

Vidro dopado com európio (Eu): uma tecnologia inovadora

Introdução

Os vidros são materiais que fazem parte do nosso dia a dia, seja em janelas, espelhos, recipientes, telas de celulares, entre outras aplicações. Mas qual é a química por trás desses materiais tão comuns? A química dos vidros é bastante complexa e fascinante, envolvendo uma combinação de elementos químicos e processos de fabricação específicos. A composição química dos vidros pode variar de acordo com a finalidade do material. Em geral, o vidro é composto por uma mistura de óxidos metálicos, como sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), cal (CaO), óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O). Essa mistura é fundida em altas temperaturas (geralmente acima de 1000°C) [1] para formar o vidro após passar por um processo de resfriamento imediato (choque térmico). A sílica é o principal componente do vidro e é responsável por sua transparência e resistência. Ela é obtida a partir da areia, que é composta principalmente por sílica. Este óxido é considerado um formador de vidro. A alumina é adicionada para aumentar sua resistência química e térmica e é considerada modificadora de estrutura. O cálcio é adicionado para reduzir a viscosidade do vidro durante a fusão, permitindo que ele seja moldado mais facilmente. Já o sódio e o potássio são adicionados para diminuir a temperatura de fusão do vidro. Além desses componentes básicos, outros óxidos metálicos podem ser adicionados ao vidro para modificar suas propriedades, como o óxido de chumbo (PbO), que aumenta o índice de refração do vidro, tornando-o mais adequado para lentes e prismas ópticos. A composição química dos vidros pode ser ajustada para obter diferentes propriedades físicas e químicas, como resistência mecânica, resistência a altas temperaturas, transparência, índice de refração, dentre outras. [2] Isso torna o vidro um material muito versátil e amplamente utilizado em diversas áreas da tecnologia, como na fabricação de dispositivos eletrônicos, fibra óptica, embalagens, vidros especiais para indústria aeroespacial e automotiva, dentre outras. [3]

Por ser encontrado em diversos locais durante o dia, geralmente não se dá a devida importância de sua utilidade e às vezes não se nota que está presente em tantos materiais. Mas dentre suas principais aplicações mais modernas, está presente em smartphones, tablets e TVs; na proteção de tela desses dispositivos, proporcionando maior resistência a impactos e arranhões; na indústria automotiva, como para-brisas, vidros laterais e traseiros (nesse caso na forma de vidro laminado, que é composto por camadas de vidro e polímeros que proporcionam maior resistência a impactos e melhor isolamento acústico); na fibra óptica, que é um meio de transmissão de dados através de feixes de luz (composta por um núcleo de vidro ultrapuro, revestido por uma camada de material dielétrico e amplamente utilizada em telecomunicações, internet de alta velocidade e televisão por assinatura) [3]; na indústria de embalagens, para a produção de garrafas, potes e recipientes de alimentos (por ser inerte e não reativo). E existem até os que são resistentes à radiação e outras condições extremas. [4] Em resumo, o vidro é um material multiuso que, devido às suas propriedades, destaca-se na sociedade atual. Na Química, faz parte da ciência dos materiais e tem sido amplamente estudado.

O vidro é um material não-cristalino ou amorfo, o que significa que não possui uma estrutura cristalina ordenada como a maioria dos sólidos. Ao contrário dos cristais, que possuem uma estrutura altamente organizada e regular, o vidro não apresenta um padrão definido em sua disposição atômica. Em vez disso, sua estrutura é composta de uma rede tridimensional, na qual os átomos estão organizados aleatoriamente, sem um padrão regular. [5] Ao resfriar rápido, as partículas perdem mobilidade antes de se

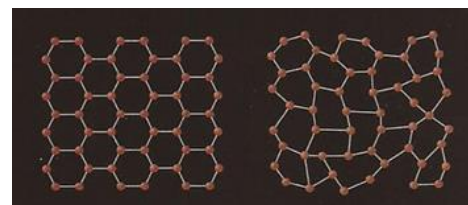


Figura 1. Estrutura cristalina (esq.) e não-cristalina (dir.). [5]

ordenarem. Essa falta de ordem é o que confere ao vidro suas propriedades únicas, como a transparência e a capacidade de ser moldado facilmente (Figura 1).^a

