



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

VINÍCIUS DE SOUZA FERRAZ OLIVEIRA

**DESIGN DE NOVAS ESTRUTURAS TRIBUMECANOLUMINESCENTES
UTILIZANDO ANÁLISE COMPUTACIONAL PARA APLICAÇÃO NO SETOR
AEROESPACIAL**

Recife

2024

VINÍCIUS DE SOUZA FERRAZ OLIVEIRA

**DESIGN DE NOVAS ESTRUTURAS TRIBUMECANOLUMINESCENTES
UTILIZANDO ANÁLISE COMPUTACIONAL PARA APLICAÇÃO NO SETOR
AEROESPACIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Aeroespacial. Área de concentração:

Ciências e Tecnologias Aeroespaciais.

Orientador (a): Prof. Dr. Carlos Augusto do Nascimento Oliveira

Coorientador (a): Prof. Dr. Severino Alves Junior

Recife

2024

VINICIUS DE SOUZA FERRAZ OLIVEIRA

DESIGN DE NOVAS ESTRUTURAS TRIBUMECANOLUMINESCENTES
UTILIZANDO ANÁLISE COMPUTACIONAL PARA APLICAÇÃO NO SETOR
AEROESPACIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de mestre em Engenharia Aeroespacial.

Aprovada em: 18/12/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Augusto do Nascimento Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Rogério Pontes de Araujo (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Oliveira, Vinicius de Souza Ferraz.

Design de novas estruturas tribumecanoluminescentes utilizando análise computacional para aplicação no setor aeroespacial / Vinicius de Souza Ferraz Oliveira. - Recife, 2024.

76f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial, 2024.

Orientação: Carlos Augusto do Nascimento Oliveira.

Coorientação: Severino Alves Junior.

Inclui referências.

1. Propriedades luminescentes; 2. Estados tripletos de energia; 3. Rendimento quântico; 4. Monitoramento da saúde estrutural; 5. Propriedades tribumecanoluminescentes. I. Oliveira, Carlos Augusto do Nascimento. II. Alves Junior, Severino. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico a conclusão deste trabalho aos meus amados e falecidos, pai que até pouco tempo se esforçou no decorrer da minha vida para que eu conseguisse me distinguir entre os demais na aquisição do conhecimento, cultura e educação, e mãe, que tanto vibrou e se orgulhou pelas minhas conquistas, e que se aqui estivesse estaria muito orgulhosa.

AGRADECIMENTOS

O momento em que você dá passos em qualquer direção escolhendo um caminho novo para a sua vida causa um efeito cascata no universo ao seu redor. O universo ao meu redor é a minha família e os amigos mais próximos. São os que mais sofrem com tudo que precisamos abdicar, com toda ajuda que precisam nos dar, sofrem com nossas frustrações, com nossa quase desistência, sofrem com nossas dores.

Aqui eu deixo um agradecimento mais que especial a minha esposa Clariana Feitoza por todos os dias de amor, paciência e dedicação a mim; a minha filha Letícia Ferraz por me mostrar que desistir não é uma opção; ao meu falecido pai Janílson Gomes por me dar a oportunidade de honrar seus esforços e a minha falecida mãe Jeane Ferraz, que tanto sonhou e vibrou com minhas conquistas;

Agradeço também, e enormemente, a minha amiga Thayanne Serpa, por toda parceria, dedicação e ajuda ao longo do curso e da nossa Startup, a qual dedico também esta conclusão; aos amigos Gabriel Urquiza e Sanderson Malta, que em caráter de urgência se prontificaram a me ajudar com a renderização e a geração dos cálculos em seus softwares das novas estruturas, dispondo do seu tempo também tomado sem qualquer tipo de objeção.

Por último, agradeço ao meu amigo e Professor Doutor Severino Alves Junior, por toda complacência, condescendência, conhecimento e tempo a mim doado indiscriminadamente; e ao meu também amigo orientador Professor Doutor Carlos Oliveira, por tanto me persuadir a não desistir nos momentos mais críticos.

A todos o meu muito obrigado!

RESUMO

A busca por técnicas de monitoramento de estruturas com maior eficiência e de forma não invasiva, com redução do tempo de ociosidade da manutenção, vem se mostrando necessária à medida que novas propriedades são descobertas e materiais avançados são desenvolvidos por estudos. Dessa forma, a técnica de Monitoramento da Saúde Estrutural (*Structural Health Monitoring- SHM*, em inglês) aplicada ao setor aeroespacial traz consigo a grande importância e possibilidade de mesclar propriedades específicas do material e tecnologias. A partir do sistema desenvolvido por patente, onde faz uso de estruturas com características triboluminescentes e fotoluminescentes, há a exploração dessas propriedades luminescentes capazes de promover interação com o sistema de monitoramento. Com isso, o estudo faz uso de um complexo de Terras Raras como estrutura principal como forma de substituição à matriz desse sistema na obtenção de resultados teóricos-computacionais propondo uma análise fatorial substituindo grupos externos de CF_3 por grupos NH_2 , CH_3CH_2 , CH_3 e NO_2 , sendo fortes receptores/doadores. Como resultado foram obtidos os valores de energia dos estados tripletos para cada uma das propostas, onde a substituição por NH_2 possuiu indícios de melhores rendimentos quânticos, localizando-se na banda de transmissão 5L_8 para compostos $Eu(III)$. Assim, a análise computacional das propostas se mostraram viáveis na substituição do produto matriz do sistema de monitoramento, havendo a manutenção das propriedades de luminescência e projeção favorável de aplicação como material de recobrimento em estruturas aeroespaciais/aeronáuticas, como por exemplo, na fuselagem de aeronaves.

Palavras-chave: Propriedades luminescentes; Estados tripletos de energia; Rendimento quântico; Monitoramento da saúde de estrutural.

ABSTRACT

The search for techniques for monitoring structures with greater efficiency and in a non-invasive way, with reduced maintenance downtime, is proving necessary as new properties are discovered and advanced materials are developed through studies. Therefore, the *Structural Health Monitoring* (SHM) technique applied to the aerospace sector brings with it the great importance and possibility of merging specific material properties and technologies. Based on the system developed by patent, which uses structures with triboluminescent and photoluminescent characteristics, these luminescent properties are explored, capable of promoting interaction with the monitoring system. Therefore, the study uses a Rare Earth complex as the main structure as a way of replacing the matrix of this system in obtaining theoretical-computational results, proposing a factor analysis replacing external groups of CF_3 with groups NH_2 , CH_3CH_2 , CH_3 and NO_2 , being strong recipients/donors. As a result, the energy values of the triplet states were obtained for each of the proposals, where the substitution with NH_2 had evidence of better quantum yields, located in the $^5\text{L}_8$ transmission band for Eu(III) compounds. Thus, the computational analysis of the proposals proved to be viable in replacing the matrix product of the monitoring system, maintaining the luminescence properties and favorable projection of application as a covering material in aerospace/aeronautical structures, such as in aircraft fuselage.

Keywords: Luminescent properties; Triplet states of energy; Quantum yield; Structural health monitoring.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Frequência e tipos de danos que ocorrem em aeronaves	19
Figura 2 –	Localização das fraturas por fadiga	20
Figura 3 –	Representação esquemática sistema SHM com sensores ativos	23
Figura 4 –	(a) Modelo em CAD da asa de uma aeronave, (b) primeiro modo de vibrar obtido pela Análise em Elementos Finitos.	24
Figura 5 –	Modo Pitch-catch de teste de ultrassom	25
Figura 6 –	Ensaio por líquido penetrante	26
Figura 7 –	Ensaio por Correntes parasitas (<i>Eddy Current</i>)	26
Figura 8 –	Técnica Geral de ensaio de radiologia	27
Figura 9 –	Representação dos estados excitados singleto e tripleto a partir do estado fundamental	29
Figura 10 –	Representação do diagrama de Jablonski	30
Figura 11 –	Célula unitária piezoelétrica (PZT)	32
Figura 12 –	Geometria de coordenação para complexos de lantanídeos (III)	33
Figura 13 –	Mecanismo de transferência de energia dos complexos com íons Ln^{3+} , como exemplo o complexo Tb (TDPHEN) (AMFPP) ₃	34
Figura 14 –	Exemplo de compostos poliaromáticos com propriedades luminescentes	35
Figura 15 –	Diagrama de Jablonski para complexos de Ln^{3+}	36
Figura 16 –	Fluxo de obtenção de dados no Sistema de Monitoramento	38
Figura 17 –	Coordenação de polímeros Ln (III) (a) face a face e por (b) empacotamento alternado intermolecular	40
Figura 18 –	Estrutura base Eu(III) utilizada para propostas de substituição	41
Figura 19 –	Imagens TL (a-c), modelos de preenchimento dos espaços intermoleculares $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$, $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpedot})]_n$, e $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpt})]_n$ (d-f)	41
Figura 20 –	Espectro de emissão $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$ no estado sólido ($\lambda_{\text{ex}} = 380\text{nm}$)	42
Figura 21 –	Rendimentos quânticos de luminescência Eu(III) em função da energia do estado tripleto mais baixa do ligante.	43

Figura 22 –	Fluxograma das etapas experimentais	46
Figura 23 –	Fluxograma das etapas teóricas	46
Figura 24 –	Combinação das novas estruturas	53
Figura 25 –	Estrutura base Eulll utilizada para propostas de substituição	54
Figura 26 –	Proposta de substituição Componente_01	54
Figura 27 –	Proposta de substituição Componente_02	55
Figura 28 –	Proposta de substituição Componente_03	55
Figura 29 –	Proposta de substituição Componente_04	55
Figura 30 –	Proposta de substituição Componente_05	56
Figura 31 –	Proposta de substituição Componente_06	56
Figura 32 –	Proposta de substituição Componente_07	56
Figura 33 –	Proposta de substituição Componente_08	57
Figura 34 –	Equação de Correlação da curva de Latva et al. a partir do levantamento dos dados gráficos	60
Figura 35 –	Gráfico de conversão logarítmica dos dados e os de correlação	60
Figura 36 –	Gráfico de correlação entre curva polinomial e pontos de energia tripleto dados por Latva et al.	61
Figura 37 –	Estrutura proposta otimizada com RM1/Sparkle de $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$	63
Figura 38 -	Estrutura proposta otimizada com RM1/Sparkle de $\text{Eu}(\text{NO}_2\text{NO}_2\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$ - Componente 01	65
Figura 39 –	Diagramas de nível de energia mostrando os possíveis canais de transferência de energia intramolecular da estrutura do Componente_01.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tipos de luminescências e modos de excitação	29
Tabela 2 –	Comparação entre as principais diferenças, vantagens e limitações em cada método.	49
Tabela 3 –	Tabela do experimento fatorial aleatorizado	51
Tabela 4 –	Energias de estados de excitação dos grupos de substituição	57
Tabela 5 –	Tempo de vida (τ) de 0,72 ms, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para os sistemas Eu^{3+} obtidos de medições de luminescência e comparação com valores teóricos das estruturas propostas. Ordem crescente de Ω_4 . *Referência (artigo 4 – dicetona).	
Tabela 6 –	Polarizabilidade dos receptores	64
Tabela 7 –	Os valores das energias singleto e tripleto e seus respectivos R_L .	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

END	Ensaio não destrutivo
FL	Fotoluminescente
LUMPAC	<i>LUMinescence PACkage</i>
ML	Mecanoluminescente
MEF	Método dos Elementos Finitos
OLED	Organic light emitting diodes
PZT	Piezomecanoluminescente
SHM	<i>Structural Health Monitoring</i>
TL	Triboluminescente
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. introdução	14
1.1 Objetivos	18
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	18
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	18
2. revisão da literatura	19
2.1 Monitoramento da saúde estrutural (SHM)	21
2.2 Ensaio para detecção da saúde estrutural em aeronaves	24
2.2.1 <i>Ultrassom</i>	25
2.2.2 <i>Líquido penetrante</i>	25
2.2.3 <i>Eddy Current</i>	26
2.2.4 <i>Radiografia</i>	27
2.3 propriedades envolvidas no SISTEMA DE MONITORAMENTO	28
2.3.1 <i>Luminescência</i>	28
2.3.2 <i>Propriedades Fotoluminescentes (FL)</i>	30
2.3.3 <i>Propriedades Triboluminescentes (TL) ou Mecanoluminescentes (ML)</i>	31
2.3.4 <i>Propriedades piezoelétricas (PZT)</i>	31
2.4 lantanídeos	32
2.4.1 <i>Európio</i>	36
2.5 SISTEMA SHM PIEZOMEKANOLUMINESCENTE	37
2.5.1 <i>Análises Computacionais: propriedades luminescentes</i>	38
2.6 estado da arte para os novos complexos	39
2.6.1 <i>“Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituent”</i>	39
2.6.2 <i>“Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield”</i>	42
3. metodologia	45
3.1 PROPOSTA DE NOVAS ESTRUTURAS luminescentes	45
3.2 ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS ESTRUTURAS PROPOSTAS	46
4. resultados e discursÃO	51
4.1 PROPOSTA DE NOVAS ESTRUTURAS luminescentes	51
4.2 ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS ESTRUTURAS PROPOSTAS	57
5. Conclusão	69
REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

É notável a crescente busca pelo desenvolvimento técnico-científico de novos materiais e os respectivos aprimoramentos nos casos dos materiais já existentes, tanto na área acadêmica quanto na industrial. No setor aeronáutico, os materiais têm grande destaque e relevância, devido à sua ampla aplicação aos mais diversos sistemas (mecânicos, hidráulicos, estrutural, elétrico-eletrônico, computacional, dentre outros). Nesse cenário, é bastante relevante compreender as propriedades e os processos de tratamento de materiais, visando garantir produtos e equipamentos de melhor qualidade e maior facilidade de manutenção.

Os materiais de aplicação do setor da aviação possuem elevados custos e qualquer tipo de intervenção gera grandes prejuízos, sobretudo aos relacionados à manutenção seja ela preventiva ou preditiva.

Segundo a revista “Engenharia em Aeronáutica”, em sua matéria de “Impacto em vôo”, Edição 126, agosto de 2006, “o Ministério da Aeronáutica contabilizou 480 incidentes envolvendo a colisão de aves com aviões no país, principalmente durante o pouso ou a decolagem. ”

A segurança e a eficiência das operações de uma aeronave dependem diretamente da seleção desses materiais e posteriormente a sua aplicação, ao utilizar o que mais se adequa atingindo o máximo da eficiência desejada. Desse modo, compreender os materiais e os processos mais adequados passam a ser uma preocupação recorrente.

As peças e itens de uso em aeronaves são identificados de modo específico pelos fabricantes, sendo que tais elementos sofrem forças atuantes durante sua operação, havendo a necessidade de se ter um controle rigoroso dessas peças. Atualmente, há deficiências nos setores aeroespacial e aeronáutico no que diz respeito à forma de se promover manutenções e acompanhamento das avarias ocorridas ao longo do tempo. As estruturas são submetidas à esforços contínuos, o que torna necessária a busca por novos materiais que promovam longevidade. Na ausência de mais tempo de vida útil, busca-se um monitoramento dessas estruturas

de forma mais eficiente, baseado em técnicas existentes que são utilizadas para obter esse tipo de manutenção preditiva.

A Administração Federal de Aviação (FAA) estabelece uma classificação para as intervenções de manutenção em aeronaves, designadas como Letter Checks, que variam em intensidade. O Check A é tipicamente realizado entre 500 e 800 horas de voo, podendo ser efetuado durante os intervalos entre os turnos de operação. O Check B, por sua vez, ocorre a cada 3 a 6 meses e pode exigir um período de intervenção de até três dias. Já o Check C é programado entre 15 e 21 meses e pode demandar até quinze dias para sua conclusão. Por fim, o Check D é realizado a cada 5 a 6 anos e pode necessitar de até 70 dias de intervenção. A intensidade das intervenções para cada tipo de check é influenciada pelo porte das aeronaves. Além disso, cada tipo de check requer estruturas específicas para sua execução: enquanto o Check A pode ser realizado em um hangar do aeroporto, o Check D deve ser conduzido em uma base de manutenção especializada.

Segundo Silva (2014), cada modelo de aeronave possui tipos e intervalo de inspeção adequados, com base principalmente nesses esforços atuantes, sendo que a relação de soluções é fundamentada em testes estruturais e históricos de eventos ocorridos.

Ao longo desses anos vê-se a necessidade da renovação de fatores que temporizam e priorizam essa manutenção nas estruturas que são submetidas a diferentes carregamentos, esforços e degradações. Com isso, tornou-se necessário um sistema mais rigoroso no processo de avaliação dessas estruturas, com uso de técnicas as quais acompanham as áreas de interesse no aparecimento de danos.

A utilização dessas técnicas é assim denominada SHM (*Structural Health Monitoring*), que nada mais são do que técnicas que monitoram a saúde estrutural de interesse, sendo de comum aplicação para se manter o controle de manutenção e ciclo de vida (Pollock et al., 2021; SILVA, 2014). De acordo com Hall (1999), o SHM é uma validação e a análise dos dados técnicos obtidos servem para facilitar as decisões de gerência do ciclo de vida da estrutura, sendo assim um sistema capaz de detectar e interpretar possíveis mudanças nessa estrutura. Outras formas de verificação são: a detecção de falhas baseadas em vibração, a detecção de falhas

baseadas no modelo Modal, que podem ser obtidas através de um ponto de excitação e muitos sensores, ou uma fibra excitante com um ou mais sensores fixados, métodos baseados no domínio do tempo e da frequência, entre outros e outros métodos, todos para aumentar a segurança e reduzindo custos de manutenção das respectivas estruturas. A grande maioria desses modelos de monitoramento não podem ser realizados de forma instantânea, sendo claramente preferencial que a análise seja feita em tempo real.

Sistemas avançados de monitoramento de integridade estrutural podem assim ser realizados por detecção da ocorrência de um dano, identificação desse dano na estrutura, identificação do tipo de dano ocorrido, avaliação da extensão do dano e do tempo de vida restante (RYTTER, 1993) para uso da estrutura sem que a mesma venha entrar em colapso. Neste cenário destacam-se os ensaios estruturais não destrutivos (NDE) como uma vertente de identificação de danos de modo não invasivo à estrutura. A precisão dessas técnicas NDE, principalmente as que se utilizam de propriedades químicas e físicas, se mostraram mais promissoras, com um maior nível de confiabilidade no monitoramento das estruturas em relação as de métodos mais tradicionais. Dessa forma, a exploração de novas técnicas tornou-se necessária sendo uma proposta o uso das propriedades luminescentes dos materiais.

Com isso, há diversas vertentes a serem permeadas por características com propriedades luminescentes, dentre elas as triboluminescentes, fotoluminescentes, entre outras, podendo também ser combinadas com outros equipamentos e acessórios de modo a tornar mais efetivo o monitoramento das estruturas de interesse. Dentre os complexos de Lantanídeo que apresentam tais características citadas, temos em destaque o íon Európio por apresentar cores luminescentes mais puras, sendo mais explorado que os demais.

Partindo de tais princípios, foi desenvolvido em patente um produto de inovação capaz de promover tal monitoramento, fazendo uso de um verniz/tinta PU (poliuretano) como forma de recobrimento a ser aplicado sobre a superfície de aeronaves, junto a um sistema embarcado capaz de fazer a leitura em tempo real da integridade estrutural por meio de comunicação direta, bem como a detecção localizada na presença da ocorrência de danos. Esse produto tem por propriedade a

junção da capacidade piezoelétrica e a mecanoluminescência, obtendo assim um material piezomecanoluminescente.

Os materiais piezomecanoluminescentes, cumprindo seu papel de material avançado e inovador, tem como característica fundamental emitir sinais luminosos na presença de qualquer fissura, quebra ou rompimento da sua estrutura atômica. Esse sinal luminoso pode ser captado por sensores que por sua vez podem ser transformados em sinais de alerta através de uma leitura e uma interpretação por um sistema embarcado.

Algumas dificuldades no processo ainda precisam ser melhor avaliadas, como por exemplo a detecção em peças pequenas internas da aeronave, como parafusos, arrebites e estruturas internas, como longarinas e nervuras. Como solução imediata prever que tais peças deveriam vir aplicadas já na fabricação. E para ser mais específico essa dificuldade não estaria em aplicar o verniz com o material tribumecanoluminescentes, mas sim, em captar os sinais através de sensores ópticos internamente. Apesar de as peças internas não estarem expostas a intempéries naturais causados por atrito e pequenas colisões, mas estão sujeitas a oxidações, torções, deflexões, onde os sensores poderiam relatar desgastes com a mesma eficiência.

Por conseguinte, o projeto tem como proposta a análise computacional de novas estruturas baseadas no produto matriz sintetizado na patente para substituição do complexo de base a ser dissolvido ao material de recobrimento, o qual possa apresentar características luminescentes, auxiliando no monitoramento da saúde estrutural.

Em posse desse novo material sintetizado, a continuação da proposta é a de aplicação na superfície da aeronave com a criação de um sistema de sensores captadores de sinais tribumecanoluminescentes externos e um sistema de hardware embarcado que possa fazer essa leitura e localização do dano em tempo real, e informar a tripulação e o hangar via satélite sobre a necessidade de reparos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Objetivo geral*

Estudo teórico por meio de análise computacional de novas estruturas de complexos Terras Raras com íons de Európio (III) buscando um melhor rendimento quântico nos diferentes arranjos estruturais desse complexo, como proposta de substituição da matriz do produto dissolvido em material de recobrimento com características luminescentes e projeção de aplicação em estruturas aeroespaciais através da captação dos sinais mecanoluminescentes por sensores.

