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de íons de cálcio e vibrações de deformação das ligações Si-O, no presente trabalho observamos bandas bem definidas em 453 e 513 cm^{-1} (YAO et al., 2014).

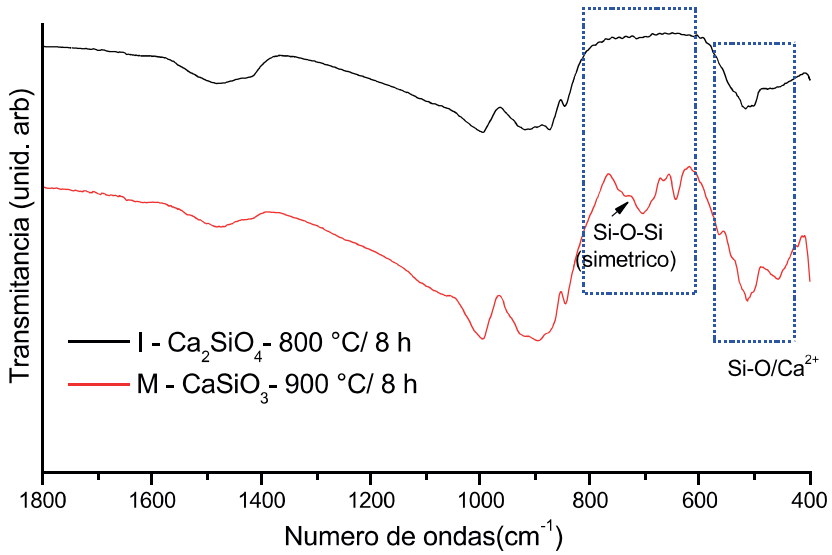
Gráfico 8 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras J, L e M tratadas a 900°C em diferentes tempos de calcinação.



Fonte: Próprio Autor.

O Gráfico 9 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras I e M, foi possível observar claramente diferenças nos perfis dos espectros nas regiões em torno de 642 e 704 cm^{-1} relacionadas com os estiramentos simétricos Si-O-Si e Si-O não ligados referente à estrutura $CaSiO_3$, os quais não aparecem no espectro da amostra tratada a 800 °C, acreditamos que este comportamento pode estar relacionado com o fato da heteroestrutura de silicato de cálcio ($CaSiO_3/Ca_2SiO_4$) tratada a 900 °C apresentar uma maior quantidade da fase $CaSiO_3$. Adicionalmente, observamos uma mudança no perfil dos espectros nas regiões 400 a 600 cm^{-1} relacionadas com os estiramentos de Si-O e íons de cálcio para a amostra tratada a 900 °C, o que também pode estar relacionado com a organização estrutural da fase wolastonita (YAO et al., 2014).

Gráfico 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho do Ca_2SiO_4 (fase larnita) e $CaSiO_3$ (fase wolastonita) tratadas a 800 °C e 900 °C por 8 horas, respectivamente.



Fonte: Próprio Autor.

Este comportamento sugere fortemente que o aumento da temperatura de tratamento termico promove mudanças significativas na organização estrutural destes materiais, corroborando as análises de raios-X destas amostras, em que foi possivel verificar a obtenção de heteroestruturas de silicatos com diferentes proporções das fases wolastonita e larnita na ($CaSiO_3/Ca_2SiO_4$ e $Ca_2SiO_4/CaSiO_3$) em função do aumento da temperatura.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

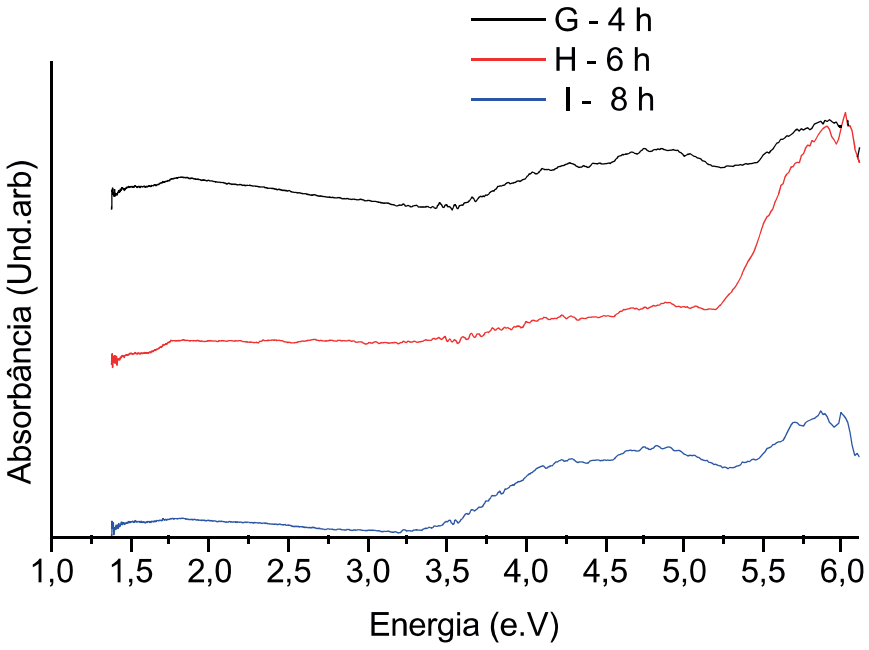
A partir das curvas de absorbância, representadas nos Gráficos 10 e 11, foi calculada a energia do "gap", utilizando o método de TAUC (WOOD; TAUC, 1972), Equação (16). Esse modelo divide o espectro em três regiões: A: região dos altos valores de energia do fóton (E); B: região dos valores médios de E; e C: Região dos baixos valores de E. Normalmente, apenas é levantado o valor do "Gap" Ótico, a partir de dados da Região A (SOLEDADE, 2003).

