

Manifestação fotocromica através da geração de centros de cor em fibras de diferentes óxidos

Photochromic manifestation through the generation of color centers in fibers of different oxides

DOI:10.34115/basrv5n1-030

Recebimento dos originais:27/01/2021

Aceitação para publicação:09/02/2021

Luana Góes Soares da Silva

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Endereço:Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

E-mail: lugoes.soares@gmail.com

Annelise Kopp Alves

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Endereço :Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

RESUMO

Propriedades ópticas compreendem a resposta de um material quando submetido à radiação eletromagnética e, em particular a luz visível. Luz, calor (ou energia radiante), radar, ondas de rádio e raios-X são todas formas de radiação eletromagnética, identificadas por uma faixa específica de comprimentos de onda. A luz visível fica dentro de uma região estreita no espectro, com comprimentos de onda variando entre cerca de $0,4 \mu\text{m}$ ($4 \times 10^{-7} \text{ m}$) e $0,7 \mu\text{m}$. O fotocromismo é um dos tipos de cromogenismo mais conhecidos, pois esse efeito é capaz de modificar, de maneira reversível, as propriedades ópticas de um material quando exposto a radiação eletromagnética, ou seja, UV visível ou infravermelho. Em alguns óxidos esse fenômeno pode ser percebido quando estes são expostos a luz visível. Um material é denominado cromógeno quando modifica as suas propriedades ópticas ao receber um estímulo. O campo elétrico, a radiação eletromagnética, a diferença de potencial, a temperatura, a alteração de pH e a pressão mecânica são algumas maneiras de ativar-se opticamente esses materiais. No caso de um material fotocromico, ocorre uma alteração da cor percebida, quando este recebe algum estímulo, do tipo radiação eletromagnética. Vários materiais têm sido empregados no estudo do fotocromismo, principalmente os óxidos de metais de transição, como: o MoO_3 , o WO_3 , o TiO_2 , o V_2O_5 , e o Nb_2O_5 , entre outros. Neste trabalho, examinamos a percepção visual das diferentes cores, quando da mistura de precursores de tungstênio com o TiO_2 . Pois, o WO_3 apresenta em todos os efeitos cromógenos as maiores variações na absorvância óptica, o que faz com que este óxido seja o mais utilizado em pesquisas quando deseja-se estudar o efeito fotocromico. Inicialmente sintetizamos fibras de TiO_2 ,

TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O por *electrospinning* e, tratamos termicamente entre 650 °C e 800 °C. Depois caracterizamos as fibras obtidas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes colorimétricos. Os resultados apontam que as propriedades ópticas foram influenciadas pela temperatura de tratamento térmico e intensificaram a capacidade de absorção de luz.

Palavras-chave: Fibras, Fotocromismo, Cor, Propriedades Ópticas.

ABSTRACT

Optical properties comprise the response of a material when subjected to electromagnetic radiation and in particular visible light. Light, heat (or radiant energy), radar, radio waves and X-rays are all forms of electromagnetic radiation, identified by a specific wavelength range. Visible light lies within a narrow region of the spectrum, with wavelengths ranging from about 0.4 μm (4 x 10⁻⁷ m) to 0.7 μm. Photochromism is one of the best known types of chromogenism, as this effect is capable of reversibly modifying the optical properties of a material when exposed to electromagnetic radiation, i.e., visible UV or infrared. In some oxides this phenomenon can be perceived when they are exposed to visible light. A material is called a chromogen when it modifies its optical properties by receiving a stimulus. The electric field, the electromagnetic radiation, the potential difference, the temperature, the pH change and the mechanical pressure are some of the ways to optically activate these materials. In the case of a photochromic material, there is a change in the color perceived, when it receives some stimulus, such as electromagnetic radiation. Several materials have been used in the study of photochromism, mainly the oxides of transition metals, such as: MoO₃, WO₃, TiO₂, V₂O₅, and Nb₂O₅, among others. In this work, we examined the visual perception of different colors, when mixing tungsten precursors with TiO₂. WO₃ presents in all chromogenic effects the greatest variations in optical absorption, which makes this oxide the most used in research when one wishes to study the photochromic effect. Initially we synthesized fibers of TiO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O by electrospinning and, we treated thermally between 650 °C and 800 °C. Then we characterized the fibers obtained by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and colorimetric tests. The results show that the optical properties were influenced by the heat treatment temperature and intensified the light absorption capacity.

Keywords: Fibers, Photochromism, Color, Optical Properties.

