

# LANTANOGLICERÓIS: SÍNTESE E APLICAÇÃO ALTERNATIVA EM INSPEÇÕES POR LÍQUIDOS PENETRANTES EM ESTRUTURAS METÁLICAS

Janilson Alves Ferreira (UFPE). E-mail: janilsonengmat@gmail.com

**Resumo:** Neste trabalho, o uso de sistemas luminescentes como agente revelador de defeitos superficiais de materiais metálicos na técnica de inspeção por líquidos penetrantes, se mostrou eficiente utilizando a proporção molar de 3:1 (glicerol e íon lantanídeo, respectivamente) em agitação magnética, obtendo uma substância capaz de executar tanto a função de líquido para a penetração, quanto a de pó revelador, evidenciados por radiação ultravioleta. Os sistemas foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, mostrando interação e preservação do ambiente molecular do agente cromóforo (glicerol); mostrou de forma semelhante a todos os sistemas obtidos a absorção em 275 nm, pela espectroscopia na região do uv-vis; e espectros de fotoluminescência característicos às transições relativas à emissão dos respectivos sistemas.

**Palavras-chave:** lantanídeos, luminescência, líquidos penetrantes, ensaio não destrutivo.

## LANTANOGLYCEROLS: SYNTHESIS AND ALTERNATIVE APPLICATION IN PENETRATING LIQUID INSPECTIONS IN METALIC STRUCTURE

**Abstract:** In this work, the use of luminescent systems as a revealing agent of surface defects in metallic materials, in spection technique by penetrating liquids proved to be efficient using the molar ratio 3:1 (lanthanide ion and glycerol, respectively) in magnetic stirring, obtaining a substance capable of performing both the net function for the penetration, as the developer powder, evidenced by ultraviolet radiation. The systems were characterized by infrared spectroscopy, showing interaction and preservation of the molecular environment of the chromophore agent (glycerol); showed similarly to all obtained systems, absorption in 275 nm, by uv-vis spectroscopy; and photoluminescence spectrum characteristic of the emission related transitions of the respective systems.

**Keywords:** lanthanides, luminescence, penetrating liquids, non-destructive rehearsal.

### 1. Introdução

O ensaio não destrutivo de materiais através da técnica de líquidos penetrantes, ainda que seja uma opção de baixo custo e elevada praticidade, não apresenta sofisticações na maneira de se executar desde sua atuação inicial, na década de 1940 (DA SILVA *et al*, 2019). Perdas totais ou parciais de materiais em operação são registradas em consequência de negligências relacionadas à inspeção destes, ou ainda, à checagens ineficientes de defeitos superficiais que vêm a se estender por toda a estrutura sólida, tais como: trincas, chanfros, pites, união por solda, dentre outros (LORENZI *et al*, 2016). Em termos econômicos, os prejuízos gerados por falta de averiguações sistemáticas (corretiva ou preventiva) correspondem anualmente a milhões de dólares de um PIB (FERREIRA *et al*, 2018), carecendo para tanto, de eficientes métodos de obtenção para estruturas mais resistentes e/ou técnicas de vistorias capazes de evitar situações danosas em peças ainda em operação.

Considerando as limitações da supracitada técnica (detectar discontinuidades superficiais e abertas; superfície dos materiais não pode ser absorvente; impossível em

geometrias complexas), o ensaio deve ser realizado de modo a garantir sua excelência (LEITE *et al.*, 2018). Para isso, é necessário que se faça uso de bons materiais envolvidos na análise (pó revelador e líquido a penetrar).

É relatado na literatura o uso de materiais fluorescentes para consumo industrial no monitoramento de peças através da técnica de líquidos penetrantes (FUNES *et al.*, 2018). No entanto, não há registros sobre sistemas co-atuantes nas funções requeridas para execução do ensaio, nem informações quanto ao modo particular de limpeza da peça ensaiada após o uso de pós com propriedades luminescentes.

