

## DETERMINAÇÃO DE CENTROS DE COR EM FIBRAS DE $TiO_2$ E DE $TiO_2$ CONTENDO PERCURSORES DE TUNGSTÊNIO USANDO O SISTEMA CIELA\*B\*

Luana Góes Soares da Silva<sup>1</sup>  
Annelise Kopp Alves<sup>2</sup>

**RESUMO:** Propriedades ópticas dizem respeito à resposta de um material à interação com radiação eletromagnética, por exemplo, luz ultravioleta e visível, calor, raios X, ondas de rádio, raios gama e radiação infravermelha. Cada uma dessas variedades se distingue pela frequência de oscilação dos campos. A luz visível se concentra numa pequena região do espectro eletromagnético, mais especificamente na faixa que fica entre  $0,4 \mu m$  a  $0,7 \mu m$ . A radiação próxima ao limite inferior tem aparência violeta e radiação próxima ao limite maior tem aparência avermelhada. Quando a luz interage com um sólido, uma parte da radiação é transmitida através do meio, uma parte é absorvida e uma parte é refletida na interface. Materiais capazes de transmitir a luz com pouca absorção e reflexão são transparentes. Materiais capazes de transmitir luz, mas de maneira difusa, dispersa no interior do material, são translúcidos e materiais opacos são impenetráveis à transmissão de luz visível. A absorção ou emissão de radiação eletromagnética pode estar ligada a transições de elétrons, que ocorre devido a existência de diferentes estados entre níveis de energia. Neste trabalho, examinamos a percepção visual das diferentes cores, quando da mistura de precursores de tungstênio ( $H_2WO_4$  e  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) com o  $TiO_2$ . As fibras de  $TiO_2$ ,  $TiO_2/WO_3$  e de  $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  foram obtidas por *electrospinning* e, caracterizadas 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 calcinação e intensificaram a absorção de luz pelas fibras.

**Palavras-chave:** *Electrospinning*, Sistema CielA\*b\*, Centros de Cor; Propriedades Ópticas.

**ABSTRACT:** Optical properties concern a material's response to interaction with electromagnetic radiation, for example, visible and ultraviolet light, heat, X-rays, radio waves, gamma rays and infrared radiation. Each of these varieties is distinguished by the frequency of oscillation of the fields. Visible light is concentrated in a small region of the

---

<sup>1</sup> Formação acadêmica mais alta: Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais  
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Email: lugoes.soares@gmail.com.

<sup>2</sup> Formação acadêmica mais alta: Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais  
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Email: annelise.alves@ufrgs.br.

electromagnetic spectrum, more specifically in the range between  $0.4 \mu\text{m}$  to  $0.7 \mu\text{m}$ . Radiation near the lower limit has a violet appearance and radiation near the higher limit has a reddish appearance. When light interacts with a solid, a part of the radiation is transmitted through the medium, a part is absorbed and a part is reflected at the interface. Materials capable of transmitting light with little absorption and reflection are transparent. Materials capable of transmitting light, but in a diffuse manner, dispersed within the material, are translucent and opaque materials are impenetrable to the transmission of visible light. The absorption or emission of electromagnetic radiation can be linked to electron transitions, which occurs due to the existence of different states between energy levels. In this work, we examine the visual perception of different colors when mixing tungsten precursors ( $\text{H}_2\text{WO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) with  $\text{TiO}_2$ . The fibers of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were obtained by electrospinning and, characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and colorimetric tests. The results indicate that the optical properties were influenced by the calcination temperature and intensified the absorption of light by the fibers.

**Keywords:** Electrospinning, CieLa\*b\* System, Color Centers; Optical Properties.

## INTRODUÇÃO

Foi no século XVII que a decomposição da luz nas cores do arco-íris foi descrita pela primeira vez por Isaac Newton. O fenômeno foi explicado através de um experimento que analisou a decomposição da luz por um prisma. O espalhamento das cores obtidas com este experimento ficou conhecido como espectro, e se estende numa faixa que vai desde a radiação vermelha até a radiação violeta [1,2,3].