1.1.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos são assim expostos:

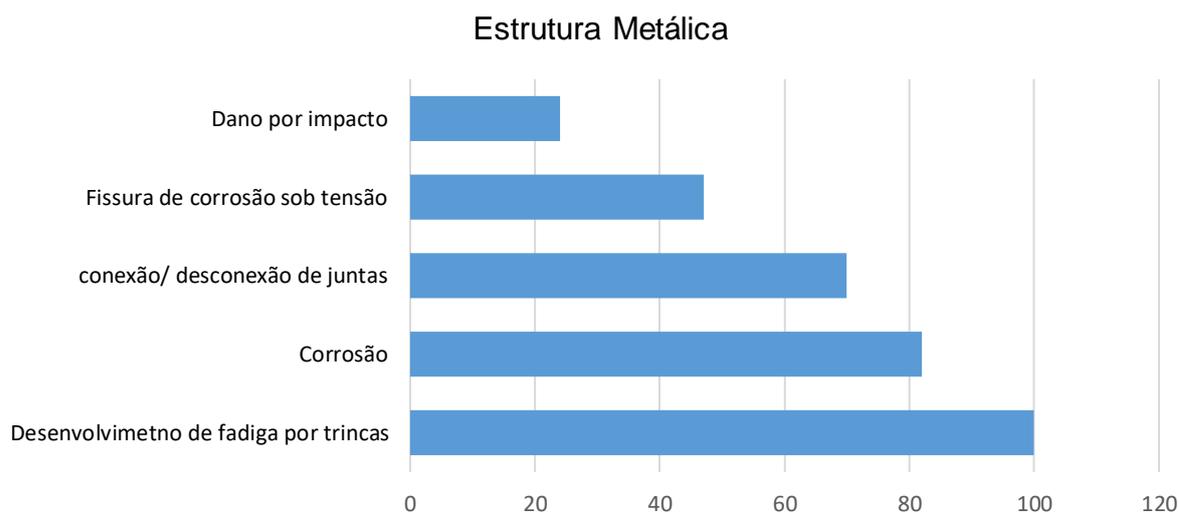
- Otimizar novas estruturas de complexos Terras Raras à base de európio como substituição do complexo $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$, apresentando características fotoluminescentes;
- Promover estudos teórico-computacionais das novas estruturas na obtenção de estados de energia singleto, tripleto e rendimento quântico, formando novos complexos alternando os substituintes entre grupos fortes e fracos em ligações externas;
- Conduzir experimento fatorial com múltiplas combinações de grupos de substituição para identificar as estruturas mais promissoras em termos de características luminescentes.
- Realizar cálculos teóricos das energias dos estados excitados, taxas de decaimento radiativo e não radiativo, e eficiência quântica do sistema, utilizando modelos matemáticos baseados na teoria Judd-Ofelt.
- Analisar os resultados com características luminescentes dos complexos com a possibilidade de substituição do substrato matriz do produto de aplicação da patente pelos novos complexos e sua projeção no setor aeroespacial como objeto de recobrimento da fuselagem.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A manutenção é considerada uma das partes de maior custo no ciclo de vida de uma aeronave, devido à degradação sofrida por trincas como resultado de condições de fadiga na estrutura, corrosão, danos por impactos, delaminação em caso de estruturas de compósitos, entre outras (Figura 1). Além dos custos diretos que se relacionam à inspeção e possíveis reparos, há também custos indiretos como a interrupção de serviço da aeronave (BRIGMAN, 2012).

Em se tratando dos tipos de manutenção, podem ser divididas entre: corretiva – quando se tem uma avaria; preventiva – atividades realizadas a cada intervalo de tempo; preditiva – condição do sistema monitorado; e a proativa – rastreamento das falhas até o princípio da causa – (Scheffer e Girdhar, 2004).

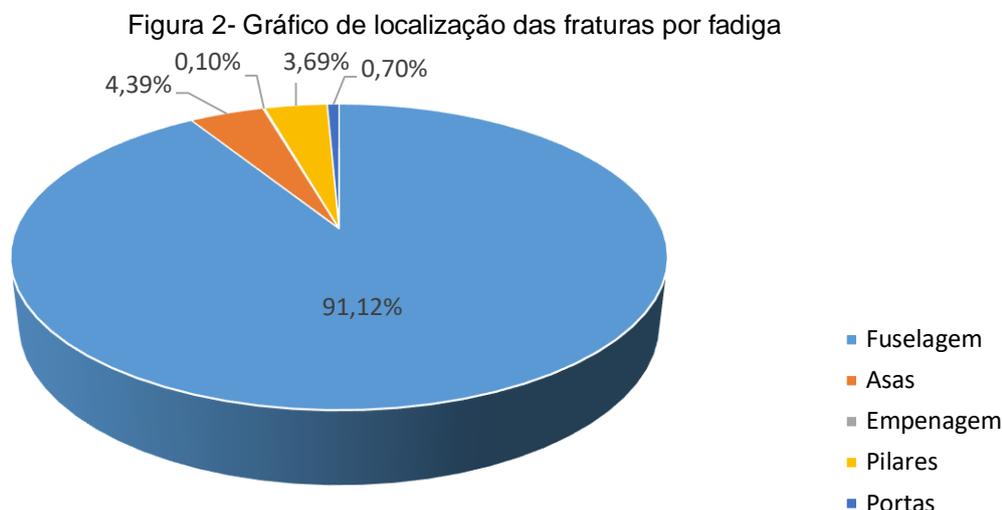
Figura 1- Gráfico de frequência e tipos de danos que ocorrem em aeronaves



Fonte- Autor (Adaptado: Brigman, 2012)

De acordo com Silva (2014) com base em uma pesquisa proposta por Weber (1995), 80% das inspeções realizadas nas aeronaves são feitas de forma visual, com auxílio de uma lista em forma de check-list que vão de uma simples inspeção pré-voos até inspeções em que a aeronave necessita interromper sua rotina de serviço. E, devido a sua grande complexidade no que diz respeito à estrutura, muitas áreas críticas são de difícil acesso para realizar as inspeções, sujeitando a uma desmontagem e posteriormente remontagem, demandando tempo, trabalho e custo que muitas vezes se atrela apenas à conferência que tal estrutura está em conformidade, ou seja, se encontra intacta e sem danos.

Dentre os diversos tipos de trincas, as por fadiga em estruturas metálicas são as mais críticas tanto no que se refere à quantidade quanto à importância, pois seu aparecimento ocorre de forma mais silenciosa (Figura 2).



Cada modelo de aeronave possui tipos e intervalos de inspeção adequados baseados principalmente em relação à estimativa de vida útil em fadigas proveniente da realização de testes estruturais e histórico de eventos ocorridos. Muitas soluções de projeto, procedimentos de inspeção e intervenções relativas à fadiga estrutural são resultados da ocorrência de incidentes, eventos indesejados, que resultam numa melhor compreensão quanto ao comportamento estrutural diante de variáveis externas (SILVA, 2014).

Sendo assim, o produto desenvolvido por patente faz uso dessas afirmações na sugestão de um novo modelo de monitoramento estrutural baseado em materiais inteligentes – sensíveis a interações e responsivos, abordando duas categorias desses materiais: materiais piezoelétricos e materiais mecanoluminescentes, na criação de um novo material em forma de tinta (verniz/ PU) sensível a impactos e fissuras na fuselagem de aeronaves e estruturas aeroespaciais. O sistema de monitoramento é composto por esse material de revestimento (matriz) junto a um sistema embarcado, que promove a averiguação da saúde estrutural de interesse.

2.1 MONITORAMENTO DA SAÚDE ESTRUTURAL (SHM)

O processo de monitoramento da saúde estrutural (SHM) consiste na utilização de tecnologias e estratégias com intuito de promover a averiguação da estrutura bem como a detecção, em caso da presença ou não de fissuras ou falhas, sendo esse monitoramento aplicado em diversos tipos de materiais. Em se tratando de aeronaves, tal sistema é de comum aplicação para manter o controle de manutenção e ciclo de vida das mesmas (Pollock *et al.*, 2021; SILVA, 204).

O SHM é um sistema sensorial, no qual as informações por eles captadas são conduzidas aos sistemas de comunicação das aeronaves. Sabe-se que um dos maiores custos de uma aeronave está relacionado a sua manutenção, sendo assim, o SHM tem por finalidade conhecer as condições e possibilidades de danos existentes em elementos críticos na estrutura, sendo definidos de acordo com objetivos, normas e requisitos pertinentes. As ferramentas aplicadas possuem capacidade de coletar e processar esses dados o que permite atingir uma melhor precisão, agilidade e confiabilidade em intervenções e decisões acerca da manutenção daquela estrutura, proporcionando melhor o gerenciamento de recursos e diagnósticos de anomalias presentes (FERREIRA, 2020).

Entende-se a técnica SHM como sendo um método de manutenção preditiva, baseada em um programa orientado por condições operacionais reais, gerenciando-as no sistema e a partir dos dados obtidos otimizando o processo reduzindo gastos com manutenção (MOBLEY, 2002).

Além do monitoramento estrutural, existem técnicas que auxiliam na minimização de danos causados nas estruturas das aeronaves não limitadas apenas às aplicações nos setores aeronáutico e aeroespacial, como também à marinha e estruturas de usinas nucleares, visando à identificação de reparos necessários a serem empregados (LIU, 2008).

Com relação a utilização SHM aplicada à aviação, tem-se que a maior parte das inspeções são baseadas em observação visual e conhecimento ou experiência para com a aeronave, sendo assim, há partes de difícil acesso que acabam por não serem verificadas em inspeções rotineiras.

De acordo com o que foi exposto por Silva (2014), é comum a troca de componentes sem que haja sinais de danos por considerar apenas outros meios de informações de vida útil, o que leva a uma deficiência quando se refere ao monitoramento de forma completa e integrada a uma estrutura inteligente.

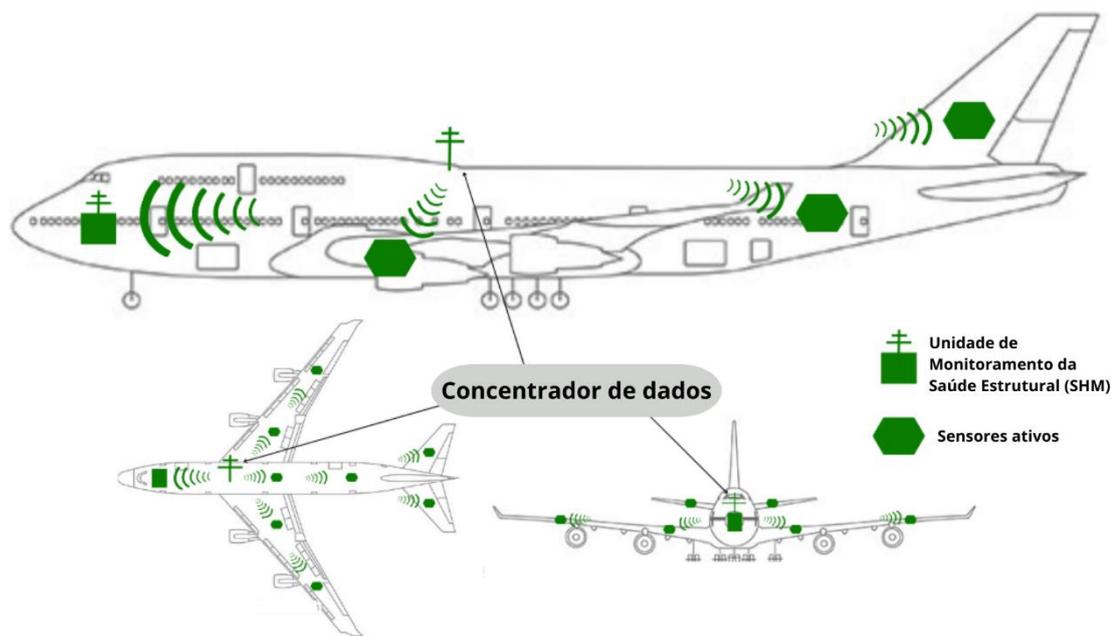
Franco (2009) afirma, com base em Hall (1999), que dentre as diversas possibilidades de monitoramento da integridade estrutural, tem-se o monitoramento a partir de níveis de vibrações mecânicas, onde as alterações dessas ondas de vibração podem indicar alterações na estrutura causadas por deterioração. Existem metodologias ativas e passivas, a primeira faz uso de sensores que interagem diretamente com a integridade estrutural e a segunda avalia o estado que a estrutura se encontra a partir de sensores passivos, sendo realimentados.

Atualmente, os sistemas de monitoramento estrutural têm por base a implantação de sensores que monitoram e avaliam em tempo real as estruturas, em forma de malha de sensores, nesse ponto, não há relatos da aplicação de materiais de recobrimento que auxiliam na detecção mais eficiente dessas falhas.

Dessa maneira, o avanço dos estudos voltados à área de monitoramento estrutural se torna relevante na descoberta de novos materiais que possam ser aplicados de forma mais simples e que promovam uma maior eficiência na detecção de falhas e/ou rupturas, tendo um tempo hábil maior de resposta frente a tais ocorrências.

A Figura 3, traz uma representação esquemática de um sistema SHM genérico com sensores ativos, concentradores de dados, comunicação sem fio entre o sistema de monitoramento empregado e a central SHM receptora dos dados obtidos em leituras dos sensores. Os sinais são captados pelo sistema que, por sua vez, monitora a integridade estrutural de modo que é possível criar um prognóstico da estrutura, agindo de forma ativa com armazenamento do seu histórico operacional. Sendo assim, no momento em que há sobrecarga ou falha em um componente, são emitidos sinais visuais e sonoros alertando para as anomalias presentes.

Figura 3- Representação esquemática sistema SHM com sensores ativos

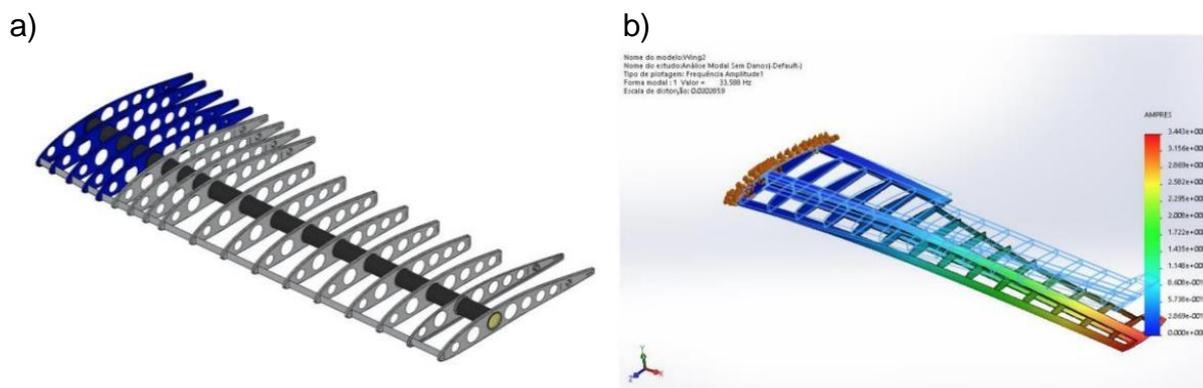


Fonte: Adaptado GIURGIUTIU (2007).

Estudos realizados com a utilização de transdutores convencionais indicam a inviabilidade do seu uso, devido ao comprometimento de peso da aeronave e custos associados. De acordo com Giurgiutiu (2007), o uso de pastilhas piezoelétricas ou *Piezoelectric Transducer* (PZT) seria o ideal, pois são instrumentos de sensoriamento pequenos, leves, baratos e possibilitam a moldagem em diferentes geometrias, além de ser um sistema não destrutivo.

Em estudo realizado por Batista et al. (2016) uma análise computacional aplicando-se o Método dos Elementos Finitos (MEF) a estruturas de aeronaves pode comparar as frequências naturais de vibrações em modelos com e sem danos (Figura 4). O modelo com danos gera resultados com frequências naturais menores em relação às frequências naturais sem ocorrência de danos, o que leva a crer numa possível mudança nas propriedades dinâmicas devido à perda de rigidez.

Figura 4 - (a) Modelo em CAD da asa de uma aeronave, (b) primeiro modo de vibrar obtido pela Análise em Elementos Finitos.



Fonte: Batista et al. (2016).

A utilização de um sistema SHM traz inúmeros benefícios no que diz respeito não apenas à manutenção das aeronaves, mas também ao aumento da segurança, utilização e durabilidade das mesmas, reduzindo incertezas, verificando deficiências presentes, promovendo qualidade de gestão estrutural, redução de custos, monitoramento contínuo, entre outros (SILVA, 2014).

2.2 ENSAIOS PARA DETECÇÃO DA SAÚDE ESTRUTURAL EM AERONAVES

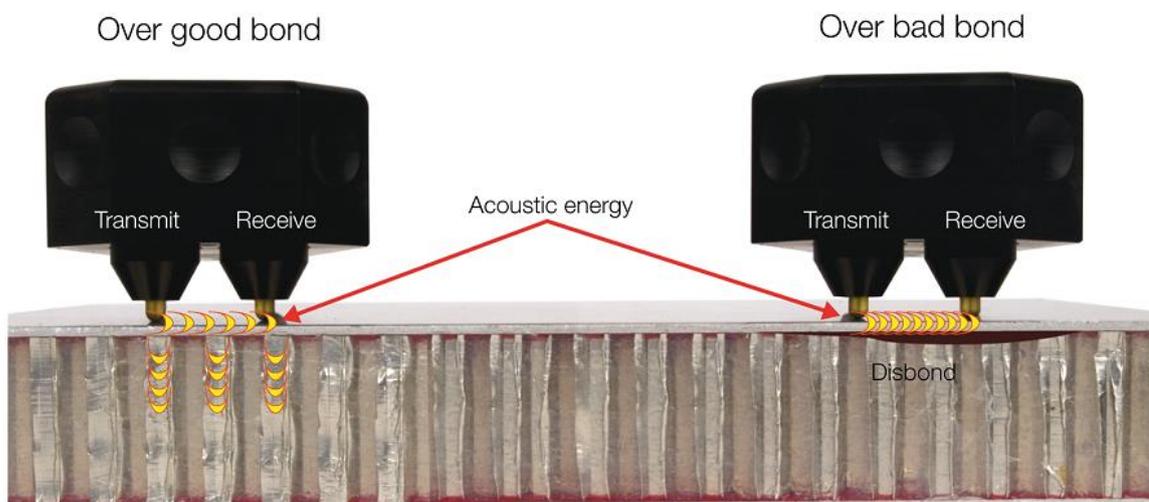
Na indústria aeroespacial um dos maiores investimentos é direcionado à implantação de sistemas de monitoramento SHM, e uma das dificuldades em desenvolver esses tipos de sistemas refere-se à utilização de materiais compósitos presentes nas aeronaves, que devido à anisotropia do material, à condutividade das fibras, etc., torna difícil a detecção de falhas que ocorrem principalmente abaixo da superfície superior das mesmas. Diante disso, existem algumas técnicas que são capazes de verificar danos e falhas em estruturas de materiais compósitos, como detecções por raios - X (penetrante-realçado) e hidro-ultra-sônicos (C-Scan), além dos métodos das ondas de *Lamb* que têm sido uma das aplicações mais confiáveis (BATISTA et al., 2016).

Em se tratando das técnicas de inspeção da estrutura das aeronaves, podem ser empregados ensaios não destrutivos (END), os quais se aplicam a materiais e produtos acabados ou semiacabados, havendo a verificação por descontinuidade ou defeitos, não danificando a estrutura, permitindo sua utilização posteriormente (SILVA, 2014). As técnicas e tecnologias mais comuns de aplicação END são por ultrassom, aplicação de líquido penetrante, correntes *Eddy Current* e radiografia.

2.2.1 Ultrassom

Ultrassom é uma técnica já utilizada há um tempo em diversas áreas e setores, que se popularizou no setor aeroespacial devido a sua não intervenção direta nas estruturas (destrutiva). Essa técnica é basicamente a avaliação das mudanças ocorridas nas peças através de ondas de som em alta frequência, identificando os defeitos, sendo possível determinar seu tamanho. Essas ondas se propagam, porém perdem energia, sendo absorvidas, refletidas e espalhadas no material (Figura 5). Sua utilização é recomendada em materiais metálicos e compósitos, fazendo levantamentos de avarias desde trincas, vazios e delaminações, a imperfeições. Sua limitação, por ser uma inspeção pontual, requer o uso de um líquido especial na superfície a ser testada para reduzir as impedâncias acústicas e a desmontagem da estrutura, com medições repetitivas em peças com geometria complexa (SILVA, 2014).

Figura 5- Modo pitch-catch de teste de ultrassom

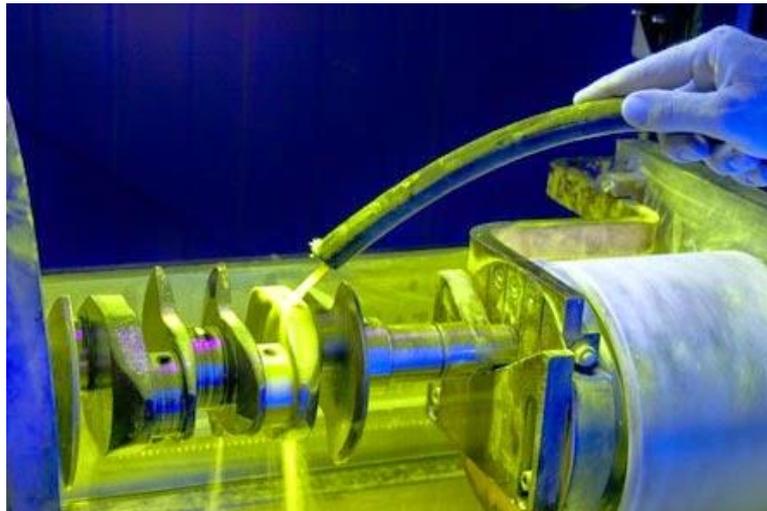


Fonte: Olympus NDT Team (2018).