O uso de materiais com capacidade de emitir luz perante radiação ultravioleta pode apresentar-se como uma boa alternativa no modo a se analisar defeitos superficiais. Dentre esses materiais, os lantanídeos se destacam pela capacidade de emitirem luz como uma propriedade óptica intrínseca à suas configurações 4f, e estes, quando associados à ligantes orgânicos capazes de absorver e transferir energia eletromagnética, acentua a percepção visual do fenômeno da luminescência (KORTE e JÜSTEL, 2018).

Os gliceróis, versáteis em aplicações que variam desde indústrias alimentícias até aos componentes de materiais de limpeza (MAYOR-RIVERA *et al.*, 2018), surgem como alternativa para atuarem como agentes cromóforos, devido às suas características físicas e químicas, sobretudo, ao fato de ser miscível em água e de fácil limpeza em superfícies metálicas (MONTEIRO *et al.*, 2018).

Apresentadas as vantagens de se obter complexos luminescentes à base de lantanídeos e gliceróis, este trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e aplicar um material com propriedades luminescentes, capazes de desempenhar concomitantemente os papéis de líquido penetrante e pó revelador de defeitos superficiais.

## 2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa foram: óxidos de lantanídeos ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) – Aldrich, 99%; Álcool etílico – Aldrich, 98% e Glicerina – Sigma Aldrich, 99,5%.

Inicialmente, foram preparadas diferentes soluções que tinham como composição básica a proporção molar 3:1 (glicerina:óxido de lantanídeo) e 2 mL de etanol, dissolvidos em agitador magnético, à temperatura ambiente e por um período igual a 24 horas. Decorrido este tempo, os complexos obtidos foram armazenados em *ependorfs*, mantidos sob vácuo e submetidos às técnicas de caracterização: espectroscopias de infravermelho; absorção no ultravioleta-visível; fotoluminescência e análise termogravimétrica, ilustrada na figura 1.

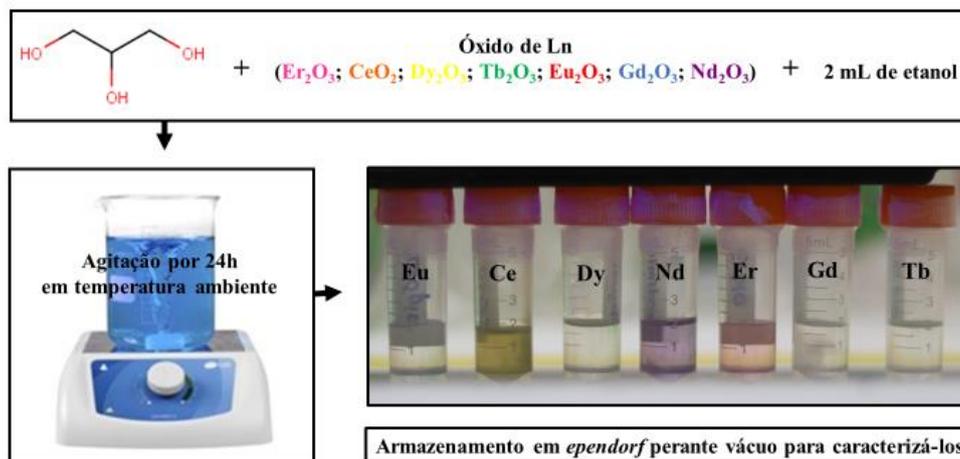


Figura 1: Esquema dos procedimentos de síntese do lantanogliceróis.