A cor é determinada pela disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. 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 [1]. 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 [4]. 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 [4].

Dentro deste contexto, é impossível falar de colorimetria, sem mencionar a importância dos defeitos pontuais e dos solutos na determinação da cor dos materiais cerâmicos [5]. Materiais que absorvem o brilho no espectro visível, resultando em uma mudança perceptível na cor, geralmente são chamados de "centros de cores" [5]. 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 [5].

Sendo assim, como a percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação [6], neste trabalho se avaliou como os olhos percebem as variações entre as diferentes cores 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.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Electrospinning

As fibras foram obtidas através do preparo de 3 soluções precursoras. A solução precursora de  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescidos de 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e 0,10 g de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . 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 acrescidos de 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e 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, 700, 750 ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

### 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  $45^\circ/0^\circ$ , uma esfera integradora de  $d/8^\circ$ , 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  $10^\circ$  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%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras apresentaram-se amorfas antes do tratamento térmico para todas as formulações. As fibras de  $TiO_2$  (Figura 1a) tratadas até a temperatura de  $700^\circ C$  apresentaram a presença majoritária da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$  [7,8]. As fibras tratadas a partir de  $750^\circ C$  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  $1175^\circ C$ , que pode variar dependendo do método de síntese utilizado para a obtenção das amostras [9,10]. Nas fibras de  $TiO_2/WO_3$  tratadas até  $650^\circ C$  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  $700^\circ C$  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  $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  tratadas à temperatura de  $700^\circ C$  (Figura 1c) 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  $750^\circ C$  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  $800^\circ C$  apresentaram as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442) para o  $TiO_2$  e predominância da fase

tetragonal para o  $\text{WO}_3$ . O grupo  $\text{Na(OH)}$  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 °C, com o primeiro pico em aproximadamente  $2\Theta = 16^\circ$ .