A presença de metais em vidro pode alterar suas propriedades físicas e químicas, bem como sua aparência. A adição de alguns deles, como o cobre (Cu), pode proporcionar condução de corrente, essencial para o setor eletrônico, por exemplo, em telas de celulares sensíveis ao toque. Outros metais podem afetar a cor do vidro, para materiais decorativos e mesmo laboratoriais, como o âmbar. Ferro (Fe) dá a tonalidade marrom ou verde; cobre (Cu) e cobalto (Co) dão o tom azul; ouro (Au) dá o tom avermelhado; manganês (Mn) dá o tom violeta; cádmio (Cd) dá o tom amarelo.^a

Já a adição de pequenas quantidades de impurezas a um material, para modificar suas propriedades, é chamado de dopagem. Em vidros, a dopagem é geralmente usada para alterar suas propriedades ópticas e elétricas. Por exemplo, a adição de európio (Eu), que faz parte da série dos terras-raras ou lantanídeos na Tabela Periódica, pode tornar o vidro luminescente. E esta pode ser uma estratégia interessante, pois tais vidros são identificados pela presença de luz ultravioleta (UV). [4]

Ao contrário do que se imaginou no passado, os elementos terras-raras não são tão raros, pois são encontrados em quantidades até maiores que outros metais. Por exemplo, o túlio (Tm) é mais abundante do que metais como prata (Ag) e mercúrio (Hg). [6] A China detém o monopólio desses minérios, pois dois terços deles estão presentes nesse território e é responsável por 97% da exportação mundial dos terras-raras. [7] Os terras-raras possuem papel fundamental em aplicações tecnológicas e biológicas estratégicas. O európio (Eu), assim como o térbio (Tb), são usados em compostos luminescentes, devido à capacidade de emitir luz quando estimulados por radiação. Os materiais luminescentes podem converter energia luminosa, elétrica ou mecânica, em radiação eletromagnética na região do visível, ultravioleta e infravermelho. Assim, podem ser usados em *lasers*, sondas biológicas, sistemas de iluminação, marcadores luminescentes, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), sistemas antifalsificações, como em notas de euro e real, por exemplo. Európio e térbio são usados nas cédulas, para serem identificados por UV. [6] Vidros dopados com európio são produzidos justamente para adquirirem a forma luminescente e também serem revelados quando estimulados por UV, emitindo a luz vermelha.

Experimento, resultados e discussão

O processo de fabricação do vidro é complexo e requer equipamentos e técnicas específicas, envolvendo altas temperaturas e materiais químicos. Num laboratório equipado para estudo de vidros, realizou-se um experimento para produzir um vidro comum dopado com európio. Num cadinho de platina foi adicionado fosfito de sódio (Na_3PO_3) (70% m/m), óxido de zinco (ZnO) (20% m/m), óxido de sódio (Na_2O) (9,7% m/m) e óxido de európio (Eu_2O_3) (0,3% m/m). Após o forno ter alcançado a temperatura ideal, de cerca de 1030°C, a mistura foi fundida por aproximadamente 7 min. Em seguida, foi despejada em uma superfície de metal para resfriamento instantâneo, promovendo assim um choque-térmico. No mesmo momento o vidro foi formado e apresentou aspecto frágil e incolor a olho nu (Figuras 2 a 6). É importante ressaltar que, embora o vidro seja frágil, ele pode apresentar propriedades mecânicas e térmicas específicas, dependendo de sua composição, espessura e método de fabricação.