Posteriormente, foi realizada a aplicação do complexo obtido anteriormente como líquido luminescente em placas circulares previamente limpas de aço inoxidável, onde estes foram submetidos à radiação ultravioleta, para revelar os possíveis defeitos na superfície metálica. A descrição dos ensaios realizados aos lantanogliceróis é descrita a seguir:

- FTIR: Os espectros de infravermelho foram obtidos analisando-se os modos vibracionais presentes nos compostos na região compreendida entre 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>.
- UV-Vis: foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452A, na faixa de 200-400 nm, com tempo de integração de 1 s e resolução de 2 nm.
- FOTOLUMINESCÊNCIA: em equipamento de excitação dupla e emissão única, acoplada a uma fotomultiplicadora Hamatsu, com fonte de excitação através de lâmpada de Xenônio de 450W. As fendas utilizadas foram de 3 nm para a excitação e 1 nm para a emissão.
- INSPEÇÃO VISUAL: A averiguação da presença de defeitos foi realizada utilizando radiação ultravioleta em câmara escura e excitação dos complexos com lâmpada ultravioleta de 500 W, excitando na faixa de 400-700 nm.

### 3. Resultados e discussões

Foram obtidos compostos com capacidade de apresentar luminescência na região do visível, como mostra a figura 2; elevada viscosidade e estáveis à temperatura ambiente.

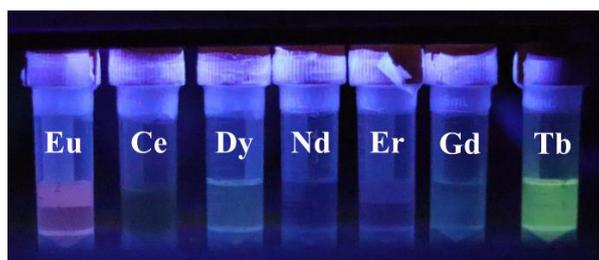


Figura 2: lantanogliceróis luminescentes sob radiação ultravioleta.

A figura 3 apresenta o espectro de infravermelho dos lantanogliceróis e do ligante utilizado (linha preta). Através dos resultados é possível inferir sobre a preservação dos modos vibracionais presentes na estrutura orgânica do ligante, correspondente à função álcool, e que possivelmente não houve quebras de ligações relacionadas à esta estrutura.

Existem vibrações relacionadas ao grupo OH entre  $3400$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Os terminais OH para os lantanogliceróis apresentam um sutil alargamento em relação à banda do ligante, culminando na presença de vibrações entre  $1400$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos às ligações C-O-H. Há também vibrações características às ligações individuais entre carbono e oxigênio, percebidas entre  $1260$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  (JESSEN *et al*, 2018).

Atribuídos os modos vibracionais dos sistemas contendo íons lantanídeos e como estes se preservam ou se alargam em relação ao espectro do ligante, admite-se que a interação para a formação de lantanogliceróis é possível.

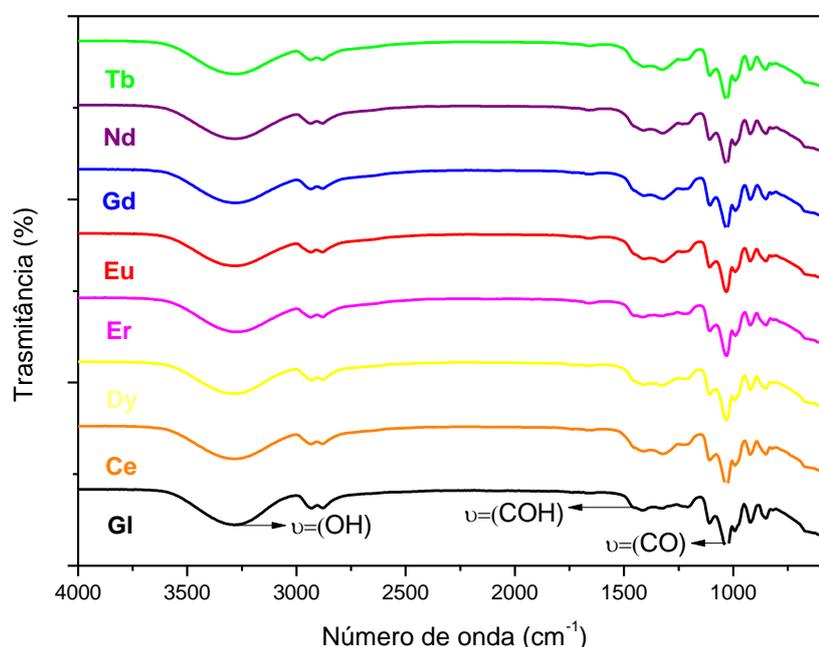


Figura 3: Espectros de FTIR do ligante (GI) e dos lantanogliceróis.