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos envolvendo o fotocromismo em WO₃ foram observados em 1969. A partir desta data, quase todos os estudos nesta área têm sido realizados em filmes de WO₃/MoO₃ e com menor frequência em filmes de outros óxidos, como de V₂O₅ e TiO₂ (GALVÃO, 2003).

Existem diversos tipos de cromogenismo, dentre eles, um dos mais conhecidos é o fotocromismo. Esse efeito é capaz de modificar, de maneira reversível, as suas

propriedades ópticas quando exposto a radiação eletromagnética, ou seja, UV visível ou infravermelho. As alterações na tonalidade neste tipo de material são consequência da existência de grupos ou moléculas cromógenas, que absorvem a perturbação elétrica resultando na modificação de suas propriedades ópticas (GALVÃO, 2003; e GONÇALVES, 2013).

Esses materiais podem ser chamados de fotocromicos, se manifestam consideráveis alterações de tonalidade, reversíveis quando submetidos a uma reação de oxidação ou redução, quer sejam alterações de transparente para colorido, quer sejam alterações entre cores (GALVÃO, 2003; GONÇALVES, 2013 e COELHO, 2008).

Quando a luz se procede de um ambiente para um outro (por exemplo, do ar para dentro de uma substância sólida), vários fenômenos ocorrem. Uma parte da radiação da luz pode ser transmitida através do meio, uma segunda parte será absorvida e uma terceira parte será refletida na interface entre os dois meios. A cor é determinada pela disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. Os materiais que são capazes de transmitir luz com pouca absorção e reflexão são transparentes, neste caso é possível se enxergar através deles. Os materiais translucentes ou translúcidos, são aqueles através dos quais a luz é transmitida de modo difuso; isto é, a luz é espalhada dentro do interior dos objetos, não sendo possível enxergar com clareza através do material. Aqueles materiais que são impermeáveis à transmissão da luz visível são denominados opacos. Metais brutos são opacos através de todo o espectro visível; isto é, todas as radiações de luz são absorvidas ou refletidas. Os materiais eletricamente isoladores podem ser tornados transparentes. Além disso, alguns materiais semicondutores são transparentes enquanto que outros são opacos (CALLISTER, 2002).

A composição da luz é observada através do efeito da cor no objeto, por comprimentos de onda e pela maneira que o objeto altera a luz que irradia sobre ele. Essas alterações podem ser demonstradas por curvas de absorbância, transmitância ou de reflectância espectral (LOPES, 2009). É uma informação visual, gerada por um estímulo que é percebido pelo nosso olho e interpretado pelo nosso cérebro. Para que os olhos sejam capazes de perceber uma cor é fundamental presença de raios de luz. Os raios de luz refletidos nos olhos percorrem um longo trajeto até chegar na retina. Lá se localizam numa região central da retina chamada fóvea. O olho humano possui dois tipos de células que são responsáveis por nos fazer enxergar: os cones e os bastonetes. Os bastonetes são

células que necessitam de pouca luz para serem sensibilizadas. Entretanto não conseguem formar imagens coloridas ou nítidas. É por isso que a noite ou em locais escuro é muito difícil se distinguir a cor. Já os cones são sensibilizados com uma grande quantidade de luz e geram imagens nítidas e coloridas (TIANO, 2009). Existem 3 tipos de cones: os azuis, os vermelhos, e os verdes. O cone azul é ativado em comprimentos de onda curtos, o cone verde é ativado em comprimentos de onda médio e o cone vermelho é ativado em comprimentos de onda longos. Assim, as cores supracitadas são os três tipos de coloração que os nossos olhos captam. Todas as outras cores que vemos são formadas a partir destas 3 cores (TIANO, 2009).

Dentro deste contexto, é impossível falar de colorimetria, sem mencionar a importância dos defeitos pontuais e dos solutos na determinação da cor dos materiais. Por esta razão, neste trabalho, o fotocromismo foi analisado através da formação de centros de cor, mediante a geração de vacâncias de O_2 , pois os materiais que absorvem o brilho no espectro visível, resultando em uma mudança perceptível na cor, geralmente são chamados de "centros de cores" (CHIANG, 1997). Alguns exemplo interessantes de colorimetria, incluem as impurezas de Al_2O_3 que apresentam várias cores (rubis, safiras azuis, entre outras) e o semicondutor TiO_2 que conforme a temperatura de tratamento térmico ao qual é submetido apresenta um tipo de estrutura cristalina (anatase, brookita e rutilo) e coloração (preto, marrom-avermelhado, azul, entre outras). Essas diferenças de cores apresentadas por um mesmo material são baseadas: na formação de defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio) e cristais individuais de coríndon, na temperatura de tratamento térmico ao qual o material é submetido, que por sua vez influenciará na desordem gerada na estrutura cristalina formada bem como na sua orientação cristalográfica, levando a manifestação de muitas propriedades elétricas, ópticas e químicas (CHIANG, 1997).