$$E\alpha = (E - Eg)^{1/n} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

Sendo: E = Enegia; Eg = Energia do gap óptico; α = absorbância; n = coeficiente experimental.

As curvas de absorção das heteroestrutura de Ca_2SiO_4-$CaSiO_3$ com fase majoritária para o Ca_2SiO_4 tratada a 800 °C em diferentes tempos de calcinação são apresentados gráfico 10. Foi observado para esses materiais duas principais regiões de transições eletrônicas uma em torno de 3.5 eV e outra em torno de 5.5 eV, por outro lado, literatura tem reportado para Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$ obtidos pelo método de combustão "*gap óptico*" em torno de 5.1 - 5.5 eV para ambas estruturas (VENKATARAVANAPPA et al, 2017; NAGABHUSHANA et al., 2010). Acreditamos que a presença de duas regiões de transição esteja relacionada com a interação das duas fases na composição da heteroestruturas, bem como, pelo método de síntese.

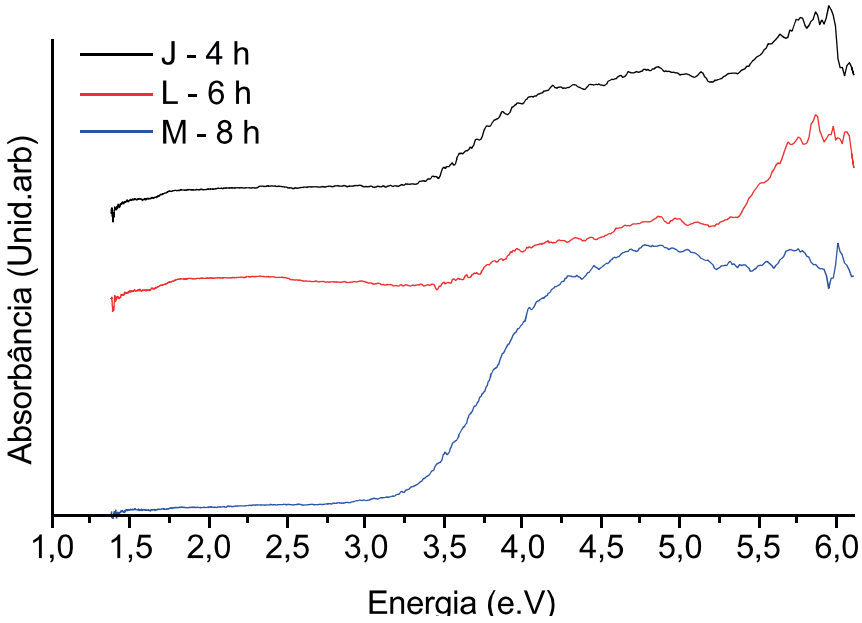
Gráfico 10 – Espectros de absorção na região Uv-Visível das Amostras G, H e I tratadas a 800 °C em diferentes tempos de calcinação



Fonte: Próprio Autor.

O Gráfico 11, apresenta os espectros de absorção para a heteroestrutura de $CaSiO_3$-Ca_2SiO_4 com fase majoritária do $CaSiO_3$ tratada a 900 °C em diferentes tempos de calcinação. Um comportamento semelhante foi observado em relação às amostras tratadas a 800 °C, ou seja, as amostras apresentam duas regiões de transições eletrônica, com *gap´s* variando em 3.4 - 5.4 eV. Podemos também observar uma suave mudança no perfil dos espectros em função da variação do tempo de calcinação (Gráfico 11).

Gráfico 11 – Espectros de absorção na região Uv-Visível das Amostras J, L e M tratadas a 900 °C em diferentes tempos de calcinação.



Fonte: Próprio Autor.

A fim de melhor avaliarmos a influencia da variação de temperatura e do tempo de calcinação na estrutura eletrônica dos silicatos de cálcio, calculamos os gaps ópticos dos materiais a partir dos espectros de absorção utilizando o método de TAUC, 1972. Os valores calculados são apresentados na Tabela 7, foi possível observar que o aumento do tempo de calcinação tende a favorecer maiores valores de *band gap* para ambos os materiais, com uma pequena exceção para a amostra Ca_2SiO_3 tratada a 800°C por 6 horas.