A figura 4 mostra os resultados para as absorções do glicerol e dos sistemas contendo os lantanídeos. É possível observar uma banda centrada em  $201\text{ nm}$  para o ligante, que é atribuída à presença residual do solvente utilizado na síntese, etanol. Esta absorção é levemente deslocada para maiores comprimentos de onda nos espectros dos lantanogliceróis.

Há também a presença de uma banda em  $230\text{ nm}$  que aparece tanto no ligante quanto nos sistemas luminescentes. Esta banda é atribuída à transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  do glicerol. Por último, há uma absorção em  $275\text{ nm}$  relacionada à transição  $n \rightarrow \sigma^*$ , característica do ligante e ausente nos demais espectros, sendo este um indicativo de complexação dos materiais de partida para obtenção de lantanogliceróis luminescentes (LIU *et al*, 2018).

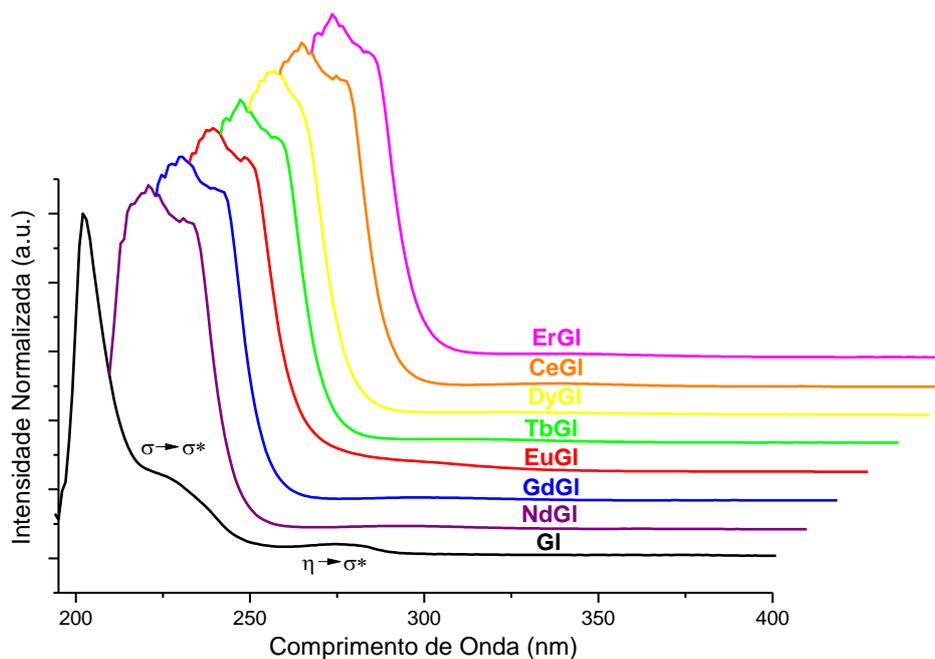


Figura 4: Espectros de absorção do glicerol e dos compostos obtidos com lantanídeos.

De acordo com os espectros de fotoluminescência obtidos para o ligante e os lantanogliceróis, foi construída a tabela 1 e nela são apresentadas características espectroscópicas relevantes para o comportamento emissor de cada lantanídeo envolvido neste trabalho. Os compostos foram excitados na região do ultravioleta buscando monitorar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de emissão correspondente à principal transição responsável pela emissão de luz na região do visível. Os valores obtidos abaixo são coerentes com aqueles dispostos na literatura (LIU NIRUAN, 2019).