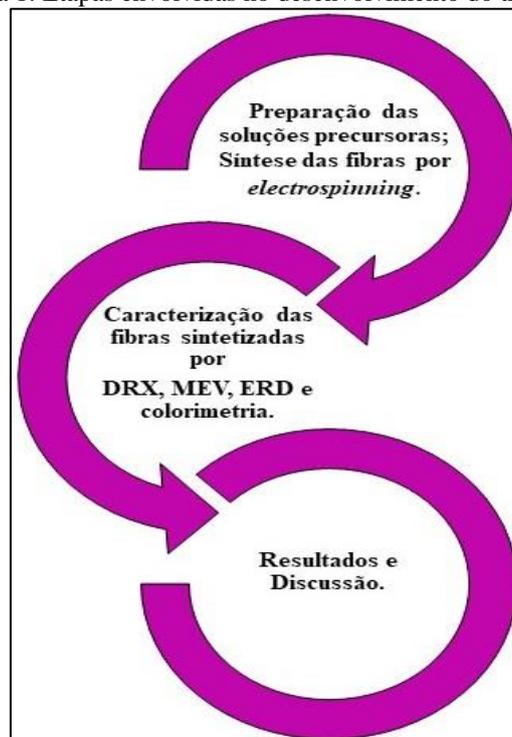
Sendo assim, como a percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação, neste trabalho se avaliou como os olhos percebem a geração de centros de cor através do fotocromismo em fibras de TiO_2 e de TiO_2 contendo precursores de tungstênio (H_2WO_4 e $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), quando irradiadas por luz UVA-vis. Neste processo o fotocromismo se manifesta por meio da geração de centros de absorção óptica. Estes centros se formam através da dissociação de moléculas de H_2O , ou de moléculas orgânicas que possuam O_2 e H_2 adsorvidas em sua superfície. Estas moléculas são

agregadas ao material quando da sua preparação e são as fornecedoras de elétrons e de prótons, que originarão os centros de absorção óptica no óxido (GALVÃO, 2003 e SOBRINHO, 2015). Os nossos resultados se basearam na capacidade de olhos “normais” (sem anomalias) diferenciar a geração de centros de cor nas amostras. Não foram considerados casos de daltonismo ou discromatopsia, protanopsia, deuteranopsia, tritanopsia e acromatopsia (TIANO, 2009).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta um esquema das etapas envolvidas para o desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 1: Etapas envolvidas no desenvolvimento do trabalho.



2.1 SÍNTESE DAS FIBRAS POR ELECTROSPINNING

As fibras foram obtidas através do preparo de 3 soluções precursoras. A solução precursora de TiO_2 foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução precursora de TiO_2/WO_3 foi preparada misturando os reagentes acima mencionados mais 0,10 g de H_2WO_4 . A solução precursora de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi preparada misturando os reagentes acima

mencionados mais 0,10 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora que foi ligada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL/h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as fibras produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As fibras foram tratadas termicamente em forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