Figura 2 - Mistura com a composição do vidro



Figura 3 - Aquecimento da mistura no forno



Figura 4 - Resfriamento da mistura em placa



Figura 5 - Prensagem para resfriamento e conformação



Figura 6 - Vidro fino, quebradiço e incolor a olho nu

^a MANZANI, D. *Palestra sobre Vidros*. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

Porém, a presença de európio proporcionou uma característica especial, conferindo a propriedade luminescente a este vidro, fazendo-o emitir luz vermelha quando estimulado pela radiação UV (Figura 7). Isso ocorre porque o európio possui elétrons em suas camadas internas que podem ser excitados quando expostos à radiação. Quando esses elétrons retornam ao seu estado fundamental, emitem energia na forma de luz. O pesquisador que estudou este fenômeno foi Niels Bohr (1885-1962) e o chamou de transição eletrônica. Trata-se de um fenômeno fundamental que ocorre quando um ou mais elétrons absorvem energia extra e passam de um nível de menor energia para outro de maior energia (salto quântico ou excitação eletrônica), e ao retornarem ao estado fundamental, emitem a mesma quantidade de energia, porém, na forma de luz na região do visível, dependendo do comprimento de onda. [6] A intensidade e cor podem depender de diversos fatores, como a quantidade de európio adicionada e a composição do vidro em si. No caso do európio no vidro, a fonte de energia usada para excitar os elétrons, então, é a radiação ultravioleta e é importante ressaltar que a emissão ocorre na região do visível, sendo perceptível a olho nu. A luz branca de LED, por exemplo, não faz releva a cor vermelha deste elemento.

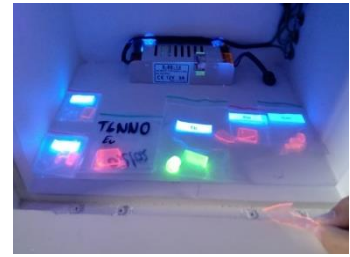


Figura 7. No canto direito inferior, entre os dedos, vidro produzido, emitindo luz vermelha quando exposto à radiação UV. Ao fundo, outros vidros com presença de Eu e um com Tb, emitindo luz verde.

Os lantanídeos na forma iônica absorvem radiação eletromagnética desde o ultravioleta até o infravermelho, passando pelo visível. As transições eletrônicas ocorrem nas subcamadas 4f incompletas. Este efeito produz um padrão de cor denominado RGB (*Red, Green and Blue*), como pode ser observado na Figura 8. E estas cores são as responsáveis por produzir as outras. O padrão RGB é utilizado nas telas de TV e outros tipos de tela para gerar imagem de alta qualidade. [8]

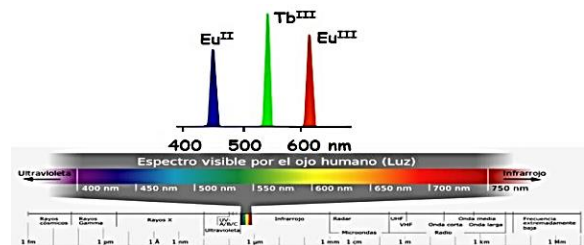


Figura 8. Emissão no visível dos compostos Eu e Tb [8]

A absorção de fótons para a excitação eletrônica é conhecida como fotoluminescência. E deste processo podem advir outros dois chamados de fluorescência e fosforescência, que a princípio podem ser enquadrados como fotoluminescência, mas que têm diferenças entre si. Na fluorescência, os elétrons permanecem no estado excitado por muito pouco tempo após cessar a energia de excitação e rapidamente decaem, emitindo luz. Já na fosforescência, o tempo de permanência é maior. [8] Como exemplo, no quarto de uma criança, quando se vê o brilho das estrelinhas que acendem no escuro imediatamente após o apagar das luzes (que seria a fonte de excitação), este fenômeno é a fluorescência. Já em alguns interruptores de luz, quando ao apagar das luzes, estes vão acendendo de forma mais lenta e permanecem por mais tempo, o fenômeno é a fosforescência. Para o európio no vidro, o fenômeno observado foi de fluorescência, pois foi possível observar a cor vermelha imediatamente após acender a radiação UV.