Tabela 1: Propriedades de fotoluminescência apresentadas pelos lantanogliceróis.

| Composto | $\lambda$ de onda excitação | $\lambda$ de onda emissão | Principal transição                | Cor emitida |
|----------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------|
| GI       | 230 nm                      | 452 nm                    | $\sigma \rightarrow \sigma^*$      | ciano       |
| Ce       | 320 nm                      | 502 nm                    | $^3P_2 \rightarrow ^2F_{5/2}$      | laranja     |
| Dy       | 360 nm                      | 578 nm                    | $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ | amarelo     |
| Er       | 228 nm                      | 602 nm                    | $^4S_{3/2} \rightarrow ^5I_{15/2}$ | rosa        |
| Eu       | 395 nm                      | 615 nm                    | $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$          | vermelho    |
| Gd       | 253 nm                      | 471 nm                    | $^6P_2 \rightarrow ^8S_{7/2}$      | azul        |
| Nd       | 250 nm                      | 581 nm                    | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ | lilás       |
| Tb       | 370 nm                      | 544 nm                    | $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$          | verde       |

Na figura 5 é possível uma visualização do resultado luminescente para o composto contendo o íon térbio (TbGI). O ensaio foi realizado conforme a norma ISO 3452-3 tipo 1. Na peça circular, unida a uma base concêntrica e circular, nota-se defeitos de duas naturezas: pequenas formações de pites e um outro defeito relacionado a união das peças circulares. É relevante mencionar que a limpeza após a inspeção, envolve apenas um lenço úmido, sendo suficiente para remover as micelas de lantanogliceróis e suprimir a luminescência do íon lantanídeo.

De modo que a análise visual é a principal resposta na averiguação de defeitos na superfície de materiais através da técnica por líquidos penetrantes, os resultados corroboram a eficiência da rota de síntese e da aplicação de tais sistemas [1,2,4,5].

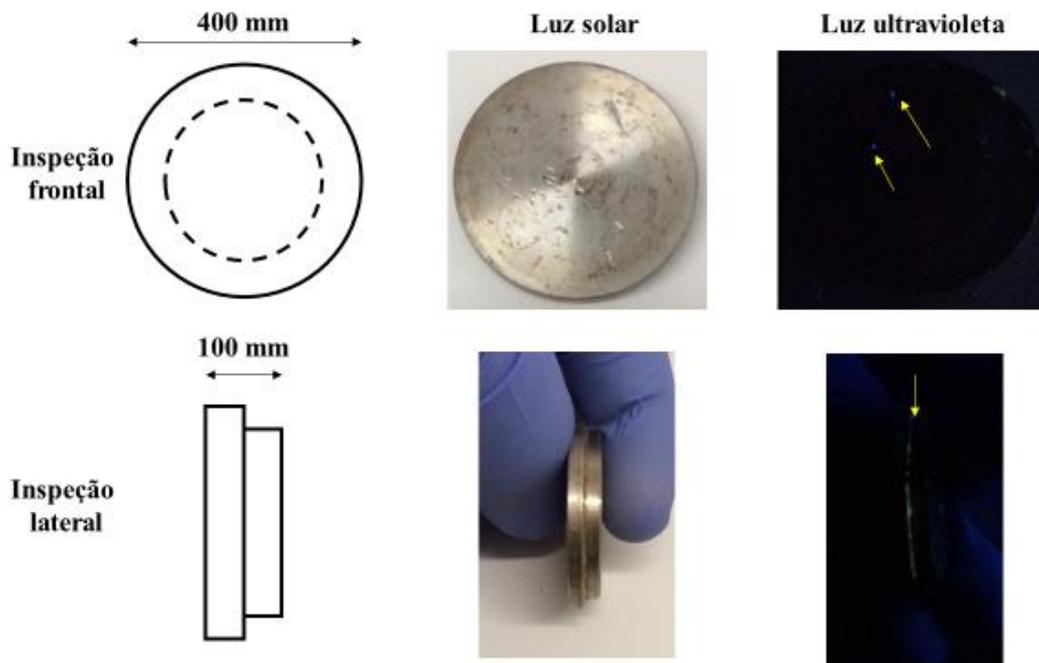


Figura 5: Inspeção visual através da técnica de líquidos penetrantes para revelação de defeitos superficiais. Vista frontal e lateral.

