

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química SP-2016

Autor: Rafael de Queiroz Garcia

Série: segunda (2015) do Ensino Médio

Profa.: Sabrina Louzado

Colégio: Petrópolis

Cidade: São Bernardo do Campo

Luz na Química

A luz é um dos fenômenos mais complexos pertencentes à natureza. O mundo é visto da maneira especificamente humana por conta de como se concebe o seu espectro. Entretanto, sua importância não se limita à percepção do mundo, pois possui a capacidade de transformar o ambiente, interagindo com a matéria e de ser reagente, produto ou até catalisadora de uma reação química. Além disso, a energia luminosa, como todo tipo de energia, é possivelmente transformada em outras, como a elétrica.

Para todas as tecnologias fora necessário um ponto de partida, como um elemento, uma substância ou um fenômeno. Desta forma, para criar, o homem precisa ocasionalmente regressar ao passado e recapitular algo. Ao estabelecermos um paralelo com as tecnologias ligadas à luz, a pirita, as Terras Raras e o silício são três exemplos de como propriedades são amplamente redescobertas durante a história e podem resultar em usos totalmente diversos.

O homem primitivo desenvolveu maneiras de produzir o fogo, fonte de luz e calor extremamente necessária para a sobrevivência na época. Entre as mais conhecidas, está a produção de faíscas pelo atrito entre a pirita e a sílex ou o quartzo. Uma das reações que tem a possibilidade de ocorrer é a oxidação da pirita, que não acontece em condições normais por falta de uma energia de ativação, neste caso, fornecida pelo atrito. Outras reações de oxirredução também ocorrem, gerando a faísca e permitindo a combustão do material combustível, na maioria das vezes, matéria orgânica.

A iluminação por combustão continua presente nos dias de hoje, principalmente para a decoração, como ocorre com o uso da vela. A pirita, encontrada em abundância na natureza, também continua muito atual e com aplicações importantes, como a produção de ácido sulfúrico. Ultimamente, pesquisas a respeito desta substância foram retomadas por conta da sua alta capacidade de absorver luz solar, pois desta forma, haveria a possibilidade de servir para a produção de células fotovoltaicas. Formam-se películas muito mais finas do que com as células atuais de silício, característica essencial para a preservação do material, como também geração de um campo elétrico maior. Porém, a pirita não conduz bem eletricidade e isto só se agrava quando a luz solar a decompõe. Deste modo, procuraram-se substâncias similares à pirita nas características térmicas e que compensassem o fator elétrico, como o Fe_2SiS_4 e Fe_2GeS_4 , cujas eficiências se tenta aprimorar¹. Assim, talvez seja uma tecnologia que esteja disponível para o mercado daqui alguns anos com mais alguns aprimoramentos, pois mesmo não possuindo uma das maiores eficiências já obtidas, ferro, silício e enxofre são extremamente abundantes na natureza, além do fato de o processo de fabricação ser muito limpo e sustentável.

Prosseguindo na história da iluminação artificial, no século XIX os lâmpões à gás tiveram uma melhora na intensidade quando usavam-se malhas constituídas de elementos conhecidos como terras raras (TR). Esta classificação de elementos envolve o grupo dos lantanídeos, o elemento ítrio e o escândio. Todos possuem altos potenciais oxidativos, por isto sempre foram encontrados como óxidos na natureza e o fato de serem difíceis de isolar, o que era agravado pela similaridade química das TR, levava a ideia de que já se encontravam isolados. Todos estes óxidos confundidos com elementos acabaram na classificação de "terras". O termo "raras", deve-se ao desconhecimento da

1

□ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Photovoltaics. Disponível em: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/08/f18/2014SunShotPortfolio_PV.pdf. Acesso em: 1 de Nov. 2015

abundância desses elementos na natureza na época em que foram descobertos . Existem algumas exceções como o túlio e o lutécio, mas, em suma, são encontrados com facilidade na natureza. As TR possuem grande aproximação com aplicações óticas atuais. Foram as contínuas pesquisas que revelaram a potencialidade desses elementos, sendo usados em lâmpadas fluorescentes, lasers, LEDs e até OLEDs, que são os LEDs feitos à partir de substâncias orgânicas principalmente.