2.2 CARACTERIZAÇÃO

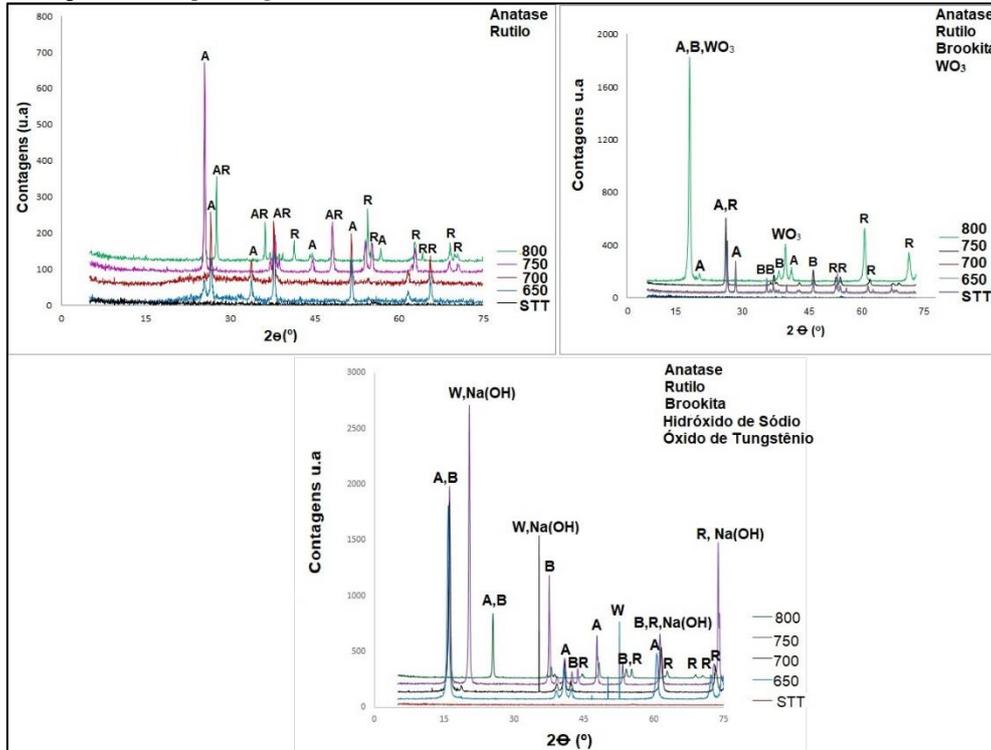
Utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação $\text{CuK}\alpha$, com tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore, para identificar as fases presentes nas fibras. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das fibras e identificar a presença de átomos de Na, W, Ti e O nas amostras, dependendo da composição das fibras. A correlação de Kubelka e Munk foi utilizada para fornecer os valores da energia de *band gap* das amostras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. A colorimetria foi determinada por um colorímetro, modelo Colorium 2 equipado com o *software i7*. O equipamento possui geometria óptica de 45°/0°, uma esfera integradora de d/8°, com uma área de medição de 13 mm. O iluminante utilizado foi D65, que corresponde a faixa espectral da luz do dia, e o observador utilizado foi o que corresponde a um campo de visão de 10° para visualizar o objeto. O equipamento registra as informações para definir o índice de cor com base no sistema Cie-La*b*. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a* (vermelho e verde) e b* (amarelo e azul). O L* define a luminescência variando entre 0 a 100%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as fibras se apresentaram amorfas antes do tratamento térmico. As fibras de TiO_2 (Figura 2a) tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram a presença majoritária da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\Theta = 25,271^\circ$. As fibras tratadas a partir de 750 °C formaram, além

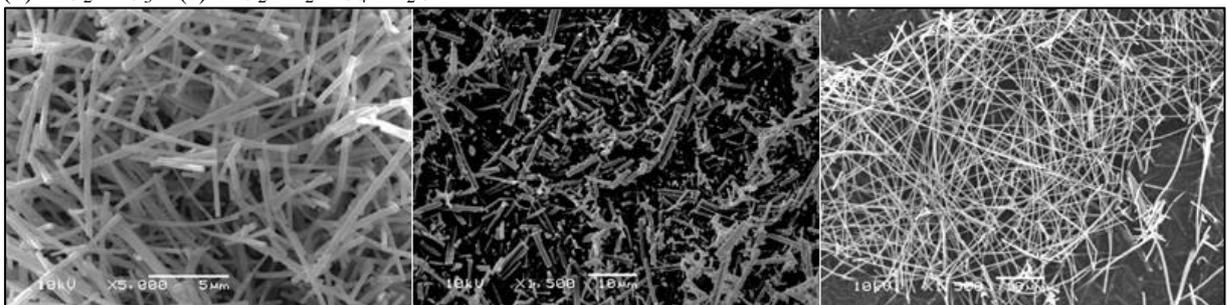
da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\Theta = 27,294^\circ$, resultado da ocorrência de uma transição da fase anatase para a fase rutilo, após o aumento da temperatura de calcinação. A literatura relata que esta transição de fases do TiO_2 ocorre a partir de tratamento térmico entre 350 e 1175 $^\circ\text{C}$, que pode variar dependendo do método de síntese utilizado para a obtenção das amostras (FELTRIN, 2013 e RAHIMI, 2016). Nas fibras de TiO_2/WO_3 (Figura 2b) tratadas até 650 $^\circ\text{C}$ foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para TiO_2 com picos característicos em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. Para WO_3 a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393) apareceu em todas as temperaturas de tratamento térmico, com o primeiro pico característico a aproximadamente $2\Theta = 23^\circ$. As fibras tratadas a 700 $^\circ\text{C}$ apresentaram a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), esta última com o primeiro pico característico a $2\Theta = 27,294^\circ$ para TiO_2 além das fases anatase e brookita. As fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratadas à temperatura de 700 $^\circ\text{C}$ (Figura 2c) apresentaram a fase monoclinica para WO_3 (JCPDS 00-032-1393), a fase anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO_2 . Para as fibras calcinadas a 750 $^\circ\text{C}$ foram identificadas as fases anatase e brookita para TiO_2 e tetragonal (JCPDS 00-002-0414) para WO_3 , com o primeiro pico a $2\Theta = 37,604^\circ$. As fibras calcinadas a 800 $^\circ\text{C}$ apresentaram as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442) para o TiO_2 e predominância da fase tetragonal para o WO_3 . O grupo $\text{Na}(\text{OH})$ apresentou a fase ortorrômbica (JCPDS 00-035-1009), identificada em todas as fibras contendo $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tratadas entre 650 e 800 $^\circ\text{C}$, com o primeiro pico em aproximadamente $2\Theta = 16^\circ$.