Tabela 7- Valores de energia do gap, para o Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$, em função da temperatura e tempo de calcinação (TAUC, 1972)

Amostra	Temperatura/tempo	Gap(e.V).	Gap(e.V)
Ca_2SiO_4	800 °C / 4h	4,2	5,4
	800 °C / 6h	3,4	5,5
	800 °C / 8h	4,3	5,5
$CaSiO_3$	900 °C / 4h	3,5	5,1
	900 °C / 6h	3,7	5,2
	900 °C / 8h	3,8	5,4

Fonte: Próprio Autor.

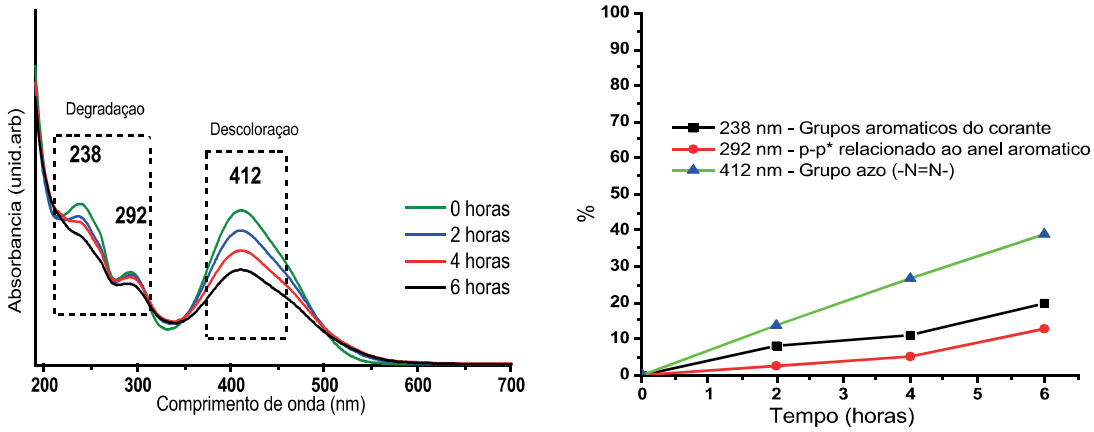
5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS.

É importante ressaltar que os testes fotocatalíticos foram executados apenas para as amostras de 800 °C e 900 °C tratados à 8 horas.

Os testes fotocatalíticos para a aplicação dos sistemas Ca_2SiO_4 e $CaSiO_3$ são análises representadas pelos espectros de absorção de UV-vis para o corante Remazol Amarelo Ouro. Em que sua absorção máxima para a coloração é em 412 nm referente ao grupo azo (-N=N-), o monitoramento em 238 nm e 292 nm, referentes aos grupos aromáticos e das ligações π-π* que são responsáveis pela degradação do corante.

Com o intuito de avaliar a influência das lâmpadas UV-C na descoloração e degradação do RNL, foi realizada a fotólise (sem utilizar o catalisador, apenas o corante e a radiação) com o corante a irradiação, na qual está representada no espectro de absorção no Gráfico 12.

Gráfico 12 – (a) Espectro de absorção molecular da fotólise contendo corante RNL em função do tempo e (b) Influência em porcentagem da fotólise do RNL



(a) (b)

Fonte: Próprio autor.

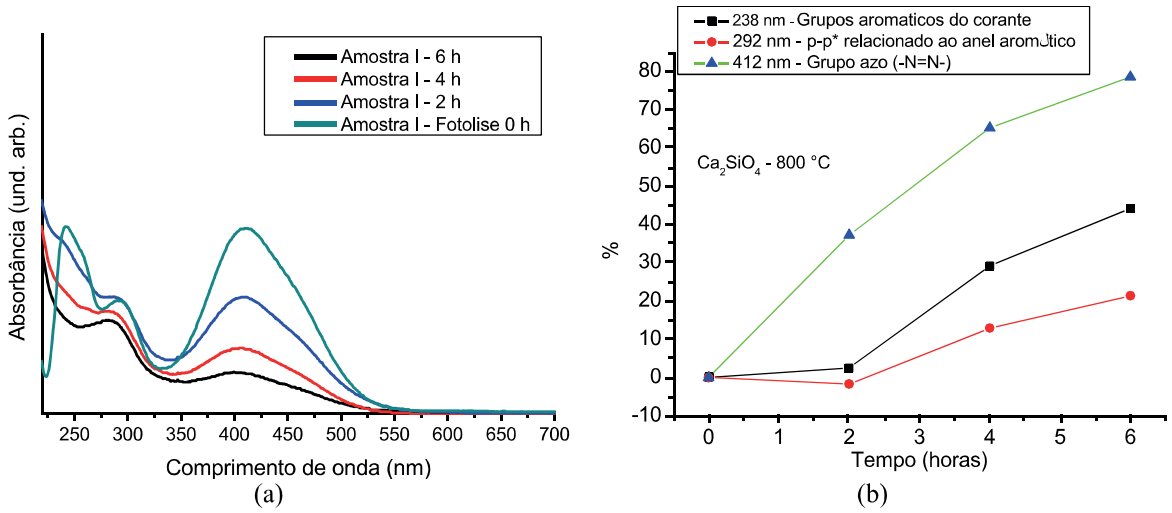
De acordo com o Gráfico 12 foi possível observar que a ação das lâmpadas de UV-C no corante RNL aumenta conforme o tempo de exposição. Onde resultou numa eficiência para as regiões de 412, 292 e 238 nm inferiores a 40%, 10% e 20%, respectivamente, para o tempo máximo de exposição (6 horas).