Para entender as aplicações das terras raras, é importante conhecer o processo de fluorescência. Por conta da energia dos elétrons ser quantizada, ao colocá-los em um estado excitado, portanto, fornecendo energia, esta parcela de energia também deve ser especificamente quantizada. Isto explica porque comprimentos de onda específicos devem ser utilizados para excitar determinados elétrons de um elemento ou substância, pois terão de se adequar às interações eletrônicas. Após excitado, o elétron tende a voltar para o seu estado fundamental e emitir radiação. Quando a substância é iluminada por comprimentos de onda pertencentes ao ultravioleta, raios x ou raios catódicos e posteriormente reemite um fóton de radiação visível, o processo é chamado de fluorescência. Um outro fenômeno, chamado de fosforescência, difere do anterior devido às transições proibidas de retorno ao estado fundamental do elétron, o que aumenta o tempo de re-emissão da luz.

A iluminação por lâmpadas fluorescentes acontece por meio da passagem de corrente elétrica pelo gás inerte da lâmpada, liberando radiação ultravioleta que será incorporada pelo material fosfórico presente na superfície interior dos tubos e re-emitida em forma de radiação visível. No começo, eram utilizados halofosfatos, como o $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, entretanto, estes impediram a diminuição progressiva do diâmetro dos tubos das lâmpadas. Desta forma, para obter as lâmpadas fluorescentes compactas, foi necessário o uso das terras raras.

| Cor | Emissão (nm) | Matriz | Ativador |
|----------|--------------|--------------------------------------|------------------|
| Azul | 450 | BaMgAl ₁₀ O ₁₇ | Eu ²⁺ |
| Verde | 541 | CeMgAl ₁₁ O ₁₉ | Tb ³⁺ |
| Vermelho | 611 | Y ₂ O ₃ | Eu ³⁺ |

A tabela acima² mostra os componentes de uma lâmpada constituída exclusivamente de TR. Os ativadores são as substâncias emissoras de luz, cada um com um específico espectro do sistema RGB. A matriz é do que constitui-se a rede cristalina, cuja função é alojar os íons ativadores e, quando presentes, os sensitizadores. Estes, por sua vez, têm a função de "estocar" energia para fornecer aos ativadores, aumentando as emissões e a eficiência da lâmpada.

O sistema RGB tem por fim a aparência de luz branca, pois os três tipos de cones, células oculares que identificam as cores para os seres humanos, funcionam nas bandas do vermelho, verde e azul. Logo, ao sofrerem as reações fotoquímicas por conta destas três bandas, simultaneamente, os cones repassam a informação de luz branca para o cérebro.

Estima-se que a era da fluorescência virá a acabar algum dia, tendo como substituintes os LEDs e OLEDs. O consumo de energia elétrica é menor para ambos em relação aos métodos de iluminação anteriores, porém, o alto custo e o de fabricação e o impacto ambiental causado, por exemplo, por metais pesados, ainda são empecilhos para a implantação definitiva destas tecnologias. A sigla "LED" traduzida significa "diodo emissor de luz" e consiste em um diodo, componente eletrônico, que possui junção P-N e atua com polarização direta. Para conduzir corrente, este diodo, por exemplo, de silício, necessita de um lado energizado com cargas positivas(P), e um com negativas(N). Esta diferença de cargas se dá pela dopagem do material, que em semicondutores do tipo P

2

² SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. Revista virtual de química, Ribeirão Preto, v. 7, n.1, Jan./Fev. 2015. Disponível em: <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewArticle/941>. Acesso em: 2 de Nov. 2015.

consiste em substituir alguns átomos de silício por outros com menos elétrons na camada de valência, como o alumínio, assim formando os "gaps" ou "buracos" onde o elétron de outro átomo se aloja. Já para o tipo N, o inverso é realizado, adicionando-se átomos com mais elétrons de valência, como o fósforo. Por fim, dependendo de como se aplica a corrente, percebe-se um resultado totalmente diferente. Na polarização reversa, o diodo será um ótimo isolante elétrico. Na polarização direta, um ótimo condutor de eletricidade. Porém, há a necessidade de a corrente superar o potencial da junção para que haja a condução efetiva da eletricidade pelo diodo. O valor específico de voltagem necessário para isto será a respectiva voltagem do LED. Por último, a emissão da luz ocorre pelo fenômeno da eletroluminescência, a capacidade de um elemento transformar energia elétrica em luz.

O prêmio Nobel de Física de 2014 foi conquistado por Hiroshi Amano, Isamu Akasaki e Shuji Nakamura³ devido ao desenvolvimento dos LEDs azuis, o que possibilitou a criação de lâmpadas LED de luz branca. Algo similar ao sistema RGB é empregado neste tipo de LED, sendo um composto o responsável por se excitar com a luz azul e re-emitir a amarela. Como toda a luz azul não será re-emitida, uma coordenação de amarelo e azul será a responsável por constituir a aparente luz branca. Novamente, as terras raras estão presentes. As granadas de ítrio e alumínio (como $Y_3Al_5O_{12}$), dopadas com Ce^{3+} , compõem os luminóforos emissores de luz amarela e são ideais por conta da alta estabilidade, evitando a degradação por conta de elevações de temperatura, fator preocupante de muitos LEDs.