#### 4. Conclusões

Através das técnicas espectroscópicas de infravermelho, UV-vis e fotoluminescência é possível concluir que a rota proposta para obtenção de lantanogliceróis (lantanídeos coordenados por estrutura de glicerol) é eficiente e que eles são compatíveis para complexação molecular, apresentando luminescência na região visível do espectro eletromagnético. É ainda possível concluir que estes sistemas luminosos são promissores agentes elucidativos de imperfeições pela técnica de líquidos penetrantes, em que a inspeção visual é capaz de identificar defeitos superficiais, fazendo uso dos sistemas obtidos e incidindo radiação ultravioleta.

#### Referências

DA SILVA, A. S. C.; SILVEIRA, V. A. L.; DE SOUZA, H. C. *Non-destructive tests in the manufacture and recovery of sheel and tube heat exchangers*. Brazilian Journal of Development, v. 5, n. 7, p. 8767-8786, 2019.

FERREIRA, J. A.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, A. I.; SOBRINHO, L. L. *Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com vermiculitas*. e-xacta, v. 11, n. 1, p. 39-47, 2018.

FUNES, G. X.; BIANCHI, K. E.; AMARO, P. M. *Study of the effect of toe grinding on fatigue response of cruciform welded joints of ASTM A131 grade AH36 steel*. Matéria (Rio de Janeiro), v. 23, n. 1, 2018.

**JENSEN, M. H.; GAINARU, C.; ALBA-SIMIONESCO, C.; HECKSHER, T.; NISS, K.** *Slow rheological mode in glycerol and glycerol–water mixtures*. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 20, n. 3, p. 1716-1723, 2018.

**KORTE, S.; JÜSTEL, T.** *On the Photoluminescence of InBO<sub>3</sub> and TbBO<sub>3</sub> Doped by Eu<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>*. Materials Research Bulletin, v. 104, p. 27-37, 2018.

**LEITE, D. U.; CASTRO, N. L. B.; FERREIRA, C. R.; LIMA, K. U.; VIEIRA, M. E. L.** *Ensaaios para determinação de resistência em juntas soldadas*. Construindo, v. 9, n. 2, p. 57-67, 2018.

**LIU, N.** *Highly luminescent hierarchical architectures of lanthanide-based complexes*. Inorganic Chemistry Communications, v. 103, p. 113-118, 2019.

**LIU, S.; TAMURA, M.; SHEN, Z.; ZHANG, Y.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K.** *Hydrogenolysis of glycerol with in-situ produced H<sub>2</sub> by aqueous-phase reforming of glycerol using Pt-modified Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub> catalyst*. Catalysis Today, v. 303, p. 106-116, 2018.

**LORENZI, A.; REGINATO, L. A.; LORENZI, L. S.; SILVA FILHO, L. C. P.** (2016). *Emprego de ensaios não destrutivos para inspeção de estruturas de concreto*. Revista de Engenharia Civil IMED, v. 3, n. 1, p. 3-13, 2016.

**MAYOR-RIVERA, A. M.; ARAGÓN-MURIEL, A.; POLO-CERÓN, D.** *Synthesis, antibacterial activity and interaction of DNA with lanthanide-β-cyclodextrin inclusion complexes*. Ciencia en Desarrollo, v. 9, n. 2, p. 99-117, 2018.

**MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A.** *Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 88, p. 109-122, 2018.