O Gráfico 13(a) apresenta os espectros de absorção da fotodegradação do corante RNL na presença do Ca_2SiO_4 tratado a 800 /°C por 8 horas. Observamos uma mudança no perfil das bandas de absorção do corante nas regiões 412, 292 e 238 nm em função do tempo reacional sob a presença do fotocatalisador, ou seja, à medida que aumentamos o tempo de

reacional diminui-se a intensidade das bandas de absorção, indicando a descoloração e degradação do RNL (Gráfico 13(a)).

Visando melhor avaliarmos a eficiência do material na descoloração e degradação do corante, foi calculada a porcentagem em função do tempo reacional para as três regiões de absorção do corante, o qual será apresentado no Gráfico 13(b). Nesse foi possível constatar que o material juntamente com as lâmpadas UV-C, apresentam um excelente potencial em relação à região de descoloração (412 nm) com 78 % em relação às regiões de degradação (238 e 292 nm) e 44 e 21 %, respectivamente.

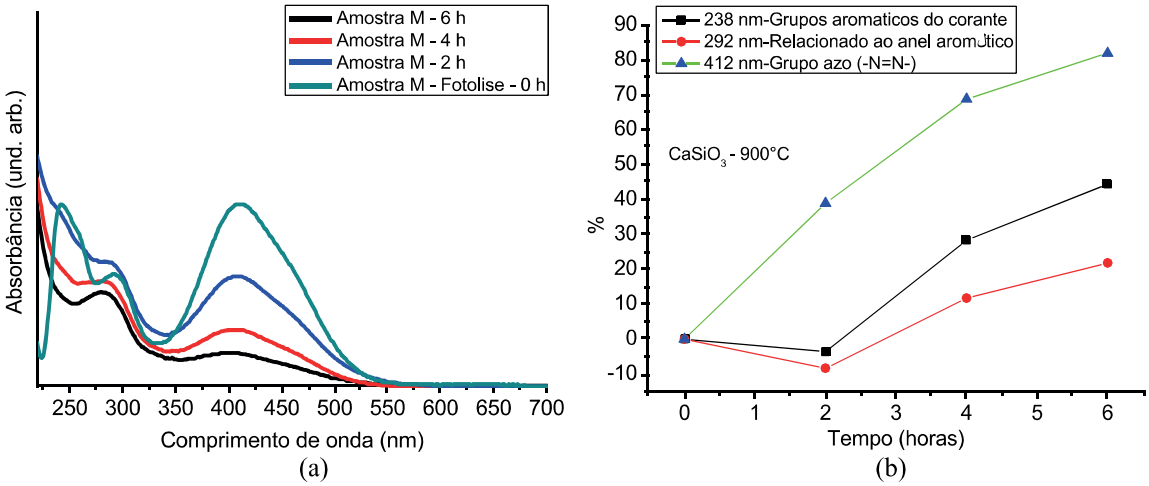
Gráfico 13 – (a) Espectro de absorção molecular da fotodegradação no RNL em função do tempo reacional para a amostra I (Ca_2SiO_4) tratada a 800 °C / 8 horas e (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL na presença do Ca_2SiO_4.



Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, o $CaSiO_3$ apresentou melhor resultado de descoloração em relação a Ca_2SiO_4, como podemos constatar nos gráficos 14(a) e 14(b), onde também apresentou uma diminuição das intensidades das bandas de absorção do RNL em função do tempo reacional (Gráfico 14(a)). Em relação à eficiência do material na descoloração e degradação do corante (Gráfico 14(b)), foi possível observar que o material juntamente com as lâmpadas UV-C também apresentam um potencial bastante promissor para a degradação e descoloração do RNL, com 82 % de descoloração (412 nm) e 44 e 21 % degradação (238 e 292 nm), respectivamente.

Gráfico 14 - (a) Espectro de absorção molecular da fotodegradação do RNL em função do tempo reacional para a amostra M ($CaSiO_3$) tratada a 900 °C / 8 horas e (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL na presença do $CaSiO_3$.



Fonte: Próprio autor.

Estes resultados corroboraram parcialmente com o que foi observado nos espectros de UV-visível destes materiais (Gráficos 10 e 11), os quais apresentaram duas principais regiões de transição eletrônica para ambas as amostras, indicando a presença de níveis intermediários nos *band gaps* destes materiais, que poderão estar diretamente relacionados com as interações nas diferentes composições das heteroestruturas de silicatos de cálcio, ou seja, uma com fase majoritária do Ca_2SiO_4 e a outra com fase majoritária do $CaSiO_3$.

Por fim, ambos os materiais são bastante promissores para aplicação na fotocatálise heterogênea. No entanto, faz-se necessário um estudo mais aprofundo em relação à otimização dos resultados primários aqui obtidos, tendo em vista que não foram avaliados alguns parâmetros que podem influenciar a obtenção de melhores resultados, tais como, concentração do fotocatalisador, pH, composições das amostras tratadas em diferentes tempos de calcinação, concentração do corante e intensidade da irradiação, os quais poderão ser realizados em estudos posteriores.