Nota-se que a aplicação das TR em lâmpadas fluorescentes e em LEDs é muito parecida, a emissão se dá por um efeito fotoluminescente. Porém, para os OLEDs, as terras raras podem ocupar um papel mais central. Os compostos orgânicos eletroluminescentes geralmente possuem faixas de emissão de uma

3

³ Nobelprize.org, "The Nobel Prize in Physics 2014". Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/. Acesso em: 14 de Nov. 2015.

extensão grande e uma eficiência quântica de emissão muito baixa. Partindo do uso de TR em OLEDs, os dois efeitos podem ser revertidos.

Adentrando a explicação das características espectroscópicas das TR, é inevitável citar a influência dos orbitais 4f incompletos para os lantanídeos e a blindagem que eles sofrem pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Esta configuração converge para finas e bem definidas bandas de emissão. Por isto as TR possuem aplicações em diversos tipos de processos luminescentes, incluindo os eletroluminescentes. Portanto, as TR podem ser emissoras diretas de OLEDs e os sensitizadores, anteriormente utilizados em lâmpadas fluorescentes para o fornecimento de energia ao ativador, neste caso, são substituídos por moléculas orgânicas e o processo de transferência de energia passa a ser chamado de "efeito antena"⁴. Há uma série de condições para que possa ocorrer, como o estado tripleto da molécula orgânica ser compatível com o estado excitado de emissão do íon. Entretanto, se todas forem administradas corretamente, poderão ser alcançadas eficiências quânticas altíssimas utilizando os OLEDs compostos de TR.

Regressando em toda a história, para a sílex ou o quartzo citados, ambos ricos em silício, em tempos primitivos não era imaginável que o quartzo seria utilizado em métodos de espectrofotometria por conta do fato de não absorver radiação ultravioleta e que, simultaneamente, o silício extraído do mesmo seria utilizado em células fotovoltaicas, justamente por absorver certas bandas de luz e transformar em eletricidade. Soam até como usos opostos. Atualmente, diversas tecnologias dependem do silício, como os LEDs, lasers, tratamentos odontológicos e a microeletrônica.

4

⁴ PUC-RIO. Os íons Terras-Raras. Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10657/10657_4.PDFXXvmi=fqMMkV4UhGrK7PFkvgSZIKthLjwNKJL1azOuuSqMATxHKe2guVfeGKwr45gPO3R0CGu7AWUbQtSCIVSeS9szT12Z7iOVmHWZns7Xp29hv3Tf0MtSWWsRZvQ6PG3cn0bMsiLTmVbT0590SDTPBnlATzHJgKWFL9rfsd9PakJapSbjv5a8tSlosq9Jb6pXfRdl6mxgHir8bDslJDQdwAD01MKdSab93oR9LqqtJSDVv6EgJvtg67h7U2kNcwWfVPpl . Acesso em: 1 de Nov. 2015

O curioso uso na odontologia se dá pela fotopolimerização, consistindo na aplicação de luz em resinas, muitas contendo silicatos, que endurecem com a formação de polímeros, tornando-se ferramentas de restauração ou vedação. Na microeletrônica, também não é claro onde uma técnica ótica se encaixa. Desta vez, não é o silício que atua, mas sim, o que sofre o tratamento. A fotolitografia, como sugere a origem da palavra, é uma "gravura feita pela luz", portanto, é a técnica utilizada para desenhar os circuitos de silício para microprocessadores.

Todos estes exemplos, que partem da pirita, das terras raras e do silício, indicam a importância da retomada de um elemento ou substância pela química de materiais e a química experimental como um todo para o desenvolvimento de novas tecnologias ligadas à ótica. Um composto pode servir de base para a pesquisa e obtenção de outro, como também ser utilizado diretamente na tecnologia. Pode ser potencializador do próprio processo, precisar de um potencializador ou até ser o de um outro composto, ao mesmo tempo que ambos possuem aplicações óticas. Há diferenças no uso puro ou uma composição mista. Estruturas cristalinas, interações eletrônicas, todas exercem uma diferenciação tremenda. Afinal, as interações luz-matéria são infindas e novas possibilidades são criadas todos os dias. Assim, um ano como o de 2015, não homenageia a luz somente se referindo ao que já fora criado com ela, como é importante para um indivíduo e para o coletivo ou sua fundamentalidade na natureza. Há uma grandeza muito maior que descreve como a luz será utilizada para muito mais.