Figura 2. Difratoograma de raios X das fibras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas por *electrospinning*.



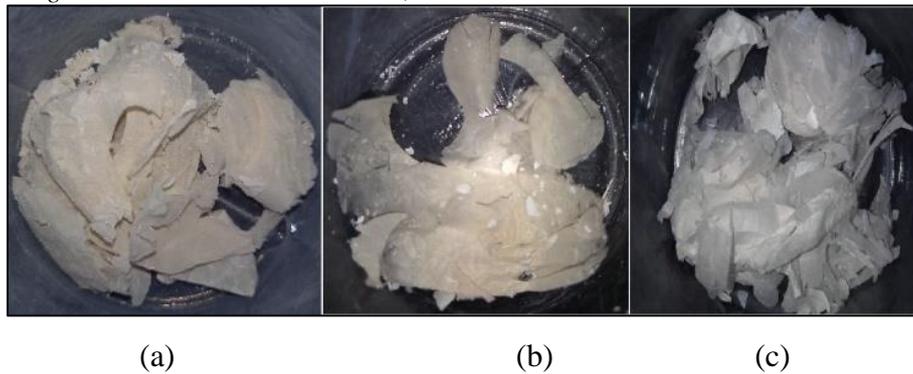
A Figura 3a-c mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em geral, as fibras de TiO_2 (Figura 3a) parecem não possuírem uma orientação preferencial, apresentando uma microestrutura alongada e contínua (SOARES, 2018). As fibras de TiO_2/WO_3 (Figura 3b) apresentam-se em forma de bastonete. Observando-se as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3c) nota-se um aglomerado de fibras alongadas, possivelmente associada ao fato de que as fibras são compostas por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SILVA, 2021).

Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



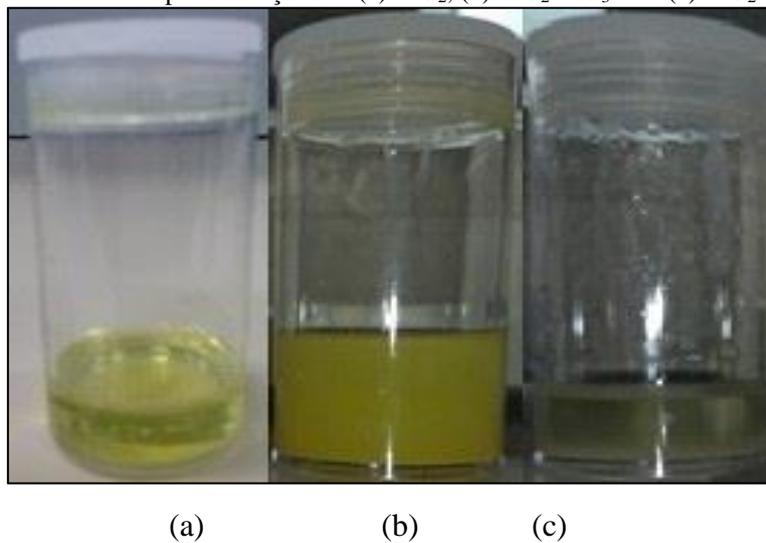
A Figura 4 a-c são fotografias das fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após a síntese das mesmas por *electrospinning*. Pelas imagens é possível perceber que todas as fibras sintetizadas apresentaram a coloração branca. Como não houve variação na cor apresentada pelas fibras, para fins de explanação foi escolhida uma amostra de cada precursor de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratada termicamente a 800°C .