6 CONCLUSÕES

Heteroestrutura de silicatos de cálcio (Ca_2SiO_4-$CaSiO_3$) foram obtidos com êxito pelo método dos precursores poliméricos. Onde o DRX confirma a formação das fases dos silicatos de cálcio nas fases (Ca_2SiO_4-$CaSiO_3$) e ($CaSiO_3$-Ca_2SiO_4) temperaturas de 800 °C e 900 °C respectivamente com tempo de calcinação de 8 horas, estas condições experimentais influenciaram diretamente no tipo de silicato obtido em majoritariedade. Os espectros de infravermelho apresentaram modos vibracionais referentes às estruturas larnita e wolastonita. Além disso, o aumento da temperatura de cristalização favoreceu diferentes contribuições eletrônicas na região do *band gap* destes materiais, indicando as diferentes assimetrias geradas a partir das diferentes composições das heteroestruturas de silicatos de cálcio, corroborando com os estudos de DRX e Infravermelho. Em relação às propriedades fotocatalíticas utilizando o corante RNL, os resultados foram bastante promissores com 78 % para a descoloração com a amostra Ca_2SiO_4 com fase majoritária e 82 % amostra de $CaSiO_3$ com fase majoritária, já em relação a degradação dos grupos aromáticos observou-se 21 % e 44 % para ambas as amostras. Contudo, os resultados primários apresentados indicaram que estes possuem excelentes potenciais para aplicação em processo de fotocatálise heterogênea, sendo necessários estudos posteriores visando à otimização dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, G. B. Obtenção de Pigmento Cerâmico com base da Estrutura Cristalina da Wollastonita com Adição de íons Cromóforos, Cromo e Níquel. Joinville; Universidade do Estado de Santa Catarina, 2014. Dissertação de mestrado.

AL-NOAMAN, A.; RAWLINSON, S. C. F.; HILL, R. G. Bioactive glass-stoichimetric wollastonite glass alloys to reduce TEC of bioactive glass coatings for dental implants. Materials Letters. Vol. 94, (2013), p. 69-71.

ALVARENGA, J. M. A; FIDELES, R. A.; SILVA, M. V.; MURARI, G. F.; TAYLOR, J. G.; LEMOS, L. R.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. Fluid Phase Equilibria. Vol. 391 (2015), p. 1–8.

ALVES, C. F. Síntese e Caracterização do Sistema $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$. João Pessoa; Universidade Federal da Paraíba, 2007. Dissertação de mestrado.

BARAN, A.; BARZOWSKA, J.; GRINBERG, M.; MAHLIK, S.; SZCZODROWSKI, K.; ZORENKO, Y. Binding energies of Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in β-Ca_2SiO_4 doped with europium. Optical Materials. Vol. 35 (2013), p. 2107–2114.

BEDELEAN, I.; IVAN, I.; RACATOIAN, P. The production of synthetic wollastonite and diopside by using sílica-rich natural raw materials. Tile & Brick Internatioanal. Vol. 16, nº.2 (2000).

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. Quimica Nova. Vol. 32, n°. 7 (2009), p. 1926-1933.

BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A.; GIMENES, R.; PAIVA-SANTOS, C.O. Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. Materials Letters. Vol. 59 (2005), p. 3196 – 3199.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil. Vol.1, n°.3 (2012), p. 36-47.

CRHYSAFI, R.; PERRAKI, T. H.; KAKALI, G. Sol-gel preparation of $2CaO.SiO_2$. Journal of the European Ceramic Society. Vol. 27 (2007), p. 1707-1710.

CUI, Z.; JIA, G.; DENG, D.; HUA, Y.; ZHAO, S.; HUANG, L.; WANG, H.; MA, H.; XU, S. Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing $MSiO_3$:Eu_2þ (M¼Ca, Sr,Ba) phosphors for white LED. Journal of Luminescence. Vol.132 (2012), p.153–160.

DANION, A.; DISDIER, J.; GUILLARD, V.; JAFFREZIC-RENAULT, N. Malic acid photocatalytic degradation using a TiO_2-coated optical fiber reactor. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 190 (2007), p. 135–140.

DING, S. J.; SHIE, M. Y.; WANG, C. Y. Novel fast-setting calcium silicate bonecements with high bioactivity and enhanced osteogenesis in vitro. Journal of Materials Chemistry. Vol. 19 (2009), p. 1183–1190.

FARAH, R. S.; AZAM, A. A.; HAMID, M. A. A.; ISMAIL, H. Bioactivity and Cell Compatibility of β-Wollastonite Derived from Rice Husk Ash and Limestone. Journal of Materials. Vol. 10, n°. 1188 (2017), p.1-15.

FEDERMAN, S. R. Estudo da Tecnologia Sol-gel e Avaliação do seu Processo de Patenteamento. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. Dissetração de mestrado.

FELIPE-SESÉ, M.; ELICHE-QUESADA, D.; CORPAS-IGLESIAS, F.A. The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials. Ceram. Int. 2011, 37, 3019–3028.