2.2.2 Líquido penetrante

A utilização de líquido penetrante (Figura 6) na inspeção de aeronaves consiste na aplicação de um líquido fluorescente que penetra e a partir de uma luz especial é possível identificar e indicar imperfeições na superfície. Tal método requer um local fechado para aplicação da técnica (SILVA, 2014).

Figura 6- Ensaio por líquido penetrante

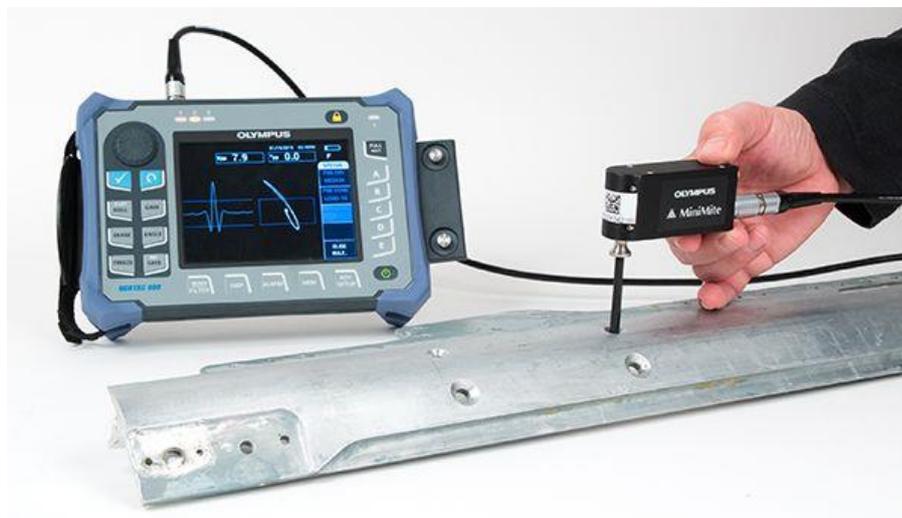


Fonte: Ayres Consultoria (2023).

2.2.3 Eddy Current

Na aviação civil, é a técnica mais empregada na inspeção das aeronaves, a sonda de Eddy Current consiste na utilização de uma mola com corrente alternada passando por ela, criando um campo magnético que dá origem às correntes parasitas na peça inspecionada, com isso, há a formação de um segundo campo magnético (Figura 7). Caso haja algum tipo de alteração na peça, seja por trincas, fissuras, etc., irá mudar a distribuição das correntes, indicando uma descontinuidade no aparelho de detecção (SILVA, 2014).

Figura 7- Ensaio por Correntes parasitas (*Eddy Current*)

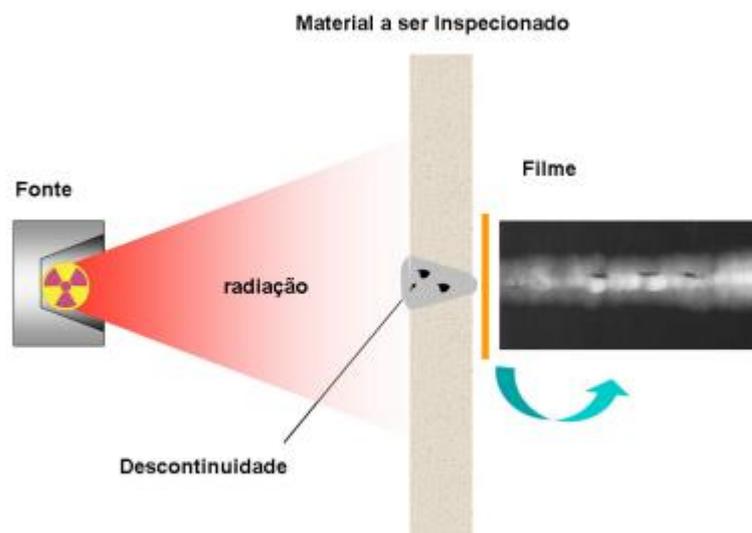


Fonte: Betsy Kenaston (2021).

2.2.4 Radiografia

A técnica por radiografia utiliza-se de ondas penetrantes, como por exemplo ondas de raios-X, gama e beta, que geram uma imagem interna da estrutura inspecionada, absorvendo-as (Figura 8). Como resultado dessa absorção, tem-se uma “foto” que evidencia a presença de trincas, delaminações e corrosão, é uma técnica rápida e tem-se a possibilidade de alcançar uma maior profundidade nas peças, sua desvantagem se encontra na sensibilidade de não identificar danos menores e a aplicação em grandes estruturas (SILVA, 2014).

Figura 8 - Técnica Geral de ensaio de radiologia



Fonte: Andreucci (2017).

De um modo geral, as técnicas END são aplicadas, porém podem não satisfazer de forma completa as necessidades que se tem no setor para inspecionar ou avaliar de forma contínua as condições da saúde da estrutura das aeronaves enquanto estão em serviço. Sendo assim, tem-se o estudo de novas alternativas de técnicas que tornem mais eficientes as avaliações das estruturas frente sua capacidade de trabalho em relação à condição real estrutural.

Ao se ter como base o sistema de monitoramento apresentado como produto da patente, material piezomecanoluminescente, ao qual faz uso de complexos com esse tipo de características luminescentes, torna-se necessária então, a presença de tais características aos novos materiais propostos em estudo.

Considerando as limitações desses ensaios não destrutivos (NDE), o material desenvolvido busca ser um sistema mais completo na detecção de falhas e/ou rupturas estruturais, de modo a reduzir custos de manutenção e prolongar sua vida útil, trabalhando de forma complementar tanto o material de recobrimento quanto a malha de sensores empregados pela área estrutural, acompanhando inovações tecnológicas empregadas ao setor.

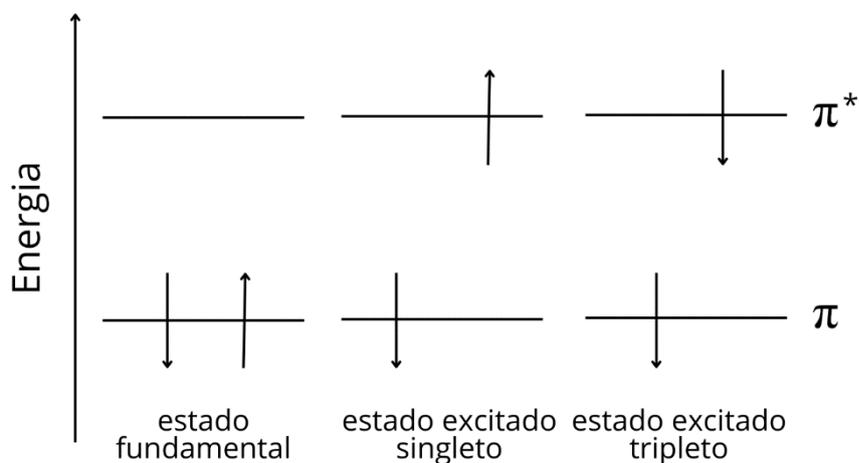
2.3 PROPRIEDADES ENVOLVIDAS NO SISTEMA DE MONITORAMENTO

2.3.1 *Luminescência*

A luminescência é a emissão de luz por um corpo quando excitado por uma fonte externa, que fornece energia suficiente para alterar os estados dos elétrons, resultando na emissão de luz visível ao retornarem ao estado fundamental. Desde a invenção da lâmpada, a tecnologia de iluminação evoluiu, levando a pesquisas em áreas como eletroluminescência e o desenvolvimento de tecnologias como OLED. A fluorescência, um tipo de luminescência, foi nomeada em 1852 por GG Stokes após estudos com sulfato de quinina, marcando um avanço importante na compreensão desse fenômeno.

A luminescência em materiais orgânicos ocorre devido a transições eletrônicas entre orbitais $\pi - \pi^*$, que ocupam um mesmo orbital, mas com spins opostos, porém, quando um elétron é excitado para um orbital atômico ou molecular de maior energia, pode-se ocorrer duas situações: a excitação do elétron não altera o spin original mantendo o sentido de rotação (estado excitado singleto) ou, a excitação do elétron altera seu spin original ocorrendo mudança de rotação (estado excitado tripleto). Cabe salientar que a excitação do elétron não pode ser direta para o estado tripleto, mas pode atingir tal estado por inversão do elétron singleto, a esse processo denomina-se de cruzamento inter-sistemas (Figura 9) (SHRIVERD & ATKINS, 2006).

Figura 9- Representação dos estados excitados singleto e tripleto a partir do estado fundamental



Fonte: Adaptado Giroto (2010).

A partir desses impulsos, dessas excitações, pode-se classificar a luminescência entre: quimiluminescência, mecanoluminescência, radioluminescência, termoluminescência, eletroluminescência, sonoluminescência e fotoluminescência (ANDRADE JUNIOR, 2020). Esses tipos de luminescências podem ser classificadas de acordo com o modo de excitação das moléculas como mostrado na Tabela 1:

Tabela 1- Tipos de luminescências e modos de excitação

TIPO	MODO DE EXCITAÇÃO
Fotoluminescência	Absorção de fótons (luz)
Catodoluminescência	Radiação (raios-X, partículas α , β , γ)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento
Quimiluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo bioquímico
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultra-som

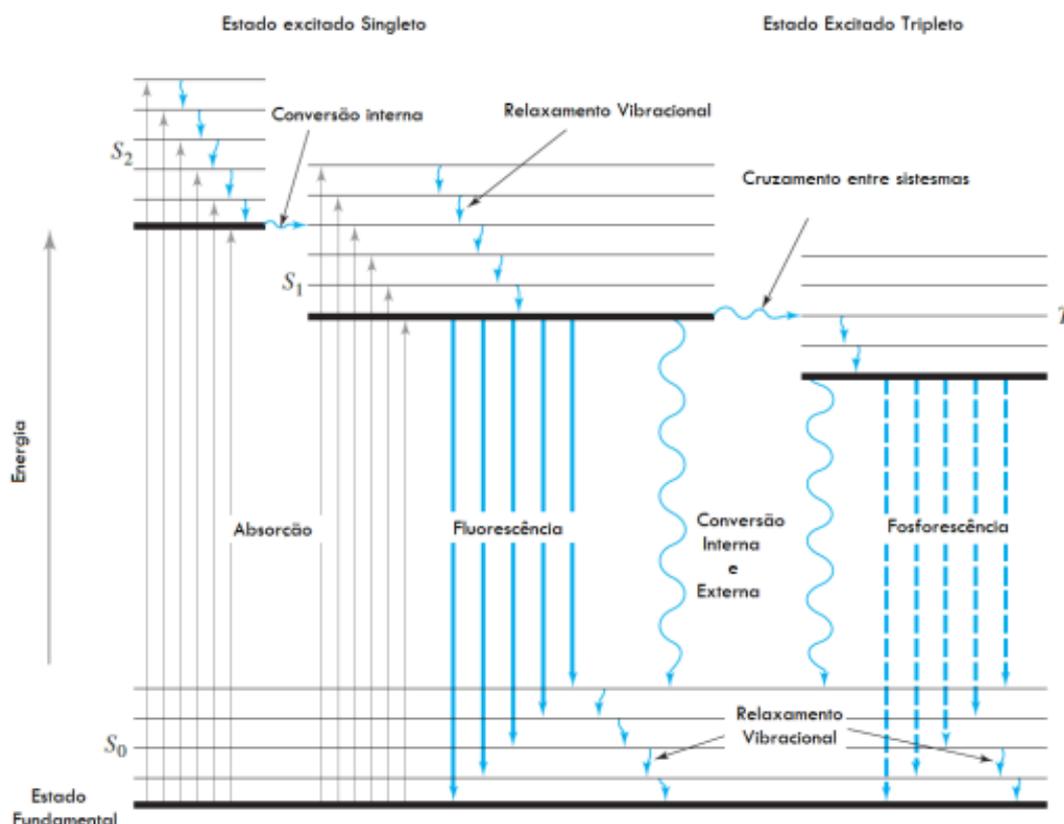
Fonte: Adaptado Andrade Junior (2020).

2.3.2 Propriedades Fotoluminescentes (FL)

A fotoluminescência é um fenômeno que ocorre quando um material é estimulado por uma fonte de luz monocromática, dividindo-se em dois casos: fluorescência e fosforescência. Ambos são similares, mas diferem nas transições de estados, que estão relacionadas ao tempo de duração da emissão de luz. A fluorescência acontece quando o estado excitado singlete retorna ao estado fundamental singlete, enquanto a fosforescência envolve a transição de um estado excitado tripleto para um estado fundamental singlete. A Figura 8 ilustra esses processos através do diagrama de Jablonski.

A partir da excitação da molécula pode-se atingir dois níveis vibracionais (S_1 e S_2) onde por meio dos relaxamentos parte dessa energia é dissipada, podendo chegar ao estado de desativação por fluorescência, mas, se durante esse processo houver o cruzamento entre sistemas de diferentes multiplicidades, haverá desativação por fosforescência (CROUCH *et al*, 2017).

Figura 10- Representação do diagrama de Jablonski



Fonte: Crouch *et al.* (2017).

2.3.3 *Propriedades Triboluminescentes (TL) ou Mecanoluminescentes (ML)*

Triboluminescência (TL), também conhecida por mecanoluminescência, é o nome dado ao fenômeno em que há liberação de energia por radiação eletromagnética como resultado do movimento entre duas superfícies que estão em contato. A etimologia do termo triboluminescência vem do grego *tribo* e *luminescência* que significa fricção e luz, respectivamente. Em 1602 tal fenômeno foi documentado pela primeira vez por Francis Bacon ao moer açúcar no escuro, observando a emissão de luz por meio de radiação (HIRAI, 2017).

A TL tem sido amplamente estudada como forma de monitorar falhas em materiais na indústria da aviação, produção de fontes de raios - X portáteis de baixo custo, etc., estudos apontam para seu uso a fim de monitorar a qualidade de materiais e verificar suas condições quanto à função e integridade, realizando-se por meio de fibras óticas e cristais que emitem luz ao sofrerem algum tipo de fratura (CRUZ, 2017).

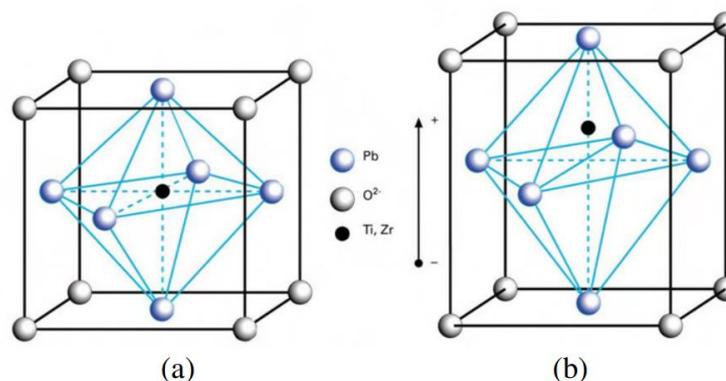
2.3.4 *Propriedades piezoelétricas (PZT)*

Alguns sólidos possuem polarização elétrica permanente, enquanto outros se tornam eletricamente polarizados sob stress ou tensão. A piezoeletricidade (PZT), que significa “eletricidade de pressão”, refere-se à deformação de um sólido causada por essa interação entre sistemas elétricos e mecânicos. Esse fenômeno foi descoberto em 1880 por Pierre e Jacques Curie, que estudaram a relação entre piroeletricidade e cristais simétricos, observando a eletrificação resultante da pressão e prevendo a direção da pressão aplicada em determinados cristais. Materiais como quartzo e turmalina exibem esse efeito naturalmente (IKEDA, 1996).

Pesquisas têm focado no desenvolvimento de materiais cerâmicos policristalinos ferroelétricos que apresentam PZT quando polarizados, sendo utilizados como atuadores. Cristais PZT alteram sua estrutura cristalina de não-simétrica para simétrica ao serem submetidos a temperaturas abaixo da Temperatura de Curie, exibindo uma estrutura tetragonal com polarização e deformação espontânea. Acima dessa temperatura, a estrutura torna-se cúbica isotrópica, não

apresentando propriedades piezoelétricas macroscopicamente ao esfriar (Figura 11) (IKEDA, 1996).

Figura 11- Célula unitária piezoelétrica (PZT)



(a) Tipo Perovskite Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), célula unitária no estado de simetria cúbica abaixo da temperatura de *Curie*; (b) célula unitária distorcida tetragonalmente acima da temperatura de *Curie*.

Fonte: Franco (2009).

O estudo de materiais inteligentes fez com que tornasse possível sua utilização em técnicas de monitoramento ativo da saúde estrutural, sendo que um ponto relevante desses materiais é a presença da característica piezoelétrica como forma de identificação de danos estruturais na implementação de sensores (Batista *et al*, 2016).

Assim como os materiais piezoelétricos, existem outros tipos de materiais inteligentes capazes de se complementarem para atingir um determinado objetivo. A junção das características piezoelétricas às mecanoluminescentes, formaram um sistema capaz de promover um monitoramento SHM de forma mais eficiente, sendo que tais características luminescentes são comumente encontradas em lantanídeos, como por exemplo o térbio (Tb), gadolínio (Gd) e európio (Eu).

2.4 LANTANÍDEOS

Denominam-se como lantanídeos os elementos pertencentes ao bloco *f* da tabela periódica, iniciando pelo cério (Ce, Z= 58) ao Lutécio (Lu, Z= 71), encontrados juntos à natureza na forma de óxidos, são assim tradicionalmente designados por “terras raras” (JONES, 2003).

As principais reservas de óxidos desses materiais se encontravam na Escandinávia, Brasil, Austrália, Índia, etc., atualmente, a produção tornou-se majoritária na China, onde possui a maior reserva mundial com cerca de 43%. Os três minerais que se destacam como fontes de lantanídeos são a monazite e o xenótimo (LnPO_4) e a bastnasite (LnFCO_3) , a monazite e a bastnasite são ricos em lantanídeos mais leves enquanto o xenótimo é mais pesado (COTTON, 1988; GREENWOOD, 1990).

Os primeiros processos de separação dos lantanídeos, por volta de 1950, se baseavam em processos de complexação por trocas iônicas, sua produção em larga escala iniciou a partir da década de 60 quando se introduziu a extração por solventes, sendo a forma utilizada até os dias atuais (COTTON, 1988; GREENWOOD, 1990).

Por possuírem raios iônicos elevados, tais íons apresentam, normalmente, números de coordenação elevados assumindo de 6 até 12, dos quais os mais comuns são 8 e 9. A geometria de coordenação mais frequente em compostos de lantanídeos inclui o octaedro (número de coordenação 6), o dodecaedro (número de coordenação 8) e o prisma trigonal de faces centradas (número de coordenação 9) (Figura 12) (COTTON, 1988; GREENWOOD, 1990).

Figura 12- Geometria de coordenação para complexos de lantanídeos (III)



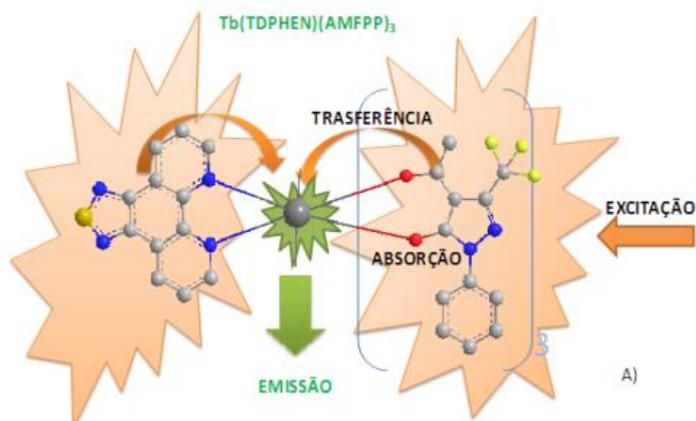
Fonte: Santos (2005).

A excitação indireta de um íon lantanídeo envolve excitação de um elétron ligante para níveis vibracionais de um estado excitado singlete, o qual é relaxado para um nível de menor energia podendo ocorrer transferência de energia para um dos orbitais sobre o íon Ln^{3+} (Figura 13) (ZHANG *et al.*, 2006).

A cor da luz emitida em consequência dessa dissipação de energia está relacionada a presença do tipo de íon lantanídeo empregado, por exemplo, o íon

Tb(III) emite luz na região verde enquanto o Eu(III) emite na região vermelha, sendo assim, tais íons tem sido aplicados de forma recorrente nas áreas biológicas e tecnológicas, como mecanismos de investigação de enzimas, anticorpos, etc., bem como em sensores, fibras lasers, OLEDs, etc., respectivamente (ZHANG *et al.*, 2006).

Figura 13- Mecanismo de transferência de energia dos complexos com íons Ln^{3+} , como exemplo o complexo $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$

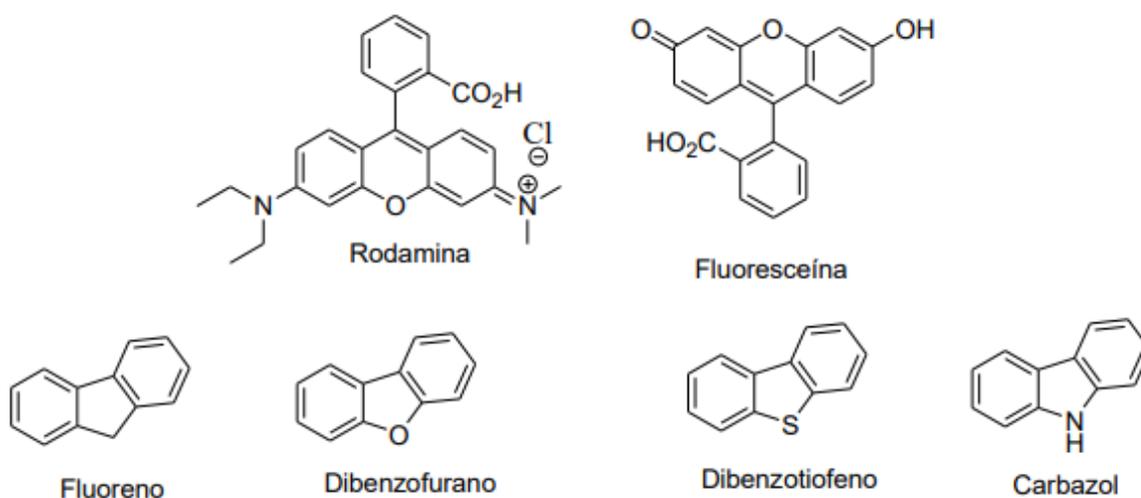


Fonte: Giroto (2010).