Figura 4. Fotografia das fibras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas por *electrospinning* tratadas termicamente a 800°C , antes do teste colorimétrico.



A Figura 5a-c mostra a coloração das soluções de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes da síntese das fibras por *electrospinning*. A solução de TiO_2 é amarelo-claro. A solução de TiO_2/WO_3 é amarelo. A solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é transparente.

Figura 5. Cores transmitidas pelas soluções de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



A solução de TiO_2 é amarelo-claro (Figura 5a) e absorve preferencialmente o azul do espectro da luz branca. Sendo a cor transmitida a complementar ao azul, o amarelo. A solução de TiO_2/WO_3 é amarelo (Figura 5b) e absorve preferencialmente a cor azul do espectro da luz branca. Sendo a cor transmitida a complementar ao azul, o amarelo. A solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5c) é transparente. No caso de um material transparente, a cor do filtro é a cor vista quando a luz é refletida ou transmitida por ele. Todas as cores não vistas no filtro ou que não passam por ele são absorvidas. O colorímetro possui três filtros, de cores: azul, verde e vermelho. Com base nisto, a cor absorvida pelas fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi o azul, transmitindo a cor complementar a esta, o amarelo.

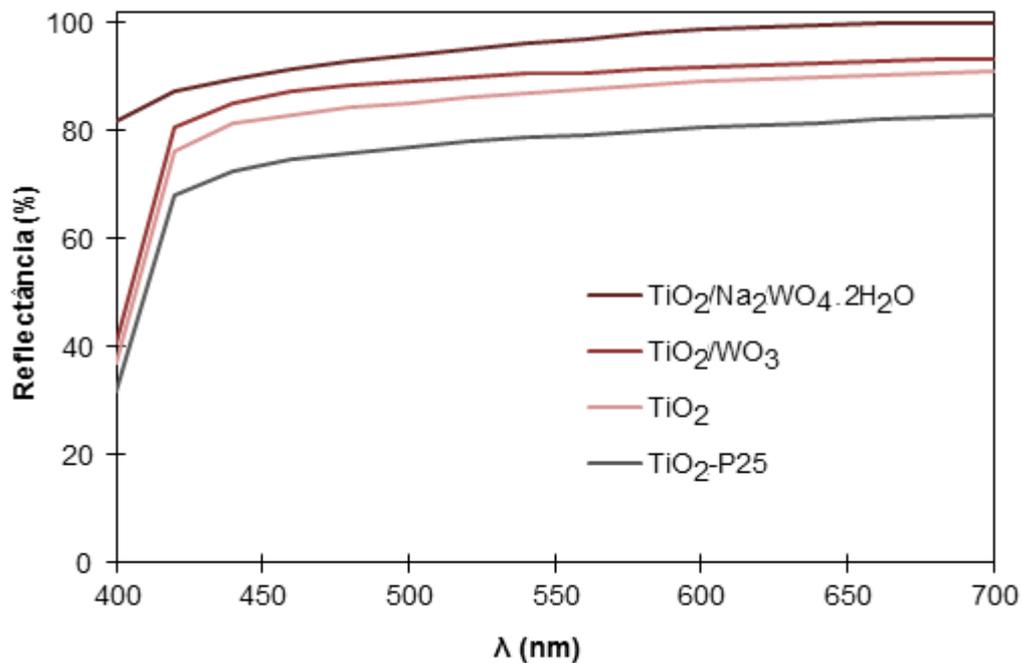
A diferença na tonalidade de amarelo observada na cor transmitida pelas fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 estão associadas com a matiz, saturação e brilho. Por exemplo as fibras de TiO_2/WO_3 transmitiram a cor amarelo-esverdeado, possuem as cores amarelo e verde. O amarelo é a cor pura sem a presença do branco ou do preto. A tonalidade verde surge através da presença de uma porção do branco no amarelo. Sendo o amarelo-esverdeado uma matiz do amarelo (THOMAZINI, 2015). O brilho se refere a quantidade de luz percebida, ou seja, representa o claro ou escuro. Conforme se agrega preto a uma cor, tal obscuridade é intensificada. E a claridade ocorre conforme se agrega branco a uma cor, intensificando a claridade da mesma (THOMAZINI, 2015).