FERNANDES, A. A. Sínteses de Zeólitas e Wolastonita Á partir da Casca do Arroz. São Paulo: Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares, 2006. Dissertação de mestrado.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N**.** Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Revista eletrônica em Gestão, educação e tecnologia ambiental. Vol. 18 n°1, (2014), p. 79-91.

FLORES-GARAY, K. A.; MARTÍNEZ-LUÉVANOS, A.; CRUZ-ORTIZA, B. R.; GARCÍA-CERDABY, L. A.; LÓPEZ-BADILLO, C.M. Síntesis de silicatos de calcio por el método Pechini e intercambio iónico de alginato de sodio-cloruro de cálcio. boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio. Vol. 55 (2016), p. 239–245.

FONSECA, M. G. Híbridos inorgânico-orgânicos Derivados da Reação de Filossicatos com Organossilanos. Quimica Nova. Vol. 26, nº. 5 (2003), p. 699-707.

FU, L.; YANG, X.; FU, Z.; WU, Z.; JEONG, J. H. Hydrothermal synthesis and tunable luminescence of $CaSiO_3:RE^{3+}$ ($RE^{3+}=Eu^{3+}$, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}) nanocrystals. Materials Research Bulletin. Vol. 65 (2015), p. 315–319.

GOBECHIYA, E. R.; YAMNOVA, N. A.; ZADOV, A. E.; GAZEEV, V. M. Calcio-Olivine g-Ca_2SiO_4: I. Rietveld Refinement of the Crystal Structure. Kristallografiya. Vol. 53, n°.3, (2008), p. 437–441.

GONÇALVES JR, P. R. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M. ; AZEVEDO, E..; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. Cerâmica. Vol. 52 (2006), p. 293-297.

GONÇALVES, M.R.F.; FILLIPETO, C.K.; VICENZI, J.; BERGMANN, C.P. Evaluation of mechanical performance of cement matrix composites with dispersed phases used in substitution to asbestos. Journal Construction and Building Materials. 2011, 25, 320–327.

GRAVINA, E. G. Caracterização Cristaloquímica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e Ti-granada da Região de Tapira. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. Tese de Doutorado.

GUIMARÃES, C. R. Perovskitas de zirconatos - Estanatos de cálcio aplicadas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro. Campina Grande: Universidade Estadual da Paraíba. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso.

GUO, X.; WU, J.; YIU, Y. M.; HU, Y.; ZHU, Y. J.; SHAM, T. K. Drug anocarrier interaction-tracking the local structure of calcium silicate upon ibuprofen loading with X-ray absorption near edge structure (XANES). Physical Chemistry Chemical Physics. Vol. 15 (2013), p. 15033–15040.

HENSTOCK, J. R.; CANHAM, L.T.; ANDERSON, S. I. Silicon: The evolution of its use in biomaterials: A Review. Acta Biomaterialia. Vol. 11 (2015), p. 17–26.

JONES, J. R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. Acta Biomaterialia. Vol. 9 (2013), p. 4457–4486.

JUNHAO ZHANG et al. Large Scale Preparation of b-$CaSiO_3$ Nanostructures by Solid-State Reaction in NaCl–H_2O(v) System at Lower Temperature. Journal American Ceramic Society. Vol. 98, n° 7 (2015), p. 2264–2268.

KALAIVANI, S.; SINGH, R. K.; GANESAN, V.; KANNAN, S. Effect of copper (Cu^{2+}) inclusion on the bioactivity and antibacterial behavior of calcium silicate coatings on titanium metal. Journal of Materials Chemistry B. Vol. 2, (2014), p. 846–858.

KALLA, P.; MISRA, A.; GUPTA, R. C.; CSETENYI, L.; GAHLOT, V.; ARORA, A. Mechanical and durability studies on concrete containing wollastonite–fly ash combination. Construction and Building Materials. Vol. 40, (2013), p. 1142–1150.

KE, S.; CHENG, X.; WANG, Y.; WANG, Q.; WANG, H. Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain. Ceramics International. Vol. 39 (2013), p. 4953–4960.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciências dos Minerais. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat, 23ª Ed. Porto Alegre: Editora Bookman. 2012.

KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C.S. Manual of Mineralogy, 21º ed., revised. New York. John Wiley & Sons Inc. (1999).

KULKARNI, S.; NAGABHUSHANA, B.M.; PARVATIKAR, N.; KOPPALKAR, A.; SHIVAKUMARA, C.; DAMLE, R. Dielectric and electrical studies of Pr^{3+} doped nano $CaSiO_3$ perovskite ceramics. Materials Research Bulletin. Vol. 50 (2014), p. 197–202.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova. Vol. 25, nº 1 (2002), p. 78-82.

LEAL, C. S. M. Solubilidade De Corantes Azo . Covilhã: Universidade da Beira Interior, 2011. Dissertação de mestrado.

LEE, J.D. Quimica Inorgânica não tão concisa. 5ª ed. São Paulo: Inglesa, 1999.