A luminescência é a principal aplicação de alguns lantanídeos, sendo descoberta por Urbain, em 1906, durante estudo de emissão do material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(\text{III})$, utilizado no desenvolvimento de agentes fluorescentes de tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes (VALEUR, 2001; LAKOWICZ, 2006; BERLMAN, 2012; NIJEGORODOV, 2006).

Para que haja prevalência de tal fenômeno, os compostos devem ser preferencialmente conjugados e com estruturas planares e rígidas, não possuindo muitos níveis vibracionais, como a rodamina e a fluoresceína, mas também é possível notar em unidades moleculares mais simples como fluoreno, dibenzofurano, carbazol e dibenzotiofeno (Figura 14). Outro grupo de compostos que apresentam luminescência são os híbridos orgânico-inorgânicos, como complexos de metais de transição e lantanídeos: európio (vermelho), disprósio (amarelo), térbio (verde), etc. (VALEUR, 2001; LAKOWICZ, 2006; BERLMAN, 2012; NIJEGORODOV, 2006).

Figura 14- Exemplo de compostos poliaromáticos com propriedades luminescentes



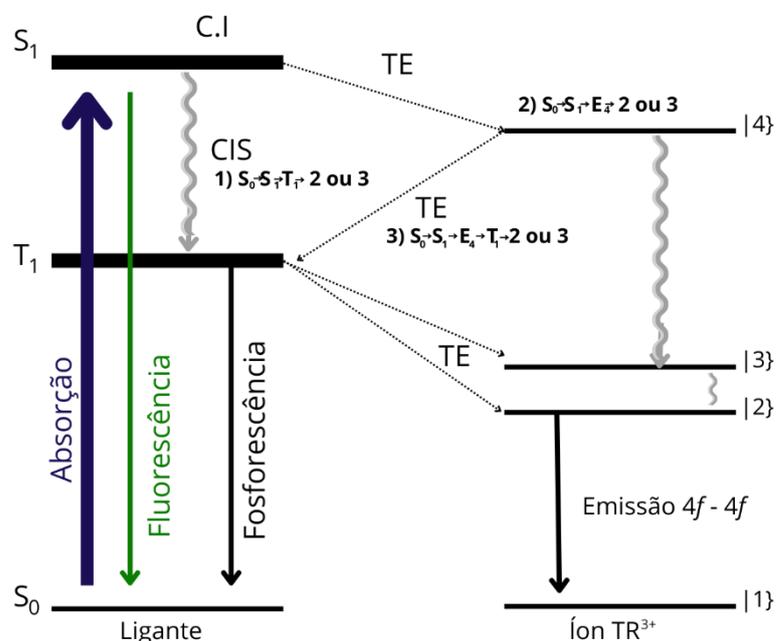
Fonte: Corrêa (2017).

Os complexos de európio são os mais estudados e conhecidos devido ao seu espectro de emissão apresentar cores mais puras, sendo muito explorada para o emprego em dispositivos eletrônicos. Os complexos orgânicos com íons Ln^{3+} absorvem energia no UV (ultravioleta) e passam-na para o metal por transferência de energia interna (efeito antena), o que gera luminescência de alta eficiência e com alta pureza. As diferentes cores de emissão são relacionadas ao tipo de metal utilizado, sugerindo uma transição atômica compreendida pelo efeito antena, onde as camadas de valência dos lantanídeos se encontram em orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$, sendo que as ligações com os metais ocorrem em orbitais internos por ligações fortemente iônicas (ZABICKY, 2009; BINNEMANS, 2005).

Entende-se por efeito antena a absorção de energia na região ultravioleta pelo ligante que passa para o estado singleto S_1 , podendo o mesmo decair, mas, ao passar pelo processo de interconversão de sistemas e ao chegar ao estado tripleto (T_1), essa energia ao invés de ser perdida é transferida para o metal que decai emitindo luz. A esse processo pode-se inferir como uma excitação indireta do metal. A Figura 15 apresenta o diagrama ilustrativo do mecanismo do efeito antena, onde a transferência de energia pode ocorrer por três caminhos distintos: 1) com o estado excitado S_1 o ligante decai para o estado T_1 ocorrendo transferência para os estados 2 ou 3 do Ln^{3+} , seguido da emissão; 2) o ligante no estado S_1 transfere energia para o estado 4 do Ln^{3+} que decai por meios não radioativos para o estado 2, seguido da emissão; 3) o ligante no estado S_1 transfere energia para o estado 4 do Ln^{3+} que transfere de volta

para o ligante deixando-o no estado T_1 , passando para os estados 2 ou 3 e assim tem-se a emissão do metal (BORGES, 2013).

Figura 15- Diagrama de Jablonski para complexos de Ln^{3+}



Fonte: Adaptado Borges (2013).

2.4.1 Európio

Tendo como referência estruturas que possuem características triboluminescentes, à base de lantanídeos, o európio se destaca não só por suas características luminescentes, mas também pela maior frequência de utilização no ramo de dispositivos eletrônicos. Sendo assim, tal elemento apresenta comportamento paramagnético com estado de oxidação mais comum Eu^{3+} , emitindo radiação eletromagnética na região do vermelho, tornando-o mais forte e visível sua emissão.

Os complexos de coordenação de európio trivalente com ligações β -dicetonatas possuem propriedades triboluminescentes e luminescentes, a triboluminescência se associa ao atrito desse complexo sob pressão ou extensão súbita. Complexos β -dicetonatas fluoradas têm apresentado eficiências quânticas significativas, sendo que para se obter essa eficiência é necessário calcular o decaimento de taxas radiativas no metal excitado em luz visível (A_{rad}) e o decaimento de taxas não-radioativas (A_{nr}) (JÚNIOR, 1998), conforme a Equação 01 abaixo:

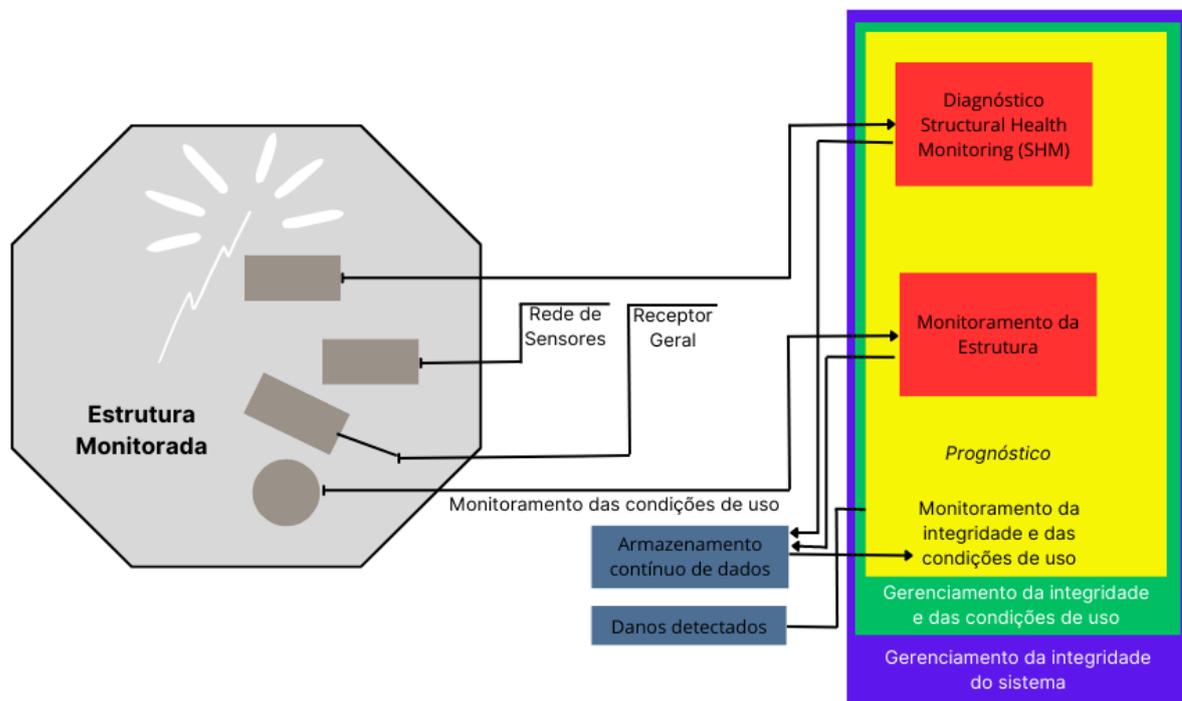
$$\eta = A_{\text{rad}} / A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad \text{Equação 01}$$

Os valores A_{rad} são obtidos a partir de espectros de emissão de complexos, $A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$ são obtidos a partir do decaimento observado nos espectros a partir do seu tempo de vida. Esse tempo de vida está relacionado à emissão de fótons (estado excitado) com tempo de decaimento no estado fundamental. Tais complexos de európio luminescentes com ligantes β -dicetonatos possuem como características principais estabilidade térmica elevada, banda estreita de emissão e altas propriedades fotoluminescentes, seja em estado sólido ou em solução (SILVA, 2016).

2.5 SISTEMA SHM PIEZOMEKANOLUMINESCENTE

O material de estudo é baseado em estruturas que apresentem características luminescentes para aplicação em um sistema SHM voltado ao setor aeroespacial, dessa forma, a Figura 14 traz um fluxograma das etapas presentes nesse sistema de monitoramento desenvolvido por patente. Nesse esquema, a estrutura monitorada é revestida por um material piezomekanoluminescente que contém sensores que monitoram a integridade da estrutura havendo o gerenciamento das informações obtidas em um banco de dados de armazenamento contínuo. Os dados obtidos pelo sistema são associados à dados presentes no registro histórico, sendo usado para obter um diagnóstico cruzando essas informações.

Figura 16- Fluxo de obtenção de dados no Sistema de Monitoramento.



Fonte: Adaptado Carpena Neto (2022).

2.5.1 Análises Computacionais: propriedades luminescentes

Com a utilização das ferramentas matemáticas foi possível então avaliar dados e conceitos com estudos teórico-computacionais de complexos luminescentes reduzindo e trazendo maior agilidade na obtenção de respostas positivas de aplicação experimental.

O processo de otimização da geometria das estruturas propostas por meio computacional tem por finalidade fornecer informações a partir de uma estrutura de entrada com parâmetros geométricos definidos, sendo que existem dois métodos de química computacional que pode ser aplicado para efetivar essa otimização, tem-se o método de Mecânica Molecular – que faz uso de um conjunto de esferas que representam os átomos, interconectados por molas que representam as ligações químicas e o Método Quântico- que utiliza uma equação matemática. De um modo geral, o procedimento de otimização da geometria das estruturas consiste em construí-la por adição de átomos em posições arbitrárias, conectando-as (LEWARS, 2010).

Atualmente é possível realizar tais cálculos com auxílio do software LUMPAC (*LUMinescence PACkage*), implementando de forma simples e intuitiva tal metodologia, a partir de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e três parâmetros ajustáveis (Q, D e C) com funções de ondas semiempíricas (JUDD, 1962; OFELT, 1962; DUTRA, 2015). A proposta do uso do software LUMPAC é a viabilização de se aplicar ferramentas teóricas no estudo de novos sistemas luminescentes à base de íons Eu^{3+} , assim, como resultado temos os métodos semiempíricos de análise.

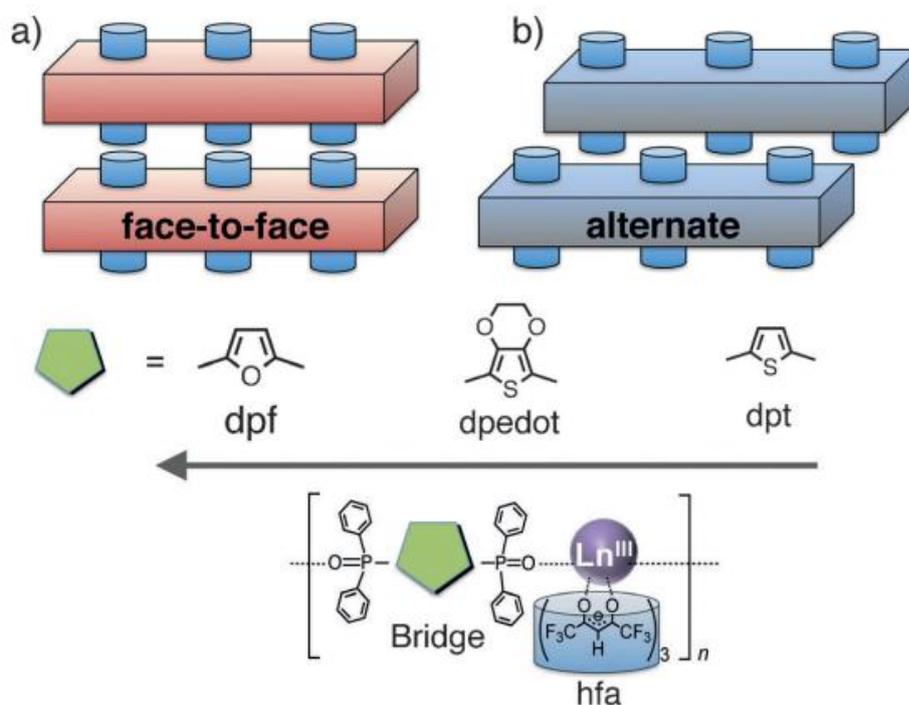
O estudo teórico-computacional utilizado, por um Método Molecular, envolve três estados energéticos no ligante, sendo eles os estados singleto fundamental (S_0), excitado (S_1) e o tripleto (T). Existem vários processos de excitação do Ln^{3+} , sendo que de modo geral inicia-se com a excitação do ligante do estado S_0 para o S_1 , através de cruzamentos intersistemas, decaindo para o T e por fim havendo a transferência de energia ao Ln^{3+} . Com a utilização do Eu^{3+} , tem-se a otimização da geometria do complexo no estado fundamental, calculando as taxas de transferência de energia ligante-metal e a partir dos níveis envolvidos, tem-se a estimativa de rendimento quântico teórico (OLIVEIRA, 2020). Esses estados excitados singleto e tripleto dos ligantes orgânicos podem ser calculados por métodos semiempíricos ou com base na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (DUTRA, 2014).

2.6 ESTADO DA ARTE PARA OS NOVOS COMPLEXOS

2.6.1 “*Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituent*”

No artigo publicado “*Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituent*”, Hirai *et al.* (2017), estruturas foram apresentadas utilizando polímeros de coordenação lantanídeos (III) com propriedades TL e PL a partir de centros de emissão, compostos por íons Tb^{III} e Eu^{III} , juntamente com antena hexafluoroacetilacetato (hfa) e ligantes de ponte 2,5-bis(difenilfosforil)-furano (dpf), coordenados por arranjo face a face desordenado de substituintes CF_3 (Figura 17). Tal proposta tinha por objetivo evitar a formação de cadeias de polímero de empacotamento das estruturas com a introdução do anel aromático, por possuir caráter polar, do ligante em ponte furila, sendo posteriormente avaliadas por análises de raios-X e espectros TL.

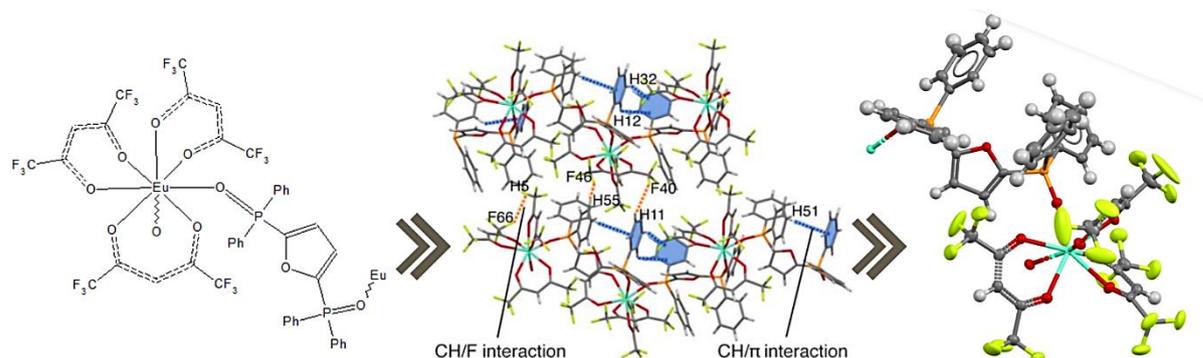
Figura 17 - Coordenação de polímeros Ln(III) (a) face a face e por (b) empacotamento alternado intermolecular.



Fonte: Hirai et al. (2017)

A estrutura cristalina do composto $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$ é exposta na Figura 18, onde os íons $\text{Eu}(\text{III})$ são coordenados a oito átomos de oxigênio junto a três ligantes hfa e dois ligantes em ponte, sua simetria geométrica foi determinada como sendo uma estrutura antiprismática quadrada de 8 coordenadas (grupos D_{4d}) sem centro de inversão. A proposta da utilização de um núcleo de furila foi positiva impedindo a formação de cadeias poliméricas de estruturas de empacotamento altamente ordenadas, havendo ausência intermolecular de interações, o que comprova que o novo ligante de ponte à base de furano e um pequeno núcleo aromático contribuem para a formação de um arranjo face a face com desordenamento de CF_3 no sistema de empacotamento cristalino, obtendo uma estrutura mecânica ou termodinamicamente instável (HIRAI *et al.*, 2017).

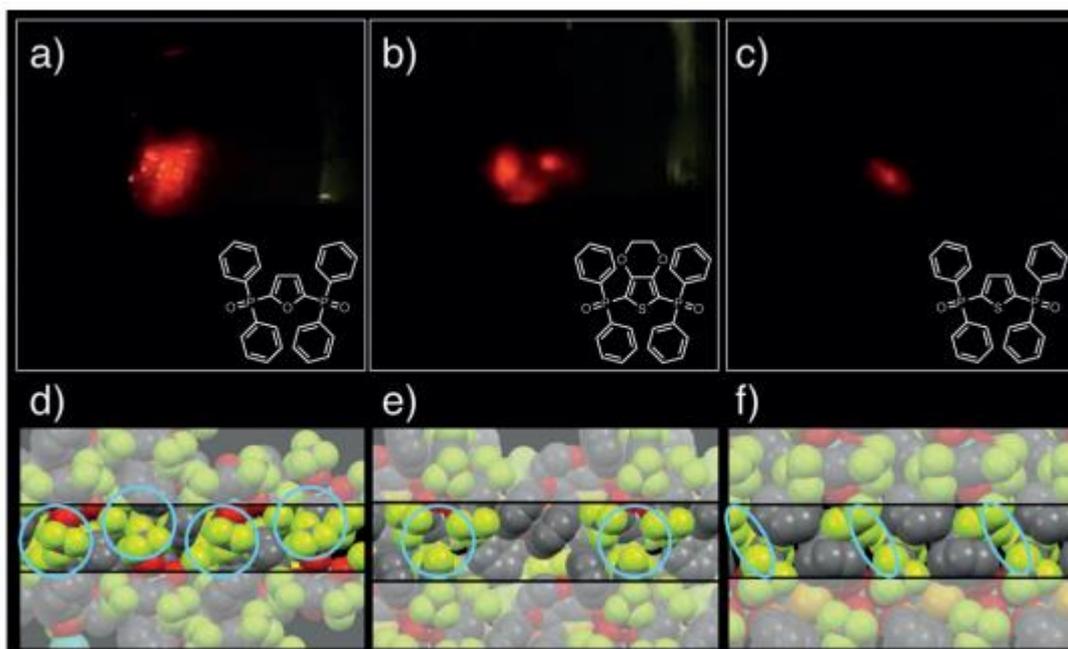
Figura18 - Estrutura base EuIII utilizada para propostas de substituição



Fonte: Adaptado Hirai (2017).

A verificação de propriedades e geração de TL foi observada pela moagem do material, com a presença de emissão de luz vermelha característica de estruturas Eu(III), altamente clara sendo observada à luz do dia (HIRAI *et al.*, 2017), apresentando também forte resposta PL sob irradiação UV em estado sólido ($I_{\text{ex}} = 380\text{nm}$) (Figura 19).