Em análises colorimétricas o máximo de absorbância ocorre na região da coloração complementar. Os resultados foram obtidos com o auxílio do *software i7* que registra várias informações para cada análise, sendo as mais úteis para definir a região de máxima absorbância, as do sistema $\text{Cie-L}^*\text{a}^*\text{b}^*$. As fibras de TiO_2 tiveram máxima absorbância de luz na região da cor azul-escuro influência dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e negativos de b^* (cor azul). Já se esperava este resultado, pois a cor da solução de TiO_2 é amarelo-claro (Figura 5a), que é a cor complementar ao azul. Já as fibras de TiO_2/WO_3 tiveram máxima absorbância de luz na região da cor azul-claro, influência dos valores negativos de a^* (cor verde) e negativos de b^* (cor azul). Já se esperava este resultado, pois a solução de TiO_2/WO_3 é amarelo (Figura 5b), que é a cor complementar ao azul. E por fim, as fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tiveram máxima transmitância de luz na região da cor amarelo-alaranjado, influência dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e b^* (cor amarelo). Este resultado já era esperado pois, a solução de

TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O (Figura 5c) é transparente. No caso de um material transparente todas as cores não vistas no filtro ou que não passam por ele são absorvidas. Com base nisso, a cor absorvida pelas fibras de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O foi o azul, que é a cor complementar ao amarelo.

A Figura 6 apresenta as curvas de reflectância das fibras de TiO₂-P25, de TiO₂, de TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O, sintetizadas por *electrospinning* e tratadas a 750 °C. Todas as fibras obtidas por *electrospinning*, antes e após os testes colorimétricos exibiram a cor branca (Figura 4 a-c). Durante a análise por colorimetria todas tiveram a sua coloração modificada, ou seja, apresentaram fotocromismo. As fibras de TiO₂-P25, TiO₂, TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O exibiram uma diferença de cor crescente entre 400 e 700 nm. Inicialmente a 400 nm refletiram: 31,84%, 40,68%, 67,87% e 81,93%, respectivamente. E a 700 nm as fibras de TiO₂-P25, TiO₂, TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O alcançaram máxima reflexão em: 82,73%, 90,89%, 93,19% e 99,9%, respectivamente.

Figura 6. Luz refletida pelas fibras em cada comprimento de onda durante o teste colorimétrico.



A capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor entre as fibras foi determinada através dos valores obtidos pela associação da L*(luminosidade Tabela 2), ΔE (diferença de cor Tabela 2) e a (Norma DIN 6174, 1979, Tabela 1) (SILVA, 2007).

Tabela 1. Norma DIN 6174.

Diferença de cor (ΔE^*ab)	Classificação
0,0 – 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6,0	Muito grande

A Tabela 2 apresenta os valores de luminosidade (L^*), ou seja, a cor percebida pelos olhos, durante o período de irradiação sobre as fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Os olhos perceberam cores escuras para as fibras de TiO_2 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ devido ao valor de $L < 50$ e cores claras para as fibras de TiO_2/WO_3 , devido ao valor de $L > 50$. Esta informação visual gerada e percebida pelos olhos apresentou-se distinguível para as fibras de TiO_2 e facilmente distinguível para as fibras de TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Estes resultados se basearam nos valores da diferença de cor (ΔE) apresentados na Tabela 2. Os olhos humanos não conseguem distinguir diferenças de cor menores de $\Delta E = 1$.

Tabela 2. Valores de luminescência, diferenças de cor e capacidade de percepção da cor pelo olho humano.

Amostras da cor	%L (Luminescência)	Diferença de cor (ΔE)	Capacidade de percepção
Fibras de TiO_2	32,15	2,32	Distinguível
Fibras de TiO_2/WO_3	4	3,53	Facilmente Distinguível
Fibras de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	89,02	3,79	Facilmente Distinguível

Os valores da *band gap* das fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ são apresentados na Tabela 3. Estes valores são importantes pois, a distinção entre óxidos semicondutores ou isoladores é realizada com base na ocupação das bandas de energia. A Tabela 3 mostra uma redução no *band gap* das fibras conforme aumenta a temperatura de calcinação. Este aumento na temperatura favorece: as propriedades ópticas do material, os efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos e também permite que as fibras de TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ tenham uma inibição da recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois óxidos (TiO_2 e WO_3), aumentando a capacidade de absorção de luz (SOARES, 2018). Em semicondutores intrínsecos, como no caso das fibras sintetizadas neste

trabalho, a energia de *band gap* (E_g) é caracterizada por uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução completamente vazia. É através da excitação térmica ou óptica dos elétrons que ocorre a formação do *gap* de energia na banda de valência, e os elétrons são promovidos para a banda de condução. Com o aumento da temperatura têm-se a redução de *band gap* das fibras além da geração de desordem na estrutura eletrônica das mesmas, favorecendo as suas propriedades ópticas (CHIANG, 1997).