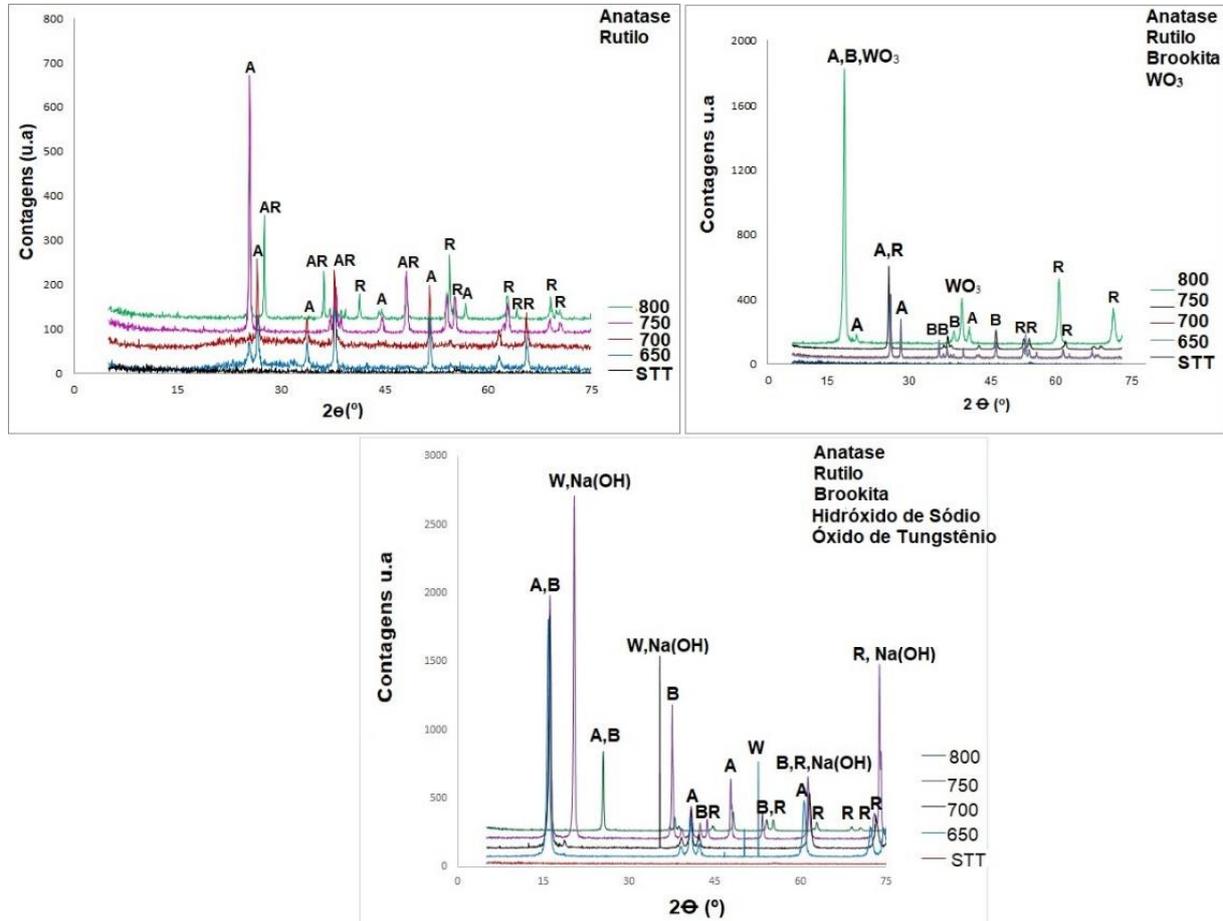


Figura 1. Difratoograma de raios X das fibras de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e (c)  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sintetizadas por *electrospinning*.

A Figura 2a-c mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Em geral, as fibras de  $\text{TiO}_2$  (Figura 2a) parecem não possuírem uma orientação preferencial, apresentando uma microestrutura alongada e contínua [11,12]. As fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (Figura 2b) apresentam-se em forma de bastonete, provavelmente devido a presença da fase rutilo [11]. Observando-se as amostras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 2c) nota-se um aglomerado de fibras

alongadas, possivelmente associada ao fato de que as fibras são compostas por  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [13,14].

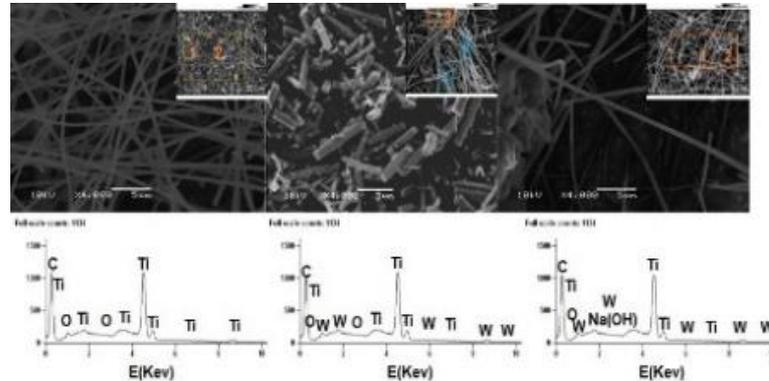


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e (c)  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A Figura 3 a-c são fotografias das fibras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$ .