Figura 19- Imagens TL (a - c), modelos de preenchimento dos espaços intermoleculares $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$, $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpedot})]_n$, e $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpt})]_n$ (d-f)

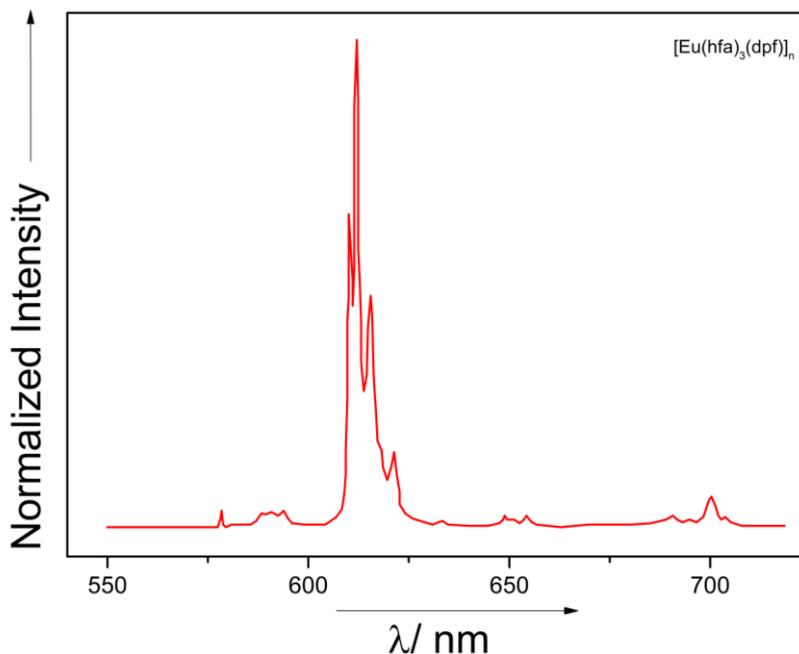


Fonte: Hirai (2017).

Para fazer a avaliação de desempenho das características PL da estrutura $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$, utilizou-se cálculos de parâmetros fotofísicos observando bandas de emissão em 578nm, 591nm, 612nm, 651nm e 700nm, atribuindo-se às transições 4f-

4f de $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), a partir dos dados obtidos referencialmente, foi realizada a releitura dos resultados conforme exposto da Figura 20:

Figura 20- Espectro de emissão $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$ no estado sólido ($I_{\text{ex}} = 380\text{nm}$)



Fonte: Adaptado Hirai *et al.* (2017).

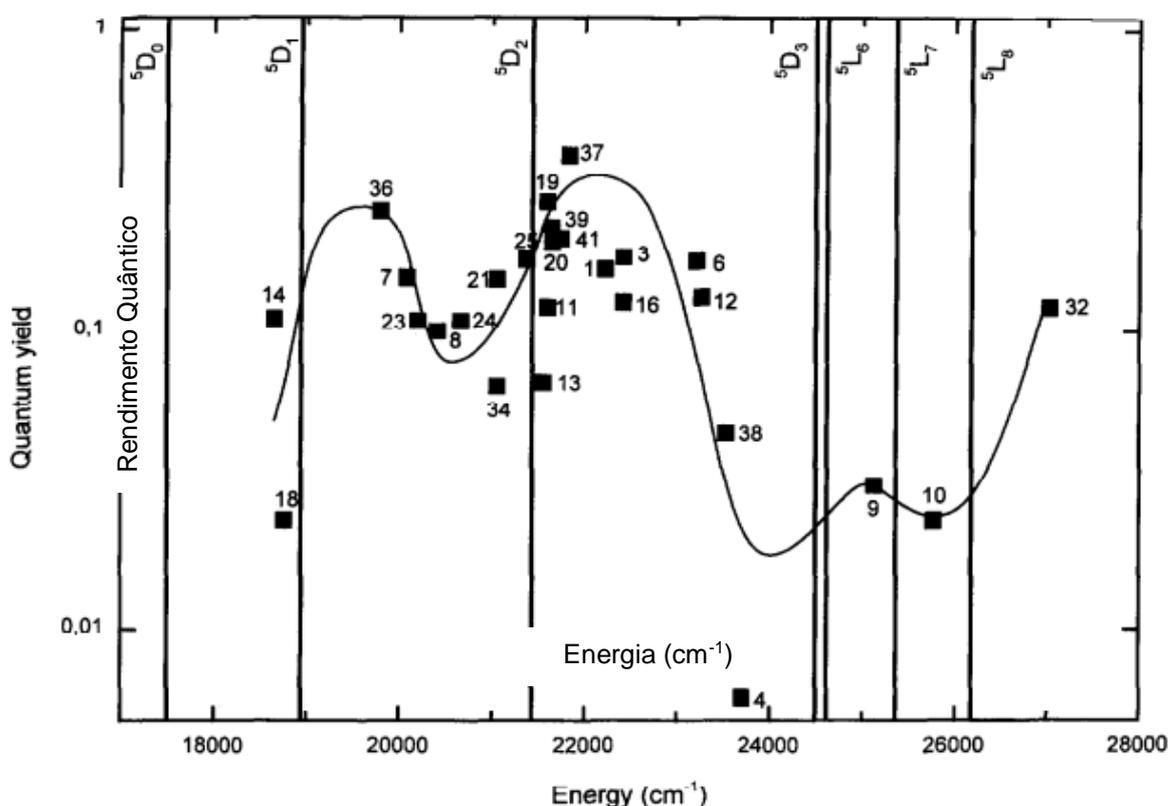
Como resultado da pesquisa, Hirai *et al.* (2017) afirma sucesso na preparação de compostos com introdução de um ligante de ponte polar à base de furano, sendo sensíveis ao impacto, pressão e temperatura na visualização de danos e fluxo de fluido na superfície dos materiais, o que traz consigo a alta possibilidade da aplicação destes principalmente ao setor aeroespacial, que é o foco do projeto desenvolvido, mas não se limitando ao mesmo.

2.6.2 “Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield”

Os resultados obtidos por estudos sobre as propriedades de luminescência de complexos à base de Eu(III) e Tb(III), em seus estados de energia tripleto mais baixos e seus rendimentos quânticos, apresentaram melhores resultados com o emprego do Eu(III), onde maiores rendimentos observados foram valores superiores a 0.10; dentre eles os Eu-11 (21600 cm^{-1}) e Eu-41 (21740 cm^{-1}), sendo que Eu-32 (27050 cm^{-1}) apresenta rendimento em torno de 0.12, em relação aos Tb(III) (Figura 21). Esses estados tripletos dos ligantes e os níveis de ressonância dos íons Eu(III) são mostrados na Figura 21, cobrindo de forma eficiente a faixa entre 18700 a 27000

cm^{-1} , sendo que nenhum destes apresenta nível de energia de estado tripleto abaixo do nível de ressonância de ${}^5\text{D}_0$. Segundo Latva (1997), existe uma tendência de correlação entre rendimento quântico e a energia do estado tripleto Eu(III) , obtendo três pontos mínimos de ressonância ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$ e ${}^5\text{D}_3$ e os máximos nos níveis ${}^5\text{D}_j$, mostrando que os rendimentos de luminescência diminuem à medida que o nível mais baixo do estado tripleto diminui, sendo abaixo do nível D_j , aceitando energia destes níveis a depender da energia de estado tripleto do doador.

Figura 21- Rendimentos quânticos de luminescência Eu(III) em função da energia do estado tripleto mais baixa do ligante.



Fonte: Latva (1997).

De acordo com Dutra (2014), as regras de seleção do momento total angular (J) dos estados $4f$ dos lantanídeos são complementares, dessa forma, os mecanismos de interação coulombiana que são mais suscetíveis a aceitarem energia dos ligantes são ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{G}_6$ e ${}^5\text{D}_4$, enquanto que a transferência para o estado ${}^5\text{D}_1$ é permitida pelo mecanismo de troca.

Sendo assim, ao propor o desenvolvimento de estudos computacionais de novos complexos, há uma necessidade inicial de planejar a arquitetura do material de estudo, viabilizando o seu uso em programas de modelagem, tendo uma codificação

correta dos dados de entrada na obtenção do melhor resultado de saída. Portanto, como segue o objetivo do trabalho, foi proposto a formulação de novos complexos à base do lantanídeo EuIII a partir do uso de métodos teóricos mais adequados ao que se esperava como resultado e a apresentação de características luminescentes no material.

3. METODOLOGIA

Tendo como base a patente desenvolvida, o principal objetivo se atrela a dopagem do material em poliuretano e poliéster utilizado em tintas de aviação sem efeitos de performance aerodinâmica e em forma de verniz incolor, sendo adicionado lantanídeos com propriedades piezomecanoluminescente. A dopagem foi feita pelo SrAl_2O_4 : EU II, $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaZnOS}:\text{Sm}^{3+}$ e $\text{CaZr}(\text{PO}_4):\text{Eu}^{2+}$, sendo de 1% a 8% em volume na matriz polimérica da tinta. Os materiais dopantes com íons lantanídeos +2, +3 e +4 são os que conferem as propriedades de principal interesse da patente.

Esses materiais dopantes apresentaram emissão de luz visível e infravermelho, além de propriedades piezoelétricas, a partir da deformação mecânica, onde a estrutura cristalina sofre anisotropia, denominados como “materiais inteligentes”.

3.1 PROPOSTA DE NOVAS ESTRUTURAS LUMINESCENTES

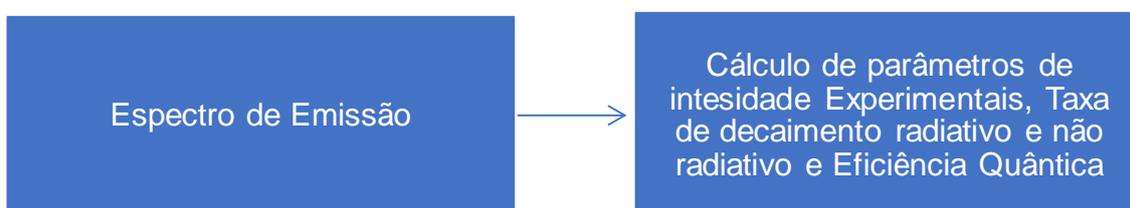
Para realizar o estudo de caso, utilizou-se o complexo do íon de Európio (III) - $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$ como substrato para proposta de substituições do estado da arte das moléculas luminescentes apresentadas. Tal complexo foi sintetizado em estudo por Hirai (2017), utilizando acetato de európio n-hidratado (99,9%) e peróxido de hidrogênio adquiridos pela Kanto Chemical Co., os demais produtos químicos e solventes foram usados sem purificação adicional. A preparação do $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ resultou em um pó que foi adicionado ao 2,5-bis(difenilfosforil)furano (dpf) sendo dissolvidos em metanol, misturadas e refluxadas por 3 horas, havendo a obtenção dos cristais com características triboluminescentes.

O experimento fatorial foi alimentado com os dados de interesse para se obter as estruturas mais propícias de ter como resposta as características luminescentes, reduzindo a chance de insucesso com as moléculas modeladas. As sugestões desses novos complexos foram geradas considerando substituições nas posições mais externas da molécula de hexafluoracetilacetato, inicialmente em estruturas com números de coordenação (NC) 7 e posteriormente em estruturas de números de coordenação 8, por grupos doadores e receptores fortes e fracos a fim de avaliar os efeitos químicos dos substituintes na taxa de transferência de energia, sendo eles: NO_2 (receptor forte), NH_2 (doador forte), CF_3 (receptor forte), CH_3 (doador forte), sendo alternados entre os grupos G1 e G3, e para o grupo G2 foram: H e CH_3CH_2 .

O experimento fatorial teve 03 números de fatores, sendo estes os grupos de substituições 01, 02 e 03, onde para cada um deles foram nomeados seus respectivos níveis, sendo 04 para os grupos G1 e G3 com valores em texto NO₂, NH₂, CF₃, CH₃ e 02 para o G2 com valores em texto H e CH₃CH₂, resultando em 32 possibilidades de combinação. Onde, de forma quase imperativa a literatura apontava a razão das escolhas dos terminais por experimentalmente apresentarem resultados mais satisfatórios quando agregados ao outro complexo.

A figura a seguir descreve através de fluxograma as etapas experimentais:

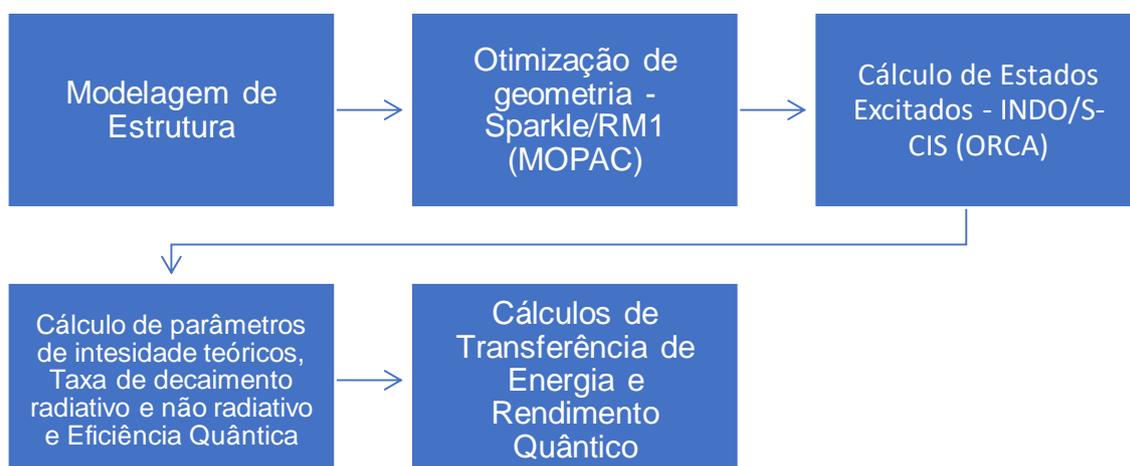
Figura 22- fluxograma das etapas experimentais



3.2 ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS ESTRUTURAS PROPOSTAS

A utilização do LUMPAC, junto a variedade de estudos realizados entre colaboradores, tornou possível definir funcionalidades desse software na obtenção de relevantes resultados de pesquisas. A partir da análise fatorial e definida a quantidade de estruturas a serem modeladas, com auxílio do software Avogadro, criou-se cada um dos complexos a serem analisadas por modelagem molecular. O fluxograma a seguir apresenta os passos de forma compacta das etapas teóricas.

Figura 23- fluxograma das etapas teóricas



Foi realizada assim uma abordagem semiempírica RM1/*Sparkle* implementada no software MOPAC2016 (STEWART, 2016) junto ao LUMPAC, e utilizando o software ORCA [7], o método INDO/S-CIS (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic – Configuration Interaction Single) foi utilizado nas estruturas otimizadas dos complexos propostos para os cálculos das energias dos estados excitados e obtenção dos valores de estados singletos e tripletos dos ligantes [5,6]. Os cálculos experimentais e teóricos dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) são baseados na teoria Judd-Ofelt [8,9], conforme Equações 2 a 5.

$$\Omega_{\lambda}^{\text{calc}} = (2\lambda + 1) \sum_t^{\lambda-1, \lambda+1(\text{odd})} \sum_{p=t}^{\text{all}} \frac{|B_{\lambda p}|^2}{(2t+1)} \quad \text{Equação 02}$$

$$B_{\lambda p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle r^t \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad \text{Equação 03}$$

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad \text{Equação 04}$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^t(\theta_j, \phi_j) \quad \text{Equação 05}$$

O j se refere a distância ao íon európio e suas correspondentes coordenadas angulares (θ_j e ϕ_j), mostrando a dependência dos parâmetros de intensidade teóricos à estrutura do complexo. A equação 03 possui contribuição dos mecanismos dipolo elétrico e acoplamento dinâmico com valores experimentais de parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , os Ω_{λ} calculados por meio de ajuste dos fatores de carga (g_j) e polarizabilidades (α_j), presentes também nas equações 04 e 05.

A taxa de decaimento radiativo teórico para o íon európio trivalente é dada por:

$$A_{\text{rad}} = \frac{32e^2\pi^3\chi}{3\hbar(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J=\lambda}]^3 \Omega_{\lambda} \left\langle \left\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_{J=\lambda} \right\rangle \right\rangle^2 + \frac{32\pi^3n^3\nu[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]^3}{3\hbar} S_{\text{md}} \quad \text{Equação 06}$$

Com:

e = carga elementar do elétron

$2J+1$ = degenerescência do estado inicial, neste caso $5D_0$, portanto $J = 0$.

χ é o termo de correção do campo local de Lorentz dado por $\chi = n(n^2 + 2)^2 / 9$.

A determinação das taxas de transferência de energia (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) é feita a partir do modelo teórico desenvolvido por Malta e colaboradores [11]. De acordo com este modelo, as taxas de transferência de energia podem ser determinadas pela Eq. XX:

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} \quad \text{Equação 07}$$

onde o termo W_{ET}^{mm} é a taxa de transferência de energia obtida pelo mecanismo multipolar. As taxas de transferência de energia obtidas pelo mecanismo de troca (W_{ET}^{em}) correspondem ao segundo termo da Eq. XX. Cabe destacar que a distância entre o estado doador e receptor (R_L) é muito importante no processo de transferência de energia.

A escolha do método semiempírico RM1/Sparkle, em vez de outros como a DFT (Teoria do Funcional da Densidade), se deve à sua menor demanda computacional e à boa precisão que demonstrou para os MOFs (Metal - Organic Frameworks). Além disso, em comparação com outros modelos semiempírico, o RM1/Sparkle se destaca pelo seu desempenho superior na representação de parâmetros geométricos, como comprimentos e ângulos de ligação, garantindo assim uma maior precisão nos resultados obtidos.

Para obter a taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}), é feita a diferença entre o tempo de vida experimental (τ), determinado pela curva de decaimento exponencial da luminescência do nível emissor (5D_0), e a taxa de emissão radiativa, conforme a equação 07.

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad \text{Equação 08}$$

A eficiência quântica do sistema é calculada dividindo-se a taxa de emissão radiativa pela soma das taxas de emissão radiativa e não radiativa, conforme mostrado na Equação 08:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Equação 09}$$

O rendimento quântico de emissão (q) é definido como a razão entre as intensidades de luz emitida e absorvida, sendo calculado pela equação 09:

$$q = \frac{A_{rad}\eta_{5D_0}}{\varphi\eta_{S_0}} \quad \text{Equação 10}$$

onde η_{5D_0} corresponde à população do nível 5D_0 ; η_{S_0} corresponde à população do nível singleto S_0 ; e φ corresponde à taxa de absorção. Os níveis de população normalizados (η_j) são obtidos a partir das equações de taxa apropriadas. Para calcular o rendimento quântico, foram considerados os estados excitados S_1 , T_1 , 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 , e todos os cálculos foram realizados no LUMPAC.

Para apresentar de forma mais abrangente e organizada a descrição das ferramentas, segue uma tabela comparativa com as principais diferenças, vantagens e limitações em cada método [1,2].

Tabela 2 – Comparação entre as principais diferenças, vantagens e limitações em cada método.

Aspecto	Métodos Semi-Empíricos	Métodos Ab Initio	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)
Princípio Básico	Aproximações da equação de Schrödinger com parâmetros ajustados experimentalmente.	Baseados em princípios fundamentais de mecânica quântica, sem uso de parâmetros empíricos.	Substitui a função de onda pela densidade eletrônica para simplificar cálculos.
Precisão	Moderada, depende da qualidade da parametrização.	Alta precisão, especialmente para sistemas pequenos e médios.	Alta precisão, especialmente em propriedades eletrônicas e estruturais.
Custo Computacional	Baixo, ideal para sistemas grandes.	Muito alto, adequado para sistemas pequenos ou médios.	Moderado, bom para sistemas médios e grandes.
Exemplos	AM1, PM3, MNDO, RM1	Hartree-Fock (HF), Configuração de Interação (CI), MP2.	Funcionais como B3LYP, PBE, e HSE.
Vantagens	- Rápidos e eficientes.- Adequados para triagem de grandes sistemas.-	- Alta precisão.- Excelente para investigar mecanismos	- Equilíbrio entre precisão e custo computacional.-

Aspecto	Métodos Semi-Empíricos	Métodos Ab Initio	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)
	Implementados em diversos softwares.	de reação e estados de transição.	Versátil para uma ampla gama de sistemas.
Limitações	- Depende da qualidade da parametrização.- Menos precisos em comparação com ab initio e DFT.- Dificuldade em tratar interações de longo alcance.	- Elevado custo computacional.- Limitado a moléculas pequenas e médias.- Requer muito tempo para sistemas complexos.	- Dependência da escolha do funcional.- Menor precisão para interações de dispersão e correlações fortes.
Aplicações	- Estudos rápidos de geometria molecular e energias.- Modelagem em química medicinal e ciência dos materiais.- Previsão de propriedades eletrônicas e espectroscópicas.	- Predição precisa de geometrias, estados de transição e mecanismos de reação.- Estudos avançados de espectroscopia e correlação eletrônica.	- Modelagem de biomoléculas e materiais complexos.- Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas.- Aplicações em catálise e energia.
Sistemas Recomendados	Sistemas grandes ou moderadamente complexos.	Sistemas pequenos ou médios que requerem alta precisão.	Sistemas de tamanho médio a grande com complexidade moderada.
Exemplos de Softwares	MOPAC, Spartan, HyperChem	Gaussian, GAMESS, Molpro	Gaussian, VASP, Quantum ESPRESSO

A validação da modelagem computacional realizada é possível por meio de experimentos, utilizando métodos como Difração de Raios X em pó e Espectroscopia, incluindo o Espectro de Infravermelho e os Espectros de Excitação e Emissão. No contexto desta modelagem, a validação foi fundamentada no espectro de emissão. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) foram obtidos a partir desse espectro e comparados com os valores teóricos calculados pela teoria de Judd-Ofelt. Essa teoria descreve a interação entre íons lantanídeos e ligantes nos compostos estudados, assegurando que haja uma correlação consistente entre os dados experimentais e as previsões da modelagem.

4. RESULTADOS E DISCURSÃO

4.1 PROPOSTA DE NOVAS ESTRUTURAS LUMINESCENTES

Como resultado do software estatístico foi possível obter uma tabela do experimento fatorial de forma aleatória entre os valores de níveis para cada um dos fatores (Tabela 3), com 32 possibilidades de novos complexos. Todas com número de coordenação 7. Das propostas geradas, foram selecionadas aquelas com maior probabilidade de obter melhores resultados de acordo com suas posições nos grupos 01, 02 e 03, alternando entre forte e fraco doador/ receptor.