LIN, K.; ZHAI, D.; ZHANG, N.; KAWAZOE, N.; CHEN,G.; CHANG, J. Fabrication and characterization of bioactive calcium silicate microsphere for drug delivery. Ceramics International. Vol. 40 (2014), p. 3287–3293.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. Quimica Nova. Vol. 38, No. 1, (2015) p.106-117.

LU, B. Q.; ZHU, Y. J.; AO, H. Y.; QI, C.; CHEN, F. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide/calcium silicate mesoporous nanocomposites as a promising vehicle for drug delivery. ACS Applied Materials & Interfaces. Vol. 4 (2012), p. 6969–6974.

MEDEIROS, A. L. Influência do Método de Síntese e Caracterização Microestrutural de pós compósitos de NiO-$Ce_{1-x}Eu_xO_2$-ð para anodos catalíticos de células a combustível. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013. Dissertação de Mestrado.

MEISZTERICS, A.; SINKÓ, K. Sol–gel derived calcium silicate ceramics. Colloids and surfaces. Vol. 319, (2008), p.143-148.

MOURA, K. F. TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante . João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba; 2013. Dissertação de Mestrado.

NAGABHUSHANA, H.; NAGABHUSHANA, B.M.; KUMAR, M.; PREMKUMAR, H.B.; SHIVAKUMARA, C.; CHAKRADHAR, R.P.S. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of $CaSiO_3$: Dy^{3+} nanophosphors. Philosophical Magazine. Vol. 90, n°. 26 (2010), p. 3567-3579.

NUNES, J. M. A.; ESPINOSA , J. W. M.; GURGEL, M. F. C. PIZANI; P. S. LEAL, S. H; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO,V. Photoluminescent properties of lead zirconate powders obtained by the polymeric precursor method. Ceramics International. Vol. 38 (2012), p. 4593–4599.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C; GARCIA, J. C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO/ HO/ UV process. Water Science and Technology. Vol. 65(2012), p. 1392-1398.

PALAN, C. B.; KOPARKAR, K.A.; BAJAJ, N.S.; OMANWAR, S. K. Synthesis and TL/OSL properties of $CaSiO_3$: Ce biomaterial. Materials Letters. Vol.175 (2016), p. 288–290.

PAN, Y.; YIN, J.; ZUO, K.; YAO, D.; XIA, Y.; LIANG, H.; ZENG, Y. The sintering behavior and mechanical properties of $CaSiO_3$ bioceramics with B_2O_3 addition. Ceramics International. Vol. 42 (2016), p. 9222–9226.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same to form a capacitor. US Patent 3330697.Vol. 11(1967).

PEIXOTO, E. M. A. SILÍCIO. Química Nova. N°. 14 (2001).

POULOPOULOS, S. G; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials B. Vol. 129 (2006), p. 64-38.

PRADO, L. R.; RESENDE, N. S.; SILVA, R. S.; EGUES, S.M.S; SALAZAR-BANDA, G. R. Influência do método de síntese para a preparação de nanopartículas de titanato de bário. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. (COBEQ). Florianópolis- SC. 2014.

PROVENZANO, C. A. S. Caracterização Petrográfica, Química Mineral E Petrogênese do Kimberlito Alfeu I - Canguçu/RS e uma Revisão Conceitual de Magmatismo e Rochas Kimberlíticas. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. Dissertação de mestrado.

QUANMAO, Y.; YUFENG, L.; SHAN, W.; XINGDONG, L.; XINYANG, H.; XIAOXIA, L. Luminescent properties of $Ca_2SiO_4:Eu^{3+}$ red phosphor for trichromatic white light emitting diodes. Journal of rare earths.Vol. 26, n°.6 (2008), p.783-786.

RANGEL, J. H. G.; SANTOS, H. C. C.; OLIVEIRA, M. M.; LONGO, E. Síntese e caracterização estrutural de SnO_2 dopado com Ni. Journal Holos. Vol. 4 (2011), p. 112-127.

RAUF, M.A.; BUKALLAH, S. B.; HAMMADI, A.; SOLIMAN, A.; HAMMADI, F. The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V_2O_5/TiO_2. Chemical Engineering Journal. Vol. 129 (2007), p. 167–172.

RAUF, M.A.; SALMAN ASHRAF, S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. Review. Chemical Engineering Journal. Vol. 151 (2009), p. 10–18.

RIBEIRO, C. S. Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatálise heterogênea sob radiação visível. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Dissertação de Mestrado.

SCHLEIER, R; GALITESI, C. R. L.; FERREIRA, E. C. M. Silício e cálcio: uma abordagem antroposófica. Arte Médica Ampliada Vol. 34, n° 3 (2014), p. 102-113.

SERGHIOU, G. C.; HAMMACK, W. S. Pressure induced amorphization of wollastonite ($CaSiO_3$) at room temperature. The Journal of Chemical Physics. Vol. 98, n°. 12 (1993), p. 9830-9834.

SHAHSAVARI, R.; CHEN, L.; TAO, L. Edge dislocations in dicalcium silicates: Experimental observations and atomistic analysis. Journal Cement and Concrete Research. Vol. 90 (2016), p. 80–88.

SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. REVIEW. The Royal Society of Chemistry. (2013).

SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Vol. 4, n°. 2 (2009), p. 26-31.