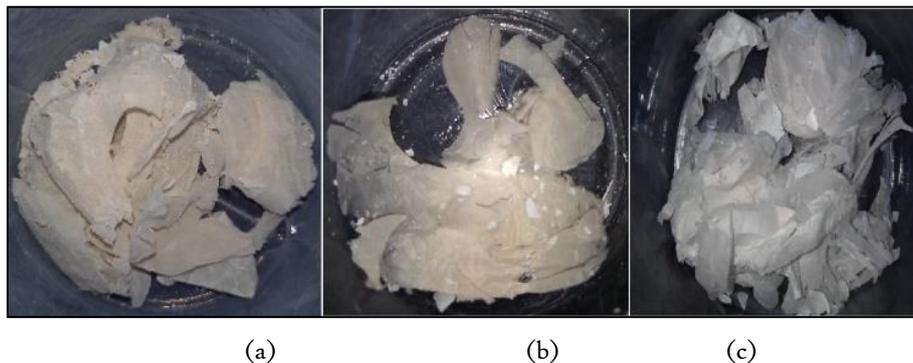


Figura 3. Fotografia das fibras de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e de (c)  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sintetizadas por *electrospinning* tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$ , antes do teste colorimétrico.

A Figura 4a-c mostra a coloração das soluções de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  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  $\text{TiO}_2$  é amarelo-claro. A solução de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  é amarelo. A solução de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é transparente.



(a) (b) (c)

Figura 4. Cores transmitidas pelas soluções de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e de (c)  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A solução de  $\text{TiO}_2$  é amarelo-claro (Figura 4a) e absorve preferencialmente o azul do espectro da luz branca. Sendo a cor transmitida a complementar ao azul, o amarelo (Figura 5a). A solução de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  é amarelo (Figura 4b) e absorve preferencialmente a cor azul do espectro da luz branca. Sendo a cor transmitida a complementar ao azul, o amarelo (Figura 5b). A solução de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 4c) 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 (Figura 5c).

A diferença na tonalidade de amarelo observada na cor transmitida pelas fibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  estão associadas com a matiz, saturação e brilho. Por exemplo as fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  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 [10]. 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 [10].

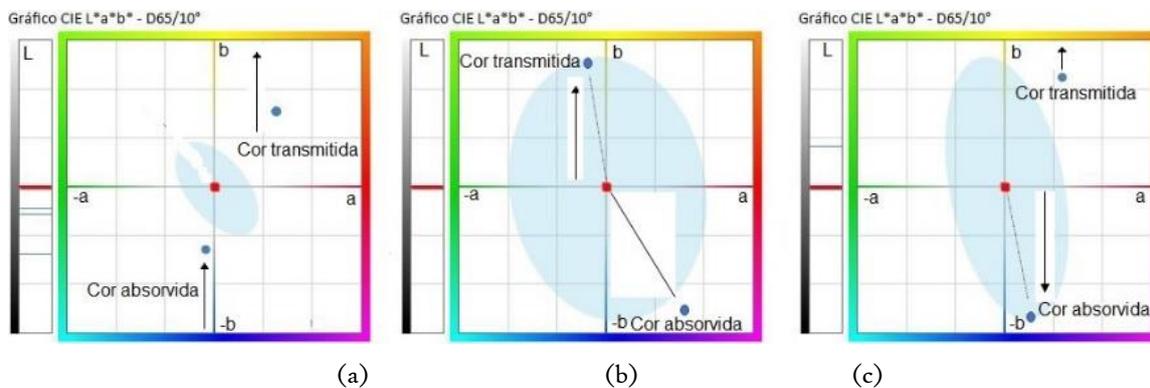


Figura 5. Gráficos CIE L\*a\*b das fibras de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , e de (c)  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Em análises colorimétricas o máximo de absorvância 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 absorvância, as do sistema Cie-La\*b. As fibras de  $\text{TiO}_2$  tiveram máxima absorvância 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  $\text{TiO}_2$  é amarelo-claro (Figura 4a), que é a cor complementar ao azul (Figura 5a). Já as fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tiveram máxima absorvância 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  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  é amarelo (Figura 4b), 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  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 4c) 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 nisto, a região de máxima absorvância de cor pelas fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ocorreu na cor azul, que é a cor complementar ao amarelo.

A capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor entre as fibras foi determinada através dos valores obtidos pela associação das Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 é a

## Norma DIN 6174, 1979.

Tabela 1. Norma DIN 6174.