Tabela 3- Tabela do experimento fatorial aleatorizado

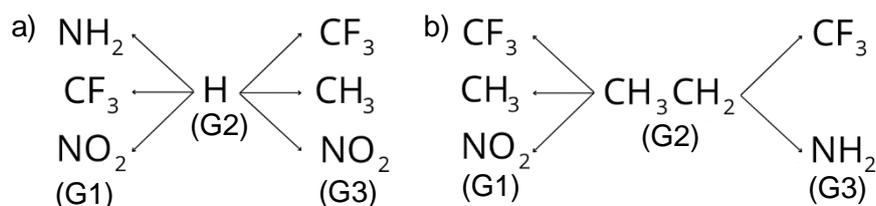
Nº	G1	G2	G3
1	NO ₂	H	NH ₂
2	NH ₂	H	CF ₃
3	CF ₃	H	NH ₂
4	CF ₃	CH ₃ CH ₂	NO ₂
5	NH ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃
6	CH ₃	H	CH ₃
7	CH ₃	CH ₃ CH ₂	NO ₂
8	NO ₂	H	CF ₃
9	NO ₂	CH ₃ CH ₂	NH ₂
10	CH ₃	H	CF ₃
11	NH ₂	CH ₃ CH ₂	NH ₂
12	NH ₂	H	CH ₃
13	NH ₂	H	NH ₂
14	CH ₃	H	NO ₂
15	CH ₃	CH ₃ CH ₂	NH ₂
16	CF ₃	CH ₃ CH ₂	NH ₂
17	NH ₂	CH ₃ CH ₂	NO ₂
18	NH ₂	CH ₃ CH ₂	CF ₃
19	CF ₃	H	CF ₃

20	NO2	H	NO2
21	CF3	H	NO2
22	NO2	CH3CH2	CF3
23	CF3	H	CH3
24	CH3	H	NH2
25	NH2	H	NO2
26	CF3	CH3CH2	CF3
27	CH3	CH3CH2	CH3
28	NO2	CH3CH2	CH3
29	NO2	CH3CH2	NO2
30	NO2	H	CH3
31	CH3	CH3CH2	CF3
32	CF3	CH3CH2	CH3

Fonte: Autor (2023).

Como resultado das estruturas geradas, temos a representação dos grupos de substituição exposto na Figura 24, com as combinações das posições G1, G2 e G3.

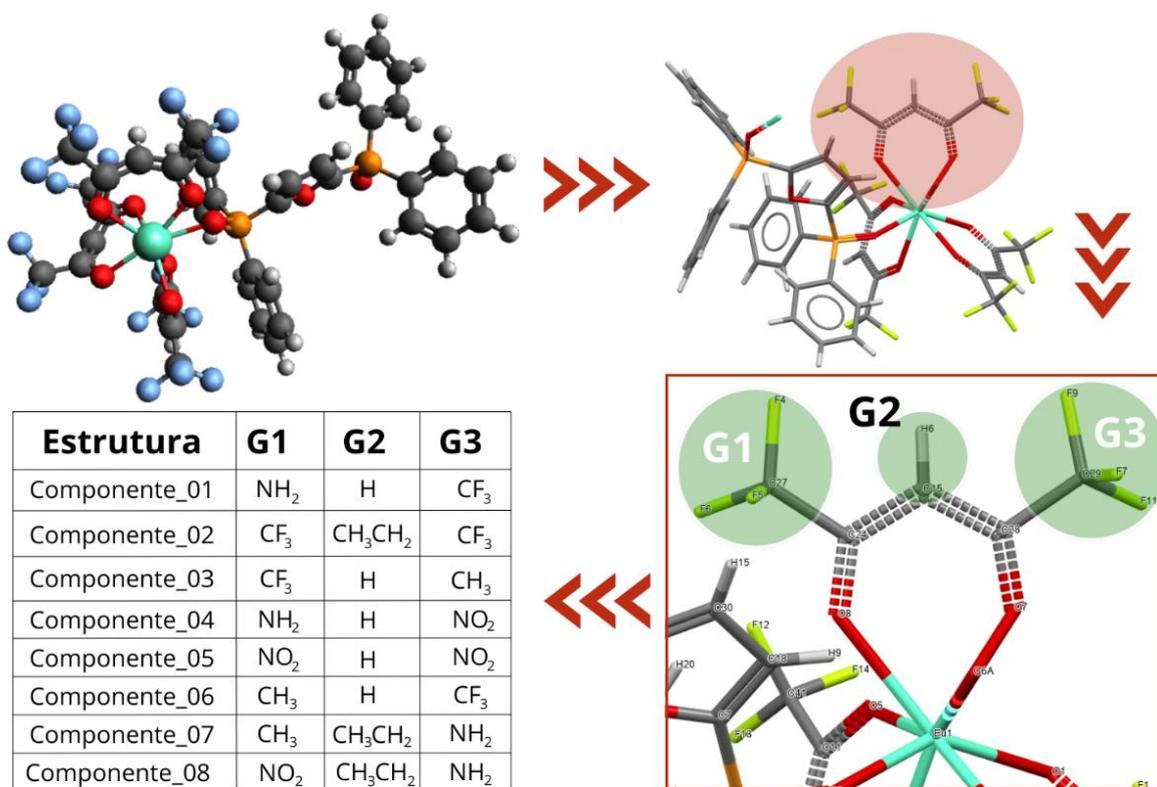
Figura 24- Combinação das novas estruturas



Fonte: Autor (2023).

Com auxílio de um software foi possível modelar os complexos à base de Európio (Fig. 25) e salvá-los em extensão compatível à utilizada pelo LUMPAC. Posteriormente realizaram-se os cálculos teóricos de energia dos estados: fundamental, tripleto e singleto.

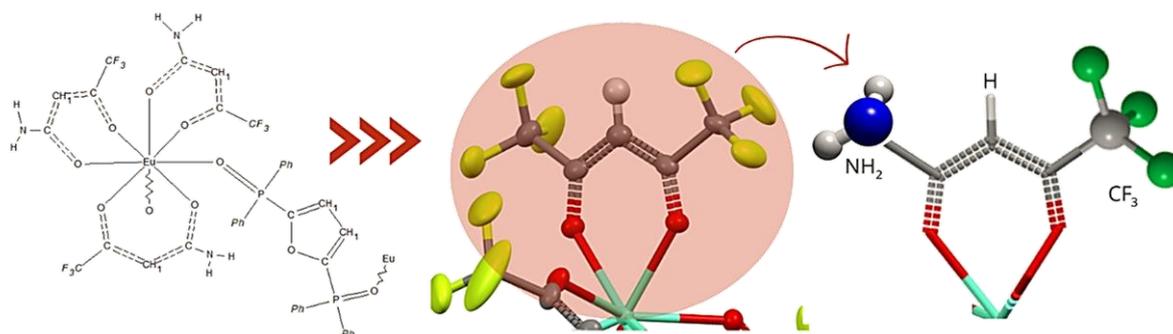
Figura 25- Estrutura base Eulll utilizada para propostas de substituição



Fonte: Autor (2023).

O componente_01 diz respeito à primeira substituição na posição G1, onde tem-se o grupo CF₃ por NH₂ mantendo nas demais posições o átomo H e a estrutura CF₃ (Figura 26).

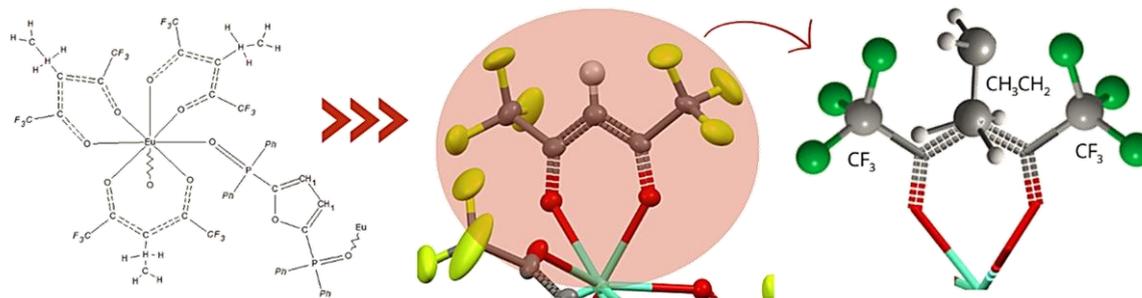
Figura 26- Proposta de substituição Componente_01



Fonte: Autor (2023).

Para o componente_02, substituição na posição G2, no lugar do átomo de H inseriu-se a estrutura CH₃CH₂, mantendo também nas demais posições a estrutura CF₃ (Figura 27).

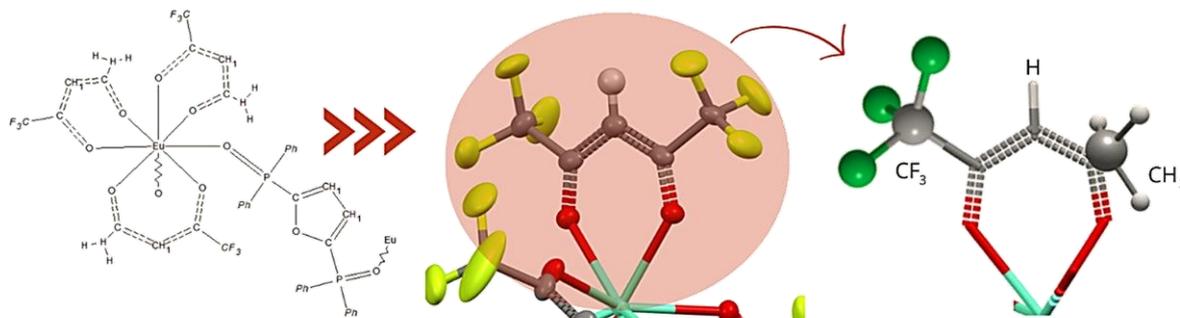
Figura 27- Proposta de substituição Componente_02



Fonte: Autor (2023).

O componente_03 com substituição na posição G3, tem-se a inserção da estrutura CH₃ e manutenção das demais CF₃ e H (Figura 28).

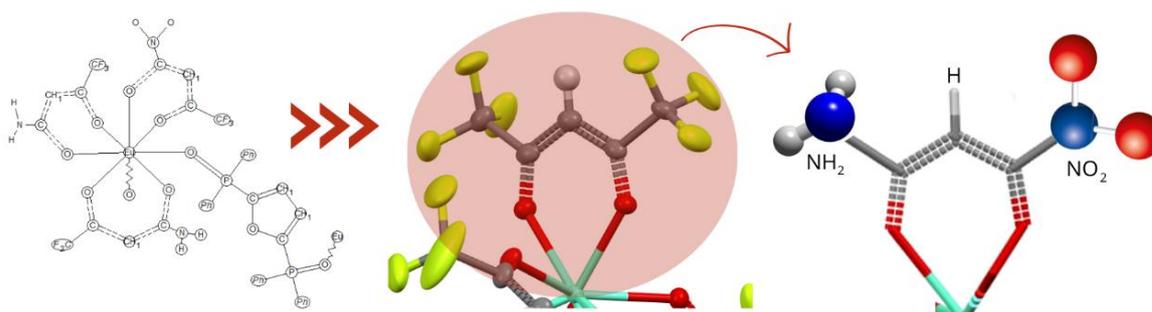
Figura 28- Proposta de substituição Componente_03



Fonte: Autor (2023).

O componente_04 com substituição na posição G1, tem-se a inserção da estrutura NH₂, manutenção H na posição G2 e NO₂ na posição G3 (Figura 29).

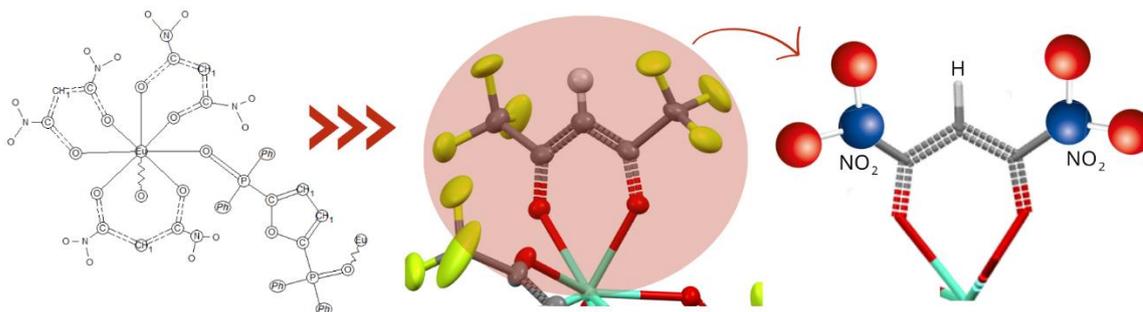
Figura 29- Proposta de substituição Componente_04



Fonte: Autor (2023).

O componente_05 com substituição na posição G1 e G3, tem-se a inserção da estrutura NO₂ e manutenção H na posição G2 (Figura 30).

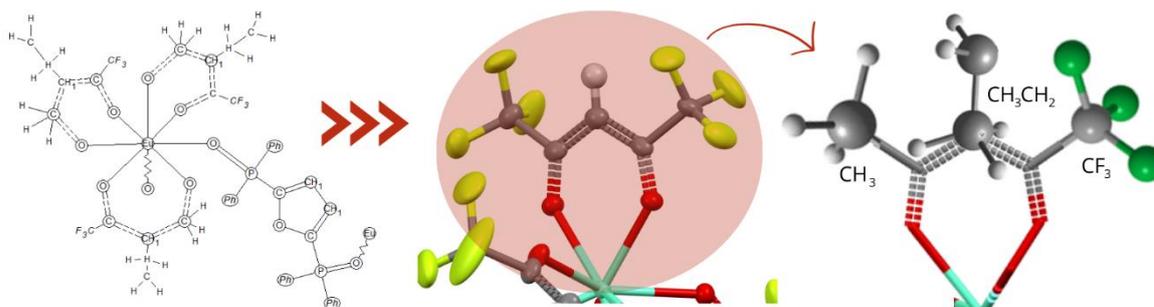
Figura 30- Proposta de substituição Componente_05



Fonte: Autor (2023).

O componente_06 com substituição na posição G1, tem-se a inserção da estrutura CH_3 , CH_3CH_2 na posição G2 e CF_3 na posição G3 (Figura 31).

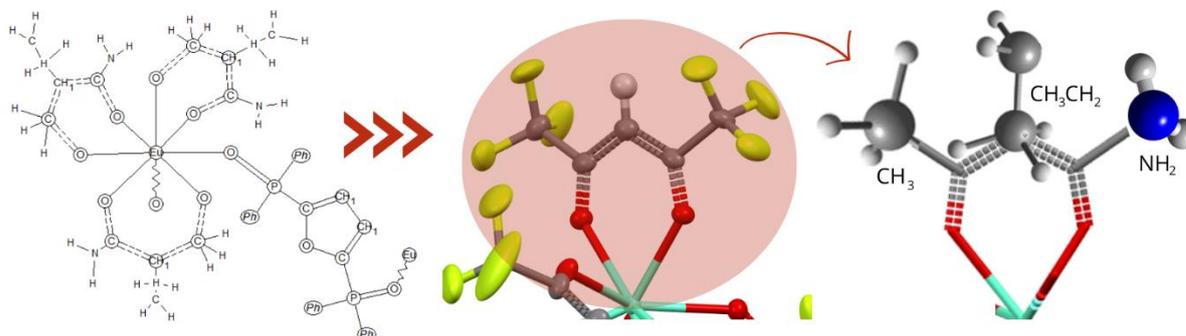
Figura 31- Proposta de substituição Componente_06



Fonte: Autor (2023).

O componente_07 com substituição na posição G1, tem-se a inserção da estrutura CH_3 , CH_3CH_2 na posição G2 e NH_2 na posição G3 (Figura 32).

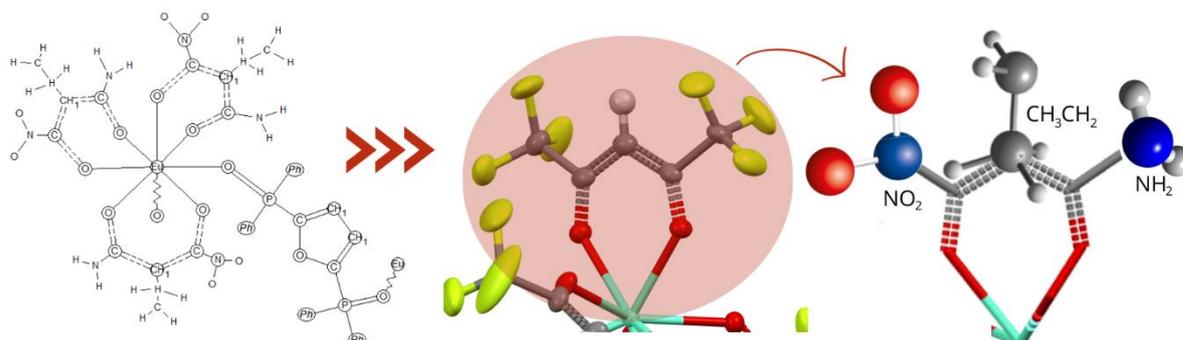
Figura 32- Proposta de substituição Componente_07



Fonte: Autor (2023).

O componente_08 com substituição na posição G1, tem-se a inserção da estrutura NO_2 , CH_3CH_2 na posição G2 e NH_2 na posição G3 (Figura 33).

Figura 33- Proposta de substituição Componente_08



Fonte: Autor (2023).

A substituição dos grupos químicos (NO_2 , NH_2 , CF_3 , CH_3) demonstrou diferenças significativas nas propriedades de luminescência, o que tem um impacto importante nas aplicações práticas desses materiais. Os grupos doadores de elétrons, como NH_2 e CH_3 , e os grupos receptores de elétrons, como NO_2 e CF_3 , desempenham papéis fundamentais em materiais luminescentes. Eles influenciam diretamente a densidade eletrônica ao redor do centro emissor, afetando a eficiência tanto das transições radiativas quanto das não radiativas. Essa influência é crucial para otimizar o desempenho dos materiais em aplicações práticas.

A melhoria do rendimento quântico obtido com a substituição por NH_2 , em termos práticos, significa um aumento no fator de carga e na polarizabilidade do sistema, refletindo a influência do íon metálico sobre o átomo ligante. Como resultado, houve um aumento no número de fótons emitidos pelo íon Eu^{3+} , o que se traduz em uma maior taxa de decaimento radiativo e uma maior população do nível $5D_0$. Além disso, observou-se uma redução no número de fótons absorvidos pelos ligantes, resultando em uma diminuição da população do estado singlete S_0 e da taxa de absorção.

Complementando os resultados e ainda se utilizando dos softwares, foi possível obter outra tabela do experimento fatorial de forma menos aleatória utilizando estruturas com números de coordenação 8, com os componentes 1 a 8. Das 15 propostas geradas, foram selecionadas as 8 que apresentaram os melhores resultados de acordo com suas posições nos grupos 01, 02 e 03, alternando entre forte e fraco doador/ receptor, conforme procedimento já descrito.

4.2 ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS ESTRUTURAS PROPOSTAS

Como resultado das geometrias obtidas com o modelo *Sparkle* das análises dos processos de transferência de energia entre a parte orgânica e íon lantanídeo, tendo realizado os cálculos das energias do estado excitado singleto (S_1), tripleto (T_0) e fundamental (E_0), de forma semiempírica, obteve-se os valores observados na tabela 3. Cada componente exposto apresenta uma das moléculas com suas devidas substituições, entre os beta-dicetonatos, etano, etc.

Tabela 4 - Energias de estados de excitação dos componentes de substituição

GRUPOS	Estados de Energia	Estados de Energia	Estados de Energia
	E_0 (estado fundamental) eV	S_1 (singleto) eV	T_0 (triplete) eV
Componente 01	$E_0 = -1.1544 \text{ E}+03$	$S_1 = -1.1498 \text{ E}+03$	$T_0 = -1.1527 \text{ E}+03$
Componente 02	$E_0 = -2.7672 \text{ E}+03$	$S_1 = -2.7657 \text{ E}+03$	$T_0 = -2.7634 \text{ E}+03$
Componente 03	$E_0 = -1.1956 \text{ E}+03$	$S_1 = -1.1916 \text{ E}+03$	$T_0 = -1.1938 \text{ E}+03$
Componente 04	-	-	-
Componente 05	-	-	-
Componente 06	-	-	-
Componente 07	-	-	-
Componente 08	-	-	-

Fonte: Autor (2023).

Nota-se que as propostas com número de coordenação 7 dos grupos 04 ao 08 não foram possíveis obter resultados dos estados de energia, isso pode ter ocorrido devido à própria construção da estrutura a ser calculada, onde os átomos não mantiveram suas ligações, não convergindo para um complexo. A construção da geometria dos complexos é algo trivial para posterior análise computacional de suas energias, a limitação na confecção dos componentes enumerados de 04 a 08 resultaram em uma incorreta geometria o que causou sua dissociação, não obtendo de forma favorável a manutenção das ligações. Incorreta no que diz respeito a disposição geométrica e os limites de proximidade das ligações químicas no software. Estruturas muito próximas, pelo tamanho do complexo, causaram interpretação equivocada do programa.

De acordo com Dalal *et al.* (2022), as oscilações CH no ligante dicetona faz com que haja perda de energia e subsequente diminuição da intensidade de emissão no estado do íon lantanídeo. Os grupos solventes OH ou NH tem grande impacto na cadência do estado excitado devido a sua alta frequência vibracional, diminuindo também a eficiência quântica de luminescência dos complexos de resultado, logo, para haver melhoria dessas propriedades luminescentes, a expulsão da molécula solvente por ligantes auxiliares se torna a principal preocupação. Para resolver a configuração dos complexos de európio, segundo investigações, os elementos C, H e N revelaram presença constante em complexos, com boa conexão entre valores teóricos e experimentais.