Tabela 3. Valores da *band gap* das fibras sintetizadas por *electrospinning*.

Amostras	Valores de <i>band gap</i> (eV)
Fibras de TiO ₂ -650°C	3,24
Fibras de TiO ₂ -700°C	2,93
Fibras de TiO ₂ -750°C	2,85
Fibras de TiO ₂ -800°C	2,82
Fibras de TiO ₂ /WO ₃ -650°C	2,58
Fibras de TiO ₂ /WO ₃ -700°C	2,57
Fibras de TiO ₂ /WO ₃ -750°C	2,56
Fibras de TiO ₂ /WO ₃ -800°C	2,54
Fibras de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O -650°C	2,52
Fibras de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O -700°C	2,32
Fibras de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O -750°C	2,27
Fibras de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O -800°C	2,24
Pò comercial TiO ₂ Evonik	3,2

4 CONCLUSÕES

A visão colorida do espectro visível depende da iluminação, que define que ao aproximar-se do nascer do sol nossos cones ainda não estão totalmente ativados, então nossa visão de cores limita-se ao azul, verde e amarelo. Com mais iluminação temos o acionamento total da fóvea e todo o espectro pode ser visto. O aumento da temperatura de calcinação provocou uma desordem na estrutura eletrônica das amostras, diminuiu o *band gap* das fibras e favoreceu as suas propriedades ópticas. Isto pôde ser observado nas fibras sintetizadas. O aumento da excitação térmica promoveu os elétrons da banda de valência para a banda de condução, provocando uma desordem na estrutura eletrônica das fibras, intensificando a região de absorção de luz pelas mesmas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro (2002) p.589.

CHIANG, Y. M., D. Birnie, W. D. Kingery, *Physical Ceramics Principles for Ceramics Science and Engineering*, 1ª edição, Wiley, New York (1997) p.544.

COELHO, E. C. de S. **Síntese, caracterização e propriedades fotocromáticas de sais derivados do ácido N (3,5 - dinitrobenzoi) - α - fenilglicina**. 2008. 78p. Dissertação de Mestrado (Centro de Ciências Exatas e da Natureza- Departamento de Química Fundamental)-Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

FELTRIN, J, SARTOR, M.N.A.; De NONI; A.M.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A.; Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, **Cerâmica**, 2013, v.59, pp.620-632.

GALVÃO, J. R.; SCARMINIO, J. Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições. **Química Nova**, 26 (2003) 488-492.

GONÇALVES, A. M. F, **Desenvolvimento de Tintas Fotocromáticas para Aplicação em Embalagens Inteligentes**. 2013, 82p. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Ciências e Tecnologia) - Universidade Nova de Lisboa.

RAHIMI, N.; PAX, R.A.; MAC, E.G.; Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications, **Progress in Solid State Chemistry**, 2016, v.44, pp. 86-105.

SILVA, L. G. S, ALVES, A. K., Fotoatividade e capacidade de absorção óptica por fibras cerâmicas de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ obtidas por electrospinning, **Brazilian Applied Science Review**, 2021, v.5, n.1, pp.144-157.

SILVA, R. A., PETTER, C.O.; Schneider, I.A.H.; Color loss evaluation of artificially stained agates. REM: Revista Escola de Minas, 2007, v.60, pp.477-482.

SOARES, L. G., ALVES, A. K., Analysis of colorimetry using the CIE-L*a*b* system and the photocatalytic activity of photochromic films. **Journal Materials Research**, 2018, v.105, pp.318-321.

SOBRINHO, J. A. **Fotocromismo e Luminescência de Compostos a Base de Tungstênio e Íons Terras Raras Trivalentes Via Síntese Hidrotérmica**. 2015, 148p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

THOMAZINI, E. F. **Síntese e caracterização de óxidos termocrômicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos**, estado do Paraná, Brasil, (2015). Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Materiais-Departamento Acadêmico de

Engenharia de Materiais) – UTFPR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina.

TIANO, P. C. M., Cor e colorimetria: minicursos CRQ-IV, estado de São Paulo, (2009).