SIMONSEN, M. E. Heterogenous Photocatalysis. Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. (2014), p. 135–170.

SKORB, E. V.; USTINOVICH, E.A.; KULAK, E.A.; SVIRIDOV, E.A. Photocatalytic activity of TiO_2:In $2O_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane. and azo dyes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 193 (2008), p. 97–102.

SOLEDADE, L.E.B. Fotoluminescência de $SrTiO_3$ Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2003. Tese de doutorado.

SOARES, J. L. Sintese e Caracterização de Silicatos Dopados com Íons Cd^{2+} e Eu^{3+} Pelo Método do Sal Fundido com menor temperatura. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2010. Dissertação de mestrado.

SOUZA, S. C.; SOUZA, M. A. F.; LIMA, S. J. G.; SANTOS, M. R. C.; FERNANDES, V. J.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G. E SANTOS, I. M. G. The effects of Co, Ni and Mn on the thermal processing of Zn_2TiO_4 pigments. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 79 (2005), p. 455–459.

SREEKANTH CHAKRADHAR, R. P.; NAGABHUSHANA, B. M.; CHANDRAPPA, G. T.; RAMESHA, K. P.; RAO, J. L. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics. Review. Materials Chemistry and Physics. Vol. 95 (2006), p. 169–175.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(Ca,Sr)ZrO_3$ and $Ca(Sn,Zr)O_3$ perovskite compounds. Journal of Physics and Chemistry of Minerals. Vol. 36 (2009), p. 403–413.

THOMPSON, S. P.; DAY, S. J.; PARKER, J. E.; EVANS, A.; CHIU C. TANG, C. C. Fine-grained amorphous calcium silicate $CaSiO_3$ from vacuum dried sol–gel – Production, characterisation and thermal behaviour. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 358 (2012), p. 885–892.

TURKMEN, O.; KUCUK, A. AKPINARN, S. Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. Journal Ceramics International. Vol. 41 (2015), p. 5505–5512.

VASALA, S.; KARPPINEN, M. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. Journal Progress in Solid State Chemistry. Vol. 43 (2015), p. 1-36.

VENKATARAVANAPPA, M.; VENKATACHALAIAH, K. N.; BASAVARAJ, R.B.; PRASANNA KUMAR, J.B.; DARUKA PRASAD, B.; NAGABHUSHANA, H. Photoluminescence properties of dy^{3+} activated Ca_2SiO_4 nanophosphor for wled applications. Journal Inorganic and Nano-Metal Chemistry. (2017), p. 2470-1564.

WEN, J.; XIE, J.; CHEN, X.; LI, X. A review on g-C_3N_4-based photocatalysts. Applied Surface Science. Vol. 391 (2017), p. 72–123.

WEN, J.; YEUNG, Y. Y.; NING, L.; DUAN, C. K.; HUANG,Y. ZHANG, J.; YIN, M. Effects of vacancies on valence stabilities of europium ions in β-Ca_2SiO_4: Eu phosphor. Journal of Luminescence. (2016) p.1-25.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. American Physical Society Journals. Vol. 5, n°. 8 (1972), p. 3144 -3151.

YAMNOVA, N. A.; ZUBKOVA, N. V.; EREMIN, N. N.; ZADOV, A. E.; GAZEEV, V. M. Crystal Structure of Larnite β-Ca_2SiO_4 and Specific Features of Polymorphic Transitions in Dicalcium Orthosilicate. Crystallography Reports. Vol. 56, n°. 2 (2011), p. 235–245.

YAO, S. Y.; WANG, P.; SHAO, D.; CAO, H. X.; ZHANG, W. W. Effect of ZnO on preparation and properties of $CaSiO_3$ glass–ceramics. Materials Research Innovations. Vol. 18 (2014), p. 661-664.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO2. Energy Procedia. Vol. 50 (2014), p. 559-566.

ZHANG, J.; HUANG, M.; YANAGISAWA, K.; YAO, S.; QIU, Y.; ZHENG, H. Large Scale Preparation of β-$CaSiO_3$ Nanostructures by Solid-State Reaction in NaCl–H_2O(v) System at Lower Temperature. Journal American Ceramic Society. Vol. 98, n°.7 (2015), p. 2264–2268.

ZHANG, Y.; WANG, D.; WANG, F.; JIANG, S.; SHU, Y. Modification of dicalcium silicate bone cement biomaterials by using carboxymethyl celulose. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 426 (2015), p.164–168.

ZHOU, L.; YAN, B. Sol–gel synthesis and photoluminescence of $CaSiO_3:Eu^{3+}$ nanophosphors using novelsilicate sources. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 69 (2008), p. 2877–2882.

ZHU, L.; SOHN, H. Y. Cellular growth of 2M-wollastonite in flux growth process relevant to preparation of high aspect ratio particles. Jornal Advances in Applied Ceramics. Vol. 115, n°. 3 (2016), p.137-143.

ZOCCAL, J. V. M.; AROUCA, F. O.; GONÇALVES, J. A. S. Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanoparticles by the Method Pechini. Materials Science Forum (Online). Vol. 660 (2010), p. 385-390.