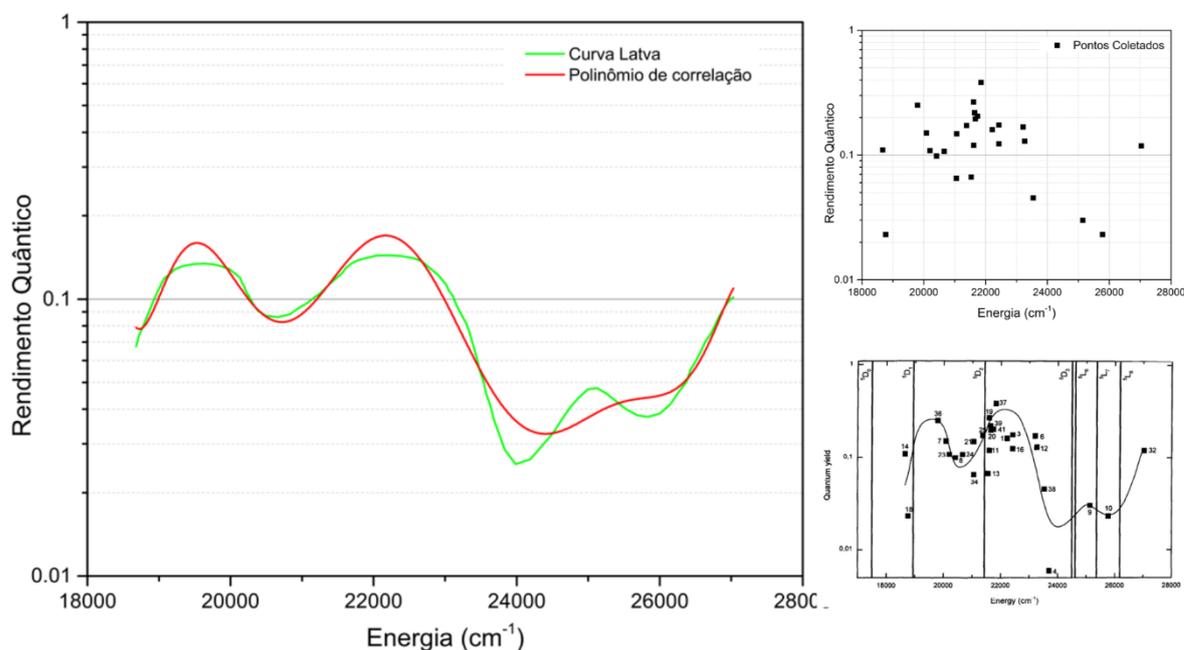
George *et al.* (2016) traz que a substituição de ligações CH em um ligante β -dicetonato por osciladores CF de menor energia é capaz de reduzir a energia de vibração do ligante, fazendo com que reduza a perda por vibração e aumente a intensidade de emissão do íon lantanídeo.

A partir dos dados expostos por Latva *et al.* (1997) como resultados aos rendimentos quânticos de luminescência Eu(III), em função da energia do estado tripleto mais baixa do ligante, foi possível construir um gráfico de pontos na intenção de se obter a curva de polinômio a ser substituída pelos resultados obtidos em estudo teórico computacional e encontrar seu respectivo valor de rendimento quântico. Com isso, foi possível idealizar uma curva de regressão para envolver os pontos coletados dos estados tripletos e assim obter a equação dos valores de rendimento quântico “Y” a partir dos valores de energia de tripletos “X” (Equação 11).

$$Y = 7.01961E7 - 27964.49891 + 4.93873 x^2 - 5.07507E-4 x^3 + 3.34418E-8 x^4 - 1.46542E-12 x^5 + 4.27035E-17 x^6 - 7.9802E-22 x^7 + 8.67808E-27 x^8 - 4.18415E-32 x^9 \quad \text{Equação 11}$$

Como é possível notar, em correlação à curva de Latva, a equação de regressão que mais se assemelha à curva é um polinômio de grau 9, cujo valor residual R-quadrado é de 0.24589, isso mostra o quão próximo os dados se encontram da linha de regressão ajustada ao modelo (Fig. 34).

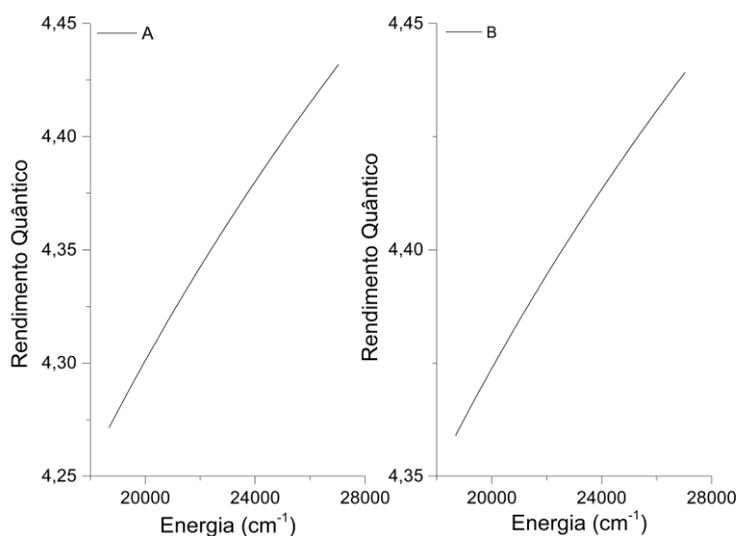
Figura 34- Equação de Correlação da curva de Latva *et al.* a partir do levantamento dos dados gráficos



Fonte: Autor (2024).

Sendo assim, com a equação definida, os valores obtidos pelo artigo de Latva foram confrontados aos obtidos pela equação de regressão linear, onde houve a conversão dos valores de rendimento quântico em logaritmo e posteriormente a plotagem gráfica dos seus resultados (Figura 35). O erro padrão dentre os gráficos foi de 2.391E-06, o que indica a boa correlação entre os dois resultados.

Figura 35- Gráfico de conversão logarítmica dos dados e os de correlação.



A- Resultados obtidos por pesquisa; B- Resultados da substituição em equação de correlação

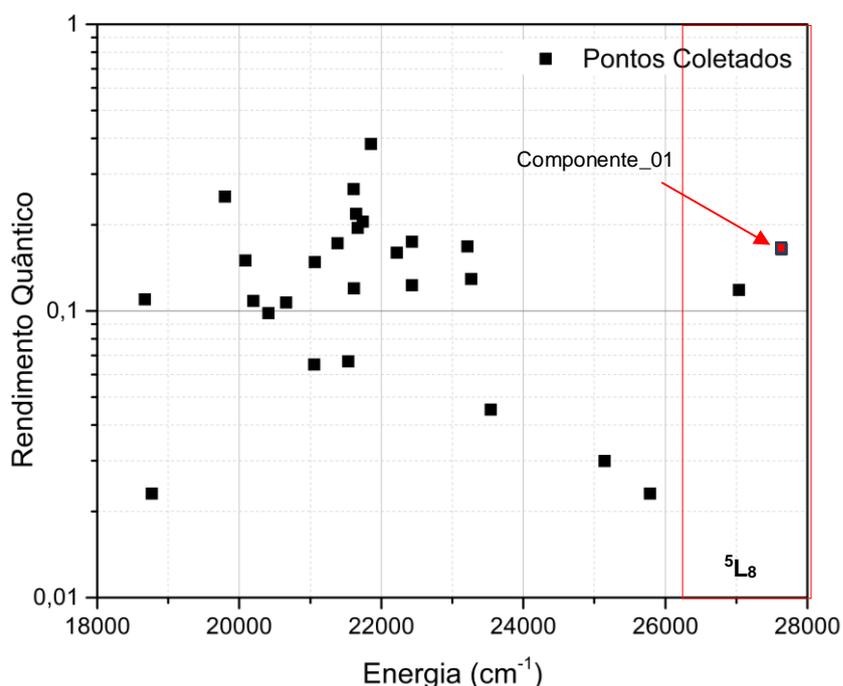
Fonte: Autor (2024).

Transformando os resultados para cm^{-1} e substituindo os valores encontrados dos estados tripleto dos novos complexos na equação de correlação (Equação 11), foram obtidos como resultado os valores abaixo descritos.

- Componente_01= $2.7633\text{E}+4 \text{ cm}^{-1}$
- Componente_02= $1.1915\text{E}+4 \text{ cm}^{-1}$
- Componente_03= $1.1498\text{E}+4 \text{ cm}^{-1}$

Esses valores foram assim inseridos ao gráfico de releitura de Latva (Figura 36), confirmando a posição dos componentes. É possível notar que apenas o componente 01 com número de coordenação 7, obteve valor expressivo na curva, com valor de rendimento quântico de aproximadamente 0.16, localizando-se na posição ${}^8\text{L}_5$. Já os componentes 02 e 03 apresentam nível de energia de estado tripleto abaixo do nível de ressonância de ${}^5\text{D}_0$.

Figura 36- Gráfico de correlação entre curva polinomial e pontos de energia tripleto dados por Latva *et al.*



Fonte: Autor (2024).

Sendo assim, em correlação aos resultados obtidos do artigo de Latva (1997), o grupo de substituição 01 tem como resultado uma energia tripleto em conversão que se localiza na banda de transição ${}^5\text{L}_8$ da Figura 35, estando entre os valores de energia 26000 e 28000 cm^{-1} . As demais substituições não foram possíveis correlacionar aos

resultados do artigo por se encontrarem em bandas com energia inferior à 18000 cm^{-1} , indicando se posicionarem em níveis abaixo a 5D_0 .

Comparando os resultados teóricos e experimentais, e a tendência de correlação exposta, por se situarem em níveis 5L_8 , há indícios de um bom resultado de rendimento quântico por se aproximarem aos resultados Eu-11, Eu-32 e Eu-41, os quais obtiveram resultados positivos na pesquisa.

Em relação ao estudo elaborado por Dutra (2010), comparando as substituições dos grupos 01, 02 e 03, o grupo 01 com substituição por NH_2 indica um aumento na taxa de transferência de energia por ser um doador forte e o CF_3 na posição do grupo 03 aumenta o estado de energia de tripleto, por ser um receptor forte, o que corrobora ao resultado obtido computacionalmente do componente 01 em trabalho desenvolvido.

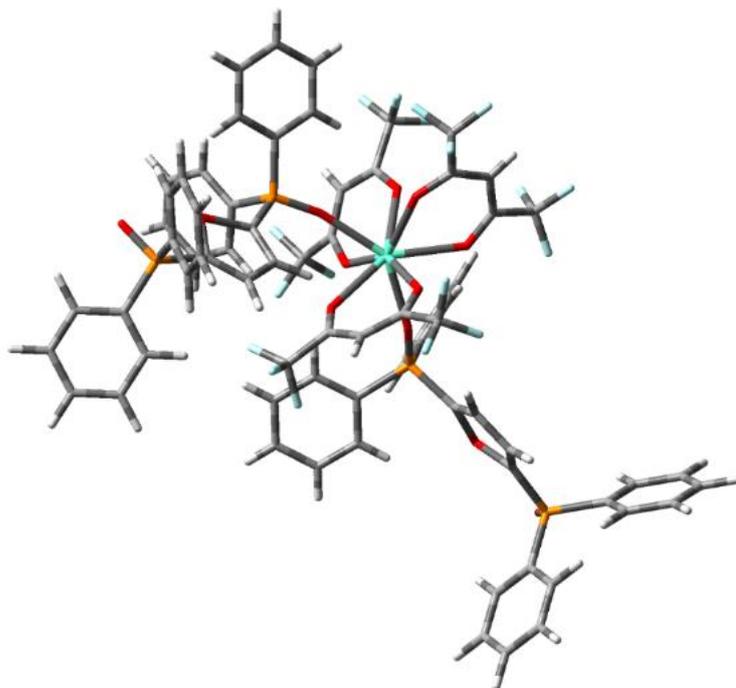
De acordo com Latva *et al.* (1997), o estudo do papel da energia do nível de estado tripleto do ligante se torna mais importante do que a influência da sobreposição espectral de doadores e receptores nos rendimentos quânticos de luminescência. A eficiência de transferência de energia depende da distância entre o doador e o receptor de energia, e em todos esses quelatos entre Eu(III) e Tb(III), essa distância entre o ligante e o íon Ln(III) é bastante curta porque as porções aromáticas estão ligadas diretamente aos íons Ln(III) geralmente através de heteroátomos de nitrogênio.

Em estudo publicado por Guillaumont e colaboradores, em 2007, utilizando o LUMPAC para obter uma predição de propriedades luminescentes de uma série de complexos de criptatos de európio, buscou-se principalmente entender os baixos rendimentos quânticos de emissão que esses sistemas normalmente apresentam, dessa forma, os cálculos mostraram que a taxa de retro-transferência de energia existente no canal de transferência ${}^5D_1 \rightarrow \text{Tripleto}$ era o causador desses baixos valores (DUTRA, 2014).

Entretanto, ficou evidente que apenas a análise das estruturas propostas com número de coordenação igual a 7 – $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$ (monômero) – não apresentou uma discussão abrangente. Pois a estrutura em rede sempre terá um número de coordenação (NC) é igual a 8 com geometria antiprisma quadrado (SAP). Diante disto,

para uma investigação mais detalhada foram analisadas as estruturas propostas dos componentes 1 ao 8 com geometria SAP obtendo parâmetros de intensidades teóricos.

Figura 37- Estrutura proposta otimizada com RM1/Sparkle de $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$



Fonte: Autor (2024).

A Tabela 5 apresenta valores experimentais (obtidos a partir do espectro de emissão – (Figura 20 e o tempo de vida) e teóricos das taxas radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e dos parâmetros de intensidade de Judd - Ofelt (Ω_2 e Ω_4) do complexo $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$ e as estruturas propostas otimizadas dos componentes 1 ao 8, onde se observa uma boa concordância. Os parâmetros de Judd - Ofelt (Ω_2 e Ω_4) estão fortemente correlacionados com a simetria no entorno do íon Eu^{3+} , ou seja, os parâmetros de intensidade, Ω_2 e Ω_4 , são fundamentais para avaliar a simetria local e a interação do íon Eu^{3+} com os ligantes ao seu redor (Freire et al., 2024). E por esta razão o Ω_4 foi escolhido para ser o critério de classificação da tabela em ordem crescente.

Tabela 5 - Tempo de vida (τ) de 0,72 ms, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para os sistemas Eu^{3+} obtidos de medições de luminescência e comparação com valores teóricos das estruturas propostas. Ordem crescente de Ω_4 . *Referência (artigo 4 – dicetona).

Sistema	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)	q (%)
Experimental	30.88	2.32	1049.59	339.30	75.57	73*
Eu(hfa)₃(dpf)₂	30.88	2.32	1011.18	377.71	72.81	72.05
Componente_02	30.83	2.62	1014.33	374.55	73.03	0.01
Componente_05	30.86	2.73	1016.99	371.89	73.22	29.08
Componente_08	30.87	2.79	1018.14	370.75	73.31	72.57
Componente_03	30.84	2.84	1018.05	370.84	73.30	72.51
Componente_06	30.84	2.84	1018.05	370.84	73.30	72.51
Componente_07	30.83	2.89	1018.65	370.24	73.34	72.58
Componente_04	30.81	2.92	1018.37	370.52	73.32	72.59
Componente_01	30.30	5.33	1040.26	348.63	74.90	74.12

Fonte: Autor (2024)

A análise do parâmetro Ω_2 , que está associado à simetria local do íon Eu^{3+} e ao grau de interação covalente entre o Eu^{3+} e os ligantes, revela valores relativamente estáveis entre os sistemas analisados. A estrutura proposta do Componente_01, que apresenta um valor um pouco menor que (30,30), indicando uma leve distorção no entorno do íon metálico. Esse comportamento pode estar relacionado à coordenação (NC = 8) e ao arranjo espacial específico do ligante hfa com os terminais propostos nos grupos G1 = NH₂, G2 = H, e G3 = CF₃ nesse sistema. Já o parâmetro Ω_4 , comumente relacionado à rigidez do meio, apresenta valor mais alto demonstrando na estrutura do Componente_01 uma maior rigidez do sistema devido a presença de NH₂.

Cabe destacar que a substituição com NH₂ apresenta a maior polarizabilidade média (3,7264 Å³), indicando alta capacidade de deformação da nuvem eletrônica, o que é esperado para um grupo com pares de elétrons livres.

Tabela 6 – Polarizabilidade dos receptores

Doador	Polarizabilidade Média (Å ³)	η (%)	q (%)	Receptor	Polarizabilidade Média (Å ³)	η (%)	q (%)
NH ₂	3,7264	74.9	74.12	CF ₃	2,3265	72.81	72.05
CH ₃	2,2186	73.3	72.51	NO ₂	2,2720	72.95	40.06

As taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}) indicam um equilíbrio entre os processos de emissão de luz e os mecanismos não luminescentes, o que afeta diretamente a eficiência quântica (η). Os valores de η para a maioria dos componentes analisados mantêm-se próximos ao valor experimental (73%), destacando a estabilidade das propriedades luminescentes dos sistemas propostos.

O rendimento quântico (q) e eficiência quântica (η) variam de forma significativa entre os componentes, entretanto se destaca a estrutura do Componente_01 que possui maiores valores de rendimento quântico (q) – 74,12% – e eficiência quântica (η) – 74,90%. Essa variação é consistente com os efeitos do campo cristalino e da geometria de coordenação. Esses resultados enfatizam a importância do uso de Eu^{3+} como uma sonda estrutural para investigar as propriedades químicas e físicas de materiais avançados.

É importante discutir o mecanismo de transferência de energia dos sistemas propostos. A partir do método INDO/S-CIS foram calculadas as energias dos estados tripleto e singleto e bem como, o R_L associado a cada nível. O termo R_L está associado a distância entre o centro doador de energia (localizado nos ligantes) e o centro aceitador de energia (localizado no íon Eu^{3+}) (Freire et al., 2024). Os valores das energias singleto e tripleto e seus respectivos R_L estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 7 - Os valores das energias singleto e tripleto e seus respectivos R_L .

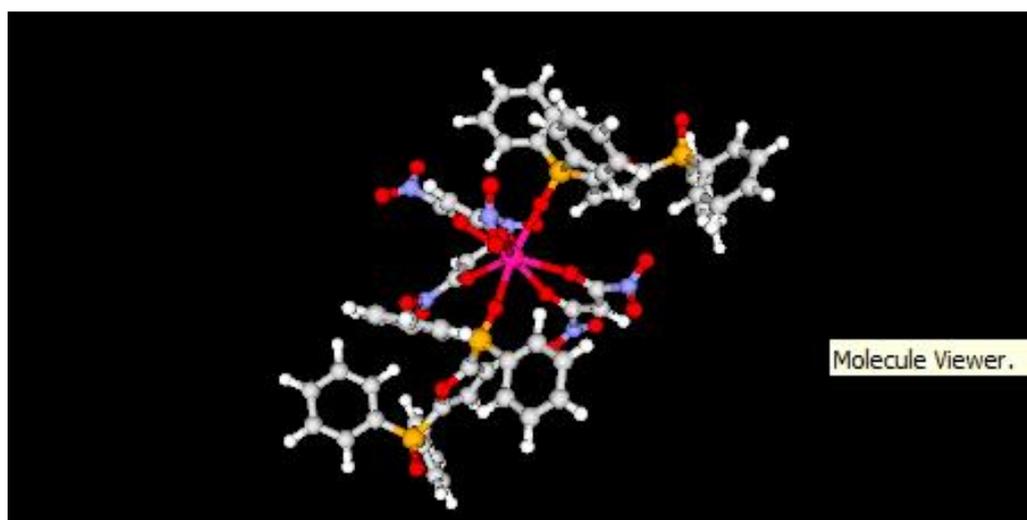
	Tripleto (cm ⁻¹)	R_L (Å)	Singleto (cm ⁻¹)	R_L (Å)
Eu(hfa)₃(dpf)₂	21.011,40	5,7791	39.173,20	5,7791
Componente_02	16.337,60	3,3697	32.691,50	3,3697
Componente_05	18.101,20	5,7117	32.411,40	4,8730
Componente_08	20.326,70	5,0557	39.558,10	4,6690
Componente_03	21.466,20	5,9939	39.264,10	5,0593

Componente_06	21.466,20	5,9939	39.264,10	5,0593
Componente_07	20.902,60	5,8238	39.323,30	5,8238
Componente_04	22.004,00	5,0060	39.398,90	4,6380
Componente_01	20.275,10	5,8558	39.604,60	5,9312

Fonte: Autor (2024)

A análise da energia dos estados tripletos (16.337,60 a 22.004,00 cm^{-1}) e singletos (32.411,40 a 39.604,60 cm^{-1}) dos sistemas investigados destaca a influência do ambiente químico e da natureza dos substituintes propostos nos grupos G1, G2 e G3 no processo de transferência de energia intramolecular para o íon Eu^{3+} . A transferência de energia eficiente para o Eu^{3+} ocorre quando o tripleto do ligante é maior que o estado excitado do Eu^{3+} (5D_0), acima de 18.000,00 cm^{-1} . O Componente_02 apresenta o tripleto mais baixo e o menor R_L (3,3697 Å), isso demonstra que ocorre retrotransferência energia desfavorecendo o processo de luminescência e conseqüentemente a baixa população do nível 5D_0 ($\eta_{^5D_0}$). Isso é corroborado com o valor de rendimento quântico da estrutura do Componente_02 (0,01%).