Uma das formas de intensificar a emissão de luz, relatada por SANTANA [8], ocorre quando se combina o európio ou outro lantanídeo com um complexo que também tenha capacidade de emitir luz visível ao ser estimulado com radiação UV. Neste sistema há uma rede hospedeira, com presença de uma fase cristalina, baseada em fósforos (materiais luminescentes) com um centro luminescente ativador. Neste complexo há a parte orgânica que absorve a radiação ultravioleta e transfere para o íon európio, que, por sua vez, emite luz na região do visível, conforme Figura 9. [8]

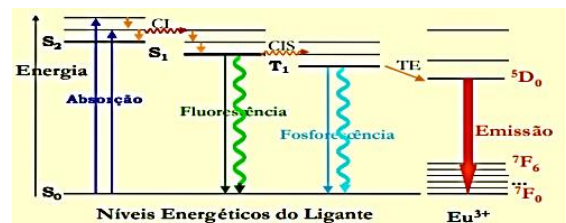


Figura 9. Mecanismo de transferência de energia do complexo para o Eu^{3+} [8]

(CI= Conversão Interna / CIS= Cruzamento Intersistema / TE= Transferência de Energia). As setas sólidas indicam a absorção e emissão de radiação)

Com todas estas observações, nota-se a relevância desta tecnologia inovadora e recente, cada vez mais explorada juntamente com outros elementos terras-raras, que vêm revolucionando a ciência por meio de aplicações em dispositivos eletrônicos e em materiais rastreáveis ao utilizar a luz UV.

Conclusão

O vidro é um material versátil e essencial para inúmeras aplicações tecnológicas. Seu processo de fabricação envolve o uso de equipamentos e técnicas específicas, bem como altas temperaturas e composições variadas. É um material não-cristalino, de arranjo desordenado, cujas propriedades são responsáveis pela transparência e moldabilidade. No experimento realizado produziu-se um vidro dopado com európio (Eu^{3+}), um elemento que confere propriedades luminescentes ao vidro. Quando exposto à radiação, os elétrons do európio são excitados e, ao retornarem ao estado fundamental, emitem energia na forma de luz vermelha, na região do visível. A intensidade e cor da luminescência dependem de diversos fatores e podem ser intensificados por técnicas específicas. As aplicações ultratecnológicas desta dopagem vão desde dispositivos eletrônicos a materiais rastreáveis pela utilização de luz UV.

Bibliografia

- [1]. Unifal-MG. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. Disponível em: <https://www.unifal-mg.edu.br/ppgcem/wp-content/uploads/sites/116/2020/06/NaturezaEstrut_Prop_Vidro-Saint-Gobain-2000.pdf> Acesso em: 20 fev 2023.
- [2]. QNEsc. Vidros. Disponível em: <<http://qnesc.sbjq.org.br/online/cadernos/02/vidros.pdf>>. Acesso em: 20 fev 2023.
- [3]. FEUP. MATERIAL O VIDRO. Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~vpfreita/mce04008_O_vidro.pdf> Acesso em: 15 fev 2023.
- [4]. Universidade Federal de Juiz de Fora. Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro. Disponível em: <<https://repositorio.ufjf.br/jspui/bitstream/ufjf/2972/1/alexandrepeixotodocarmo.pdf>> Acesso em: 10 fev 2023.
- [5]. CPRM. Cristais. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Cristais-2715.html?tpl=printerview>>. Acesso em: 18 mar 2023.
- [6]. GOMES, E.M.; BARROSO, F.; SCHUELER, G.; FIORETT, P.C. Sistema de ensino pH: ensino médio. Caderno 1: Química – 1ª série – Itinerário Formativo – São Paulo: SOMOS Sistemas de Ensino, 2020.
- [7]. FIORETT, P.C. et al. Sistema de ensino pH: ensino médio. Caderno 1: Química – 3ª série – 1. ed. – São Paulo: SOMOS Sistemas de Ensino, 2017.
- [8]. SANTANA, T.S.S.; MENEZES, J.F.S. A química dos lantanídeos európio e térbio: Uma oficina contextualizada no Ensino Técnico. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v. 6, n.12, p. 95106-95125 dec. 2020. Disponível em: <<https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/21109/16818>>. Acesso em: 18 mar 2023.