Figura 38- Estrutura proposta otimizada com RM1/Sparkle de $\text{Eu}(\text{NO}_2\text{NO}_2\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$ - Componente 01

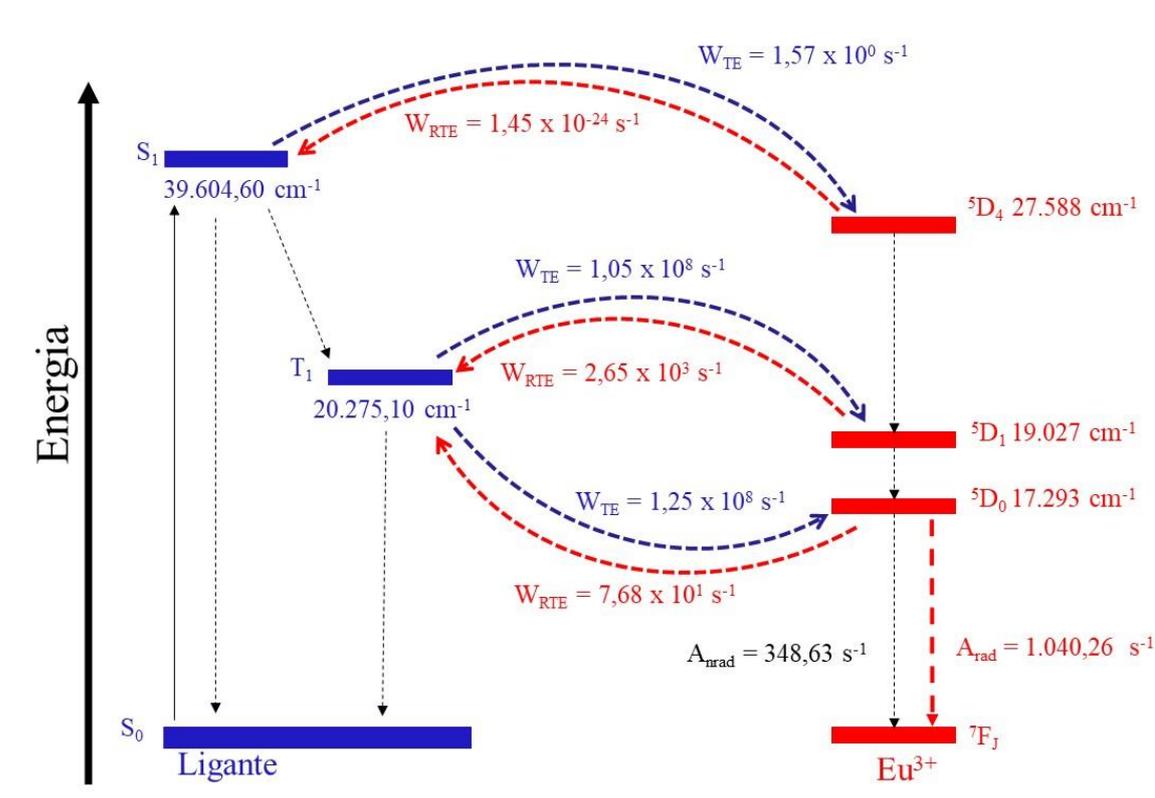


Fonte: Autor (2024).

A estrutura proposta do Componente_01 ($\text{Eu}(\text{NO}_2\text{NO}_2\text{hfa})_3(\text{dpf})_2$) é a que melhor descreve a transferência de energia mais favorável ao processo de luminescência. Pois, satisfaz o critério do valor de tripleto próximo ao nível energético do estado

excitado do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) e possui R_L bem próximos (5,8558/5,9312 Å) possibilitando ter uma menor retrotransferência energia entre o $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{T}_1$, conforme Figura 39. Isso é corroborado com uma alta população do nível $^5\text{D}_0$ e conseqüentemente maior rendimento quântico (74,12%).

Figura 39 - Diagramas de nível de energia mostrando os possíveis canais de transferência de energia intramolecular da estrutura do Componente_01.



Fonte: Autor (2024).

4.3 PROPOSTAS DE APLICAÇÃO

Com os resultados positivos da presença de características luminescentes das novas propostas de complexos, podemos assim relacioná-las ao produto desenvolvido por patente, promovendo a substituição da matriz do material pelo complexo de resultado do estudo. Sua principal aplicação está voltada a um material de revestimento (verniz/ tinta) a ser aplicado em superfícies que necessitam de monitoramento, no caso em questão, as superfícies de interesse são aquelas voltadas ao setor aeroespacial, como: metal, alumínio, polímero, fibras etc., que são os materiais fundamentalmente utilizados nas fuselagens de aviões, naves espaciais, foguetes e satélites.

Um dos maiores desafios em relação a implantação do sistema piezomecanoluminescente que é o foco principal do trabalho em aeronaves, talvez seja a reprodução em escala real com uma síntese em quantidade suficiente para recobrimento, bem como a locação da malha de sensores à fuselagem da aeronave, englobando o sistema de forma completa. Um outro fator de dificuldade seria a aplicação em estruturas pequenas como (parafusos e arrebites), e estruturas internas da fuselagem como (longarinas e travessas) que seriam também estruturais e também importantes, que como uma possível solução, não poderia ser feito em caráter de manutenção, mas sim no processo de fabricação da aeronave.

Sendo assim, as análises computacionais contribuem na escolha correta de substituição dos ramais mais externos na opção que possui maior probabilidade de obter resultados positivos de luminescência, evitando experimentações falhas na tentativa de se obter componentes com maior eficiência de resposta.

Sintetizando a discussão sobre as análises computacionais neste trabalho, elas auxiliaram muito no desenvolvimento de novos materiais luminescentes e contribuirão significativamente para acelerar sua aplicação no setor industrial ao oferecer as seguintes vantagens:

1. **Redução de Tempo e Custos:** As simulações computacionais permitiram prever propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais dos materiais antes da síntese experimental. Isso reduz a necessidade de testes extensivos em laboratório, economizando tempo e recursos.
2. **Exploração Rápida de Composições:** Por meio da modelagem computacional, foi possível investigar uma ampla variedade de composições químicas de forma eficiente, identificando rapidamente os materiais mais promissores para aplicações deste trabalho.
3. **Otimização de Propriedades:** O modelo semiempírico RM1/Sparkle ajudou a ajustar propriedades-chave, como eficiência quântica e rendimento quântico, antes mesmo de os materiais serem produzidos.
4. **Validação e Previsão de Desempenho:** As análises computacionais permitiram validar os parâmetros experimentais e teóricos com base na Teoria de Judd-Ofelt e Latva para materiais luminescentes, garantindo maior confiabilidade no desempenho dos materiais em aplicações industriais.

5. Integração com Indústrias de Alta Tecnologia: A capacidade de prever o comportamento luminescente em diferentes condições (temperatura, excitação, ambiente) facilita o design de dispositivos industriais, como LEDs, sensores ópticos e displays.

5. CONCLUSÃO

A implementação do sistema piezomecanoluminescente em aeronaves enfrenta desafios, como a dificuldade de produção em escala real e a integração da malha de sensores na fuselagem, além da limitação de aplicação em partes pequenas da estrutura e partes internas como longarinas e vigas de reforço, que só poderão ser aplicados durante a fabricação. As análises computacionais são cruciais para selecionar materiais eficientes e otimizar propriedades antes da síntese, resultando em redução de tempo e custos. Contudo, a dependência excessiva dessas simulações pode gerar falhas se não forem acompanhadas de testes práticos, evidenciando a necessidade de um equilíbrio entre simulação e validação experimental.

O complexo base $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_2$ sintetizado por Latva *et al.* (1997) foi utilizado para promover substituições em grupos mais externos por novas moléculas alternando entre receptores e doadores fortes e fracos, com novos complexos obtidos a partir de uma análise fatorial.

A utilização de NH_2 no grupo 01 obteve resultado bastante satisfatório na transferência de energia favorecendo o processo de luminescência, sendo este promissor por possui rendimento quântico de 74,12%.

Desse modo, é possível obter bons resultados ao realizar estudos computacionais como forma de prever possibilidades mais assertivas a dados específicos, reduzindo tempo de otimização das análises experimentais, bem como uso de materiais e reagentes. Tal fato sugere ainda que com a implementação do protocolo teórico do LUMPAC aumenta-se a eficácia desses resultados com a melhoria das propriedades dos sistemas propostos.

Sendo assim, o resultado positivo das características luminescentes tem indícios da possibilidade de substituição do material de matriz de recobrimento do sistema de monitoramento da saúde estrutural, havendo uma projeção da sua aplicação com predominância de aplicação ao setor aeroespacial/ aeronáutico. Sendo que tais novas descobertas aumentam as possibilidades de outros novos materiais com características de resposta semelhantes à desenvolvida em patente.

Por fim, a pesquisa visa não apenas contribuir para o desenvolvimento do produto da Startup, mas também explorar as inter-relações entre diversos complexos

no sistema de monitoramento. A interação dos novos complexos com o software do sistema embarcado é essencial para otimizar a coleta de dados. Testes de bancada em materiais utilizados na indústria aeroespacial e aeronáutica permitirão avaliar sua viabilidade prática. Além disso, o aprimoramento dos novos complexos através da codopagem com múltiplos íons Terra Rara pode resultar em propriedades luminescentes superiores, potencializando suas aplicações no monitoramento estrutural.

REFERÊNCIAS

- AERO TD ESCOLA DE AVIAÇÃO CIVIL LTDA (Florianópolis- SC) (org.). Materiais de Aviação e Processos. Disponível em: <https://aerotd.com.br/decoleseufuturo/wp-content/uploads/2015/05/MATERIAIS-DE-AVIA%C3%87%C3%83O-E-PROCESSOS.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2023.
- ANDRADE JUNIOR, N. M. de. Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise do ácido cítrico. 2020. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro - Sp, 2020. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/194226/andrade-junior_nm_me_rcla.pdf?sequence=5&isAllowed=y.
- ANDREUCCI, R. Técnica de radiologia industrial. Abendi, Brasil, p. 1-122, maio 2017. Disponível em: https://www.abendi.org.br/abendi/Upload/file/radiologia_maio_2017.pdf.
- Anuj Dalal, Kapeesha Nehra, Anjali Hooda, Sitender Singh, Shri Bhagwan, Devender Singh, Sumit Kumar. 2,2'-Bipyridine based fluorinated β -Diketonate Eu(III) complexes as red emitter for display applications. *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 140, 2022, 109399, ISSN 1387-7003. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109399>>
- AYRES CONSULTORIA (Brasil). Princípios da Inspeção. Manutenção e Aeronaves. Disponível em: <https://aeronaves2014.blogspot.com/p/principios-de-inspecao.html>. Acesso em: 03 ago. 2023.
- B. R. Judd, *Physical Review* 1962, 127, 750–761.
- BATISTA, A. et al. FEM Modal Analysis for Damage Detection in Airplane Structures. *Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia - RIPE*, Brasília. 2016. Disponível em: <<https://periodicos.unb.br/index.php/ripe/article/view/15018>>
- BETSY KENASTON. Decolando com ensaio não destrutivo nível III: inspeção de aeronave com teste de corrente parasita. Olympus: Evident, 09 mar. 2021. Disponível em: <https://www.olympus-ims.com/pt/insight/ndt-level-3-eddy-current-testing/>.
- BERLMAN, I., *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. Elsevier: 2012.
- BINNEMANS, K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. 2005, 35 (225), 107-272.
- BORGES, A. S., Preparação, caracterização, estudo fotoluminescente e cinético dos complexos de terras raras coordenados a picratos com contra cátions imidazólicos. 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-95TQB5>>
- BRIGMAN, N. *Structural Health Monitoring in Commercial Aviation*. 2012. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Master Of Engineering In Civil And Environmental Engineering, The Massachusetts Institute Of Technology, Massachusetts, 2012. Disponível em: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/73846>. Acesso em: 27 jul. 2022.

CORRÊA, L. A. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS LUMINESCENTES DE NOVOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: Complexos de Eu(iii), Tb(iii) e Gd(iii) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/SFSA-AQRR4S>.

CRUZ, M. F. T. de E. Desenvolvimento de uma fonte de raios-X baseada no princípio da triboluminescência. 2017. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Física, Universidade Nova, Lisboa, 2017. Disponível em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/60957/1/Cruz_2017.pdf.

COTTON F. A., WILKINSON G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 5th Ed., 1988.

Crouch S. R. *et al*, *Principles of Instrumental Analysis*, 7o Ed. Boston: CENGAGE Learning, 2017.

DUTRA, J. D. de L. LUMPAC: desenvolvimento e aplicação de um pacote computacional para o estudo de estruturas luminescentes a base de európio. 2014. 139 f. Monografia (Especialização) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

DUTRA, J. D. L., GIMENEZ, I. F.; COSTA JUNIOR, N. B. da; FREIRE, R. O.. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: a factorial study. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*. São Cristóvão-Se, p. 389-394. 2010. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez16.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1010603010004648?via%3Dihub>.

DUTRA, J. D. L., Lima, N. B. D., Freire, R. O., Simas, A. M., Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters. *Sci. Rep.* 2015, 5, 13695.

ELAHI, H. The investigation on structural health monitoring of aerospace structures via piezoelectric aeroelastic energy harvesting. *Microsyst Technol* 27, 2605–2613, 2021. <https://doi-org.ez16.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s00542-020-05017-y>.

F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* 2012, 2, 73–78.

FERREIRA, A. Como funciona o SHM (Structural Health Monitoring). 2020. Disponível em: [https://kotengenharia.com.br/como-funciona-o-shm-structural-health-monitoring-sistema-nervoso-da-engenharia/#:~:text=O%20processo%20de%20SHM%20\(Structural,%2C%20Minera%2C%20Ferrovia%20etc\)>](https://kotengenharia.com.br/como-funciona-o-shm-structural-health-monitoring-sistema-nervoso-da-engenharia/#:~:text=O%20processo%20de%20SHM%20(Structural,%2C%20Minera%2C%20Ferrovia%20etc)>). Acesso em: 26 jul. 2022.

FRANCO, V. R. Monitoramento da Integridade em Estruturas Aeronáuticas. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

Freire, R. V. M., Coelho, D. M. A., Maciel, L. G., Jesus, L. T., Freire, R. O., dos Anjos, J. V., & Junior, S. A. (2024). Luminescent Supramolecular Metallogels: Drug Loading

and Eu(III) as Structural Probe. *Chemistry – A European Journal*, 30(33).
<https://doi.org/10.1002/chem.202400680>

G. S. Ofelt, *J Chem Phys* 1962, 37, 511–520.

GREENWOOD N. N., EARNSHAW A., *Chemistry of the elements*, Pergamon, 1990.

GIROTTO, E. Síntese, caracterização e estudo de novos complexos de Európio(III) e Térbio(III), contendo como ligantes a [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina e derivados de pirazolonas. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-Sc, 2010.

GIURGIUTIU, V. *Structural Health Monitoring: with Piezoelectric Wafer Active Sensors*. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, 2007.

GIURGIUTIU, V. Structural health monitoring with piezoelectric wafer active sensors – predictive modeling and simulation. *INCAS BULLETIN*. 2. 31-44. (2010).
 10.13111/2066-8201.2010.2.3.4. Disponível em:
 <https://www.researchgate.net/publication/275554983_Structural_health_monitoring_with_piezoelectric_wafer_active_sensors_-_predictive_modeling_and_simulation>.

HALL, S.R. The effective management and use of structural health data. In: *INTERNATIONAL WORKSHOP ON STRUCTURAL HEALTH MONITORING*, 2, 1999, Stanford University- Stanford, 1999. p. 265-275.

HIRAI, Y. *et al.* Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituents. *Angewandte Chemie*, v. 129, n. 25, p. 7277-7281, 16 maio 2017. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201703638>.

IKEDA, T. *Fundamentals of piezoelectricity*, UK: Oxford science publications, 1996.

J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor Chim Acta* 1976, 42, 223–236.

JONES, C, J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. s.l.: Bookman, 2003.

JÚNIOR, S. Alves, *Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β-dicetonas com Íons Lantanídeos (III)*, Tese de Doutorado, UFPE, 1998.

JUDD, B. R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 1962. 127 (3): p. 750-&.

LATVA, Martti *et al.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal Of Luminescence*, [s. l.], v. 75, p. 149-169, 09 abr. 1997.

LIMA, G. B. V. de. *Novos complexos β-dicetonatos de európio com n-(piridin-2-il) amidas e n-(pirimidin-2-il) amidas como ligantes auxiliares: propriedades fotofísicas e modelagem estrutural teórica*. 2019. 196 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – Pb, 2019. Disponível em:
<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/18456>.

LIU, Q. Development and Application of Integrated and Flexible Transducers. 2008. Thesis (Master of Engineering in Electrical Engineering) - Department of Electrical and Computer Engineering, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 2008.

LAKOWICZ, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3^a ed ed.; Springer: New York, 2006.

LEWARS, E. G., Computation Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2010: Springer.

MALIK, S.; Rouf, R.; Mazur, K.; Kotsos, A. The Industry Internet of Things (IIoT) as a Methodology for Autonomous Diagnostics in Aerospace Structural Health Monitoring. *Aerospace* 2020, 7, 64. <https://doi.org/10.3390/aerospace7050064>

De Sá, G. F., Malta, O. L., De Mello Donegá, C., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A., Da Silva, E. F., Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 196, 165–195.

MERIZIO, I. F.; CHAVARETTE, F. R.; MORO, T. C.; OUTA, R. Detecção de falhas por meio acústico utilizando algoritmo de seleção negativa. *Colloquium Exactarum*. ISSN: 2178-8332, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 61–70, 2021. Disponível em: <https://journal.unoeste.br/index.php/ce/article/view/3825>. Acesso em: 6 jul. 2022.

MOBLEY, R. K. An Introduction to Predictive Maintenance. 2. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2002.

NIJEGORODOV, N.; Luhanga, P.; Nkoma, J.; Winkoun, D. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006, 64 (1), 1-5.

OFELT, G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 1962. 37(3):p. 511-&.

OLIVEIRA, W. F. Estudo Teórico do Processo de Transferência de Energia em Complexos de Európio Luminescentes. 2021. Disponível em: <https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/15259/2/EstudoTransfEnergiaEuropioLuminescentes.pdf>.

OLYMPUS NDT TEAM. Nondestructive Bond Testing for Aircraft Composites. *Quality Magazine*, set. 2018. Disponível em: <https://www.qualitymag.com/articles/94999-nondestructive-bond-testing-for-aircraft-composites>.

POLLOCK, L., *et al.* The Need for Aerospace Structural Health Monitoring: A Review of Aircraft Fatigue Accidents. 2021. *International Journal of Prognostics and Health Management*. 12. 10.36001/ijphm.2021.v12i3.2368.

RYTTER, A. Vibration based inspection of civil engineering structures. 1993. 193 f. Dep. of Building Technology and Structural Engineering, Aalborg University, Denmark, 1993.

R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J Chem Phys* 1998, 109, 8218–8224.

SANTOS, P. C. R. S. e. Novos sistemas luminescentes contendo lantanídeos: de compostos de coordenação a nanomateriais. 2005. 234 f. Tese (Doutorado) - Curso

de Química, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal, 2005. Disponível em: <https://ria.ua.pt/handle/10773/3175>.

SCHEFFER, C.; GIRDHAR, P. Practical Machinery Vibration Analysis and Predictive Maintenance. 1. ed. [S.l.]: Newnes, 2004

SHRIVERD, F.; ATKINS, P, W. Química Inorgânica. [trad.] Roberto de Barros Faria. s.l.: Bookman, 2006. p. Capítulo 22. Vol. 4.

SILVA, C. L. C., *et al.* Monitoramento da Saúde Estrutural na Aviação Comercial (Structural Health Monitoring in Commercial Aviation). (2014). 10.13140/RG.2.2.12491.59681.

SILVA, A. I. S. Novas Rotas de Síntese para Complexos Mistos de Európio Altamente Luminescentes. 2016. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-Pe, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/20180/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20com%20a%20Data.pdf>.

STEWART, J. J. P., MOPAC2016. 2016.

T.M. George, M.J. Sajan, N. Gopakumar, M.L.P. Reddy. Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu³⁺-triphenylphosphine based β -diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 317, 2016, Pages 88-99, ISSN 1010-6030. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.016>>

VALEUR, B., Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH: New Jersey, 2001.

WEBBER, H. "Role of Non destructive evaluation in civil aviation: historical development, current status, future challenges. Proc. SPIE 2455, Nondestructive Evaluation of Aging Aircraft, Airports, Aerospace Hardware, and Materials, p. 45-53. 07 de julho de 1995. Disponível em:< <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/2455/0000/Role-of-nondestructive-evaluation-in-civil-aviation--historical-development/10.1117/12.213530.short?SSO=1>>.

WILD, G.; POLLOCK, L.; ABDELWAHAB, A. K.; MURRAY, J. Need for Aerospace Structural Health Monitoring. International Journal Of Prognostics And Health Management, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 1-16, 24 mar. 2021. PHM Society. <http://dx.doi.org/10.36001/ijphm.2021.v12i3.2368>. Disponível em: <https://papers.phmsociety.org/index.php/ijphm/article/view/2368>.

Zabicky, J., The chemistry of metal enolates. John Wiley & Sons: New Jersey, 2009.

ZHANG, D.; SHI, M.; LIU, Z.; LI, F.; Huang, C. Luminescence Modulation of a Terbium Complex with Anions and Its Application as a Reagent. J. Inorganic. Chemistry. 2006, pp. 2277–2284.

(<https://revistapesquisa.fapesp.br/impacto-em-vo0/>) – Edição 126 de Agosto de 2006.

N.B.D. Lima, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, RM1 semiempirical model: Chemistry, pharmaceutical research, molecular biology and materials science, *J Braz Chem Soc* 30 (2019) 683–716. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180239>.

S. Patnaik, S. Mishra, Theoretical Chemistry: Methods and Applications-A Review, *NeuroQuantology* 18 (2020) 424–429. <https://doi.org/10.48047/nq.2020.18.8.nq20257>.