Diferença de cor ( $\Delta E^*ab$ )	Classificação
Imperceptível	0,0 - 0,2
Muito pequena	0,2 - 0,5
Pequena	0,5 - 1,5
Distinguível	1,5 - 3,0
Facilmente distinguível	3,0 - 6,0
Muito grande	Maior que 6,0

A Tabela 2 apresenta os valores de luminescência ( $L^*$ ), 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 registros para cada amostra foram obtidos com base no sistema CIE- $L^*a^*b^*$  e, a faixa de medição abrangeu todo o espectro visível (400 a 700 nm). A luminescência (%L), ou seja, a quantidade de luz que é percebida em determinada cor, se for próxima de 0% representa a ausência total de luz refletida (preto) e se for próxima de 100% representa a reflexão total da luz (branco). E os valores de  $\Delta L^*$ , que informam a respeito das diferenças entre as tonalidades em mais claro ou escuro. Os valores positivos (+) de  $\Delta L^*$  indicam a cor mais clara e os valores negativos (-) de  $\Delta L^*$  indicam a cor mais escura.

Assim, durante os testes colorimétricos o padrão P25 e as fibras de  $TiO_2$  tiveram máxima absorvância na região da cor azul-escuro, influência dos valores positivos de  $a^*$  (cor vermelho) e negativos de  $b^*$  (cor azul). A tonalidade escura das amostras foi determinada com base nos valores negativos de  $\Delta L^*$ . As fibras de  $TiO_2/WO_3$  tiveram máxima absorvância na região da cor azul-claro, influência dos valores negativos de  $a^*$  (cor verde) e negativos de  $b^*$  (cor azul). A tonalidade clara das amostras foi determinada com base nos valores positivos de  $\Delta L^*$ . A máxima absorvância na região da cor azul alcançada pelas fibras de  $TiO_2$  e de  $TiO_2/WO_3$  já era esperada, visto que ambas soluções precursoras (Figura 4)

possuem coloração amarela, diferindo apenas na tonalidade. As fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_{4,2}\text{H}_2\text{O}$  tiveram máxima transmitância de luz na região da cor amarelo-alaranjado, influência dos valores positivos de  $a^*$  (cor vermelho) e  $b^*$  (cor amarelo), e, a região de máxima absorbância de cor pelas fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_{4,2}\text{H}_2\text{O}$ , ocorreu na cor azul, que é a cor complementar ao amarelo.

Estes resultados se basearam nos valores da diferença de cor ( $\Delta E$ ) 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, tonalidade e capacidade de diferenciar a cor pelo olho humano.

Amostras	%L (Luminescência)	Diferença de tonalidade ( $\Delta L$ )	Diferença de cor $\Delta E$	Capacidade de diferenciar a cor
Fibras de $\text{TiO}_2$	82,15	-32,32	2,32	Distinguível
Fibras de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$	64,68	+63,53	3,43	Facilmente Distinguível
Fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_{4,2}\text{H}_2\text{O}$	79,02	-54,79	3,54	Facilmente Distinguível
P25-padrão	80,24	-32,21	2,28	Distinguível

Os valores da *band gap* das fibras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_{4,2}\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_{4,2}\text{H}_2\text{O}$  tenham uma inibição da recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois óxidos ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$ ), aumentando a capacidade de absorção de luz [15]. 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 [5].

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

<b>Valores de <i>Band Gap</i></b>		
<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de tratamento térmico</b>	<b>Energia de <i>band gap</i> (eV)</b>
Fibras de TiO <sub>2</sub>	650 °C	3,24
Fibras de TiO <sub>2</sub>	700 °C	2,93
Fibras de TiO <sub>2</sub>	750 °C	2,85
Fibras de TiO <sub>2</sub>	800 °C	2,82
Fibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	650 °C	2,58
Fibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	700 °C	2,57
Fibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	750 °C	2,56
Fibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	800 °C	2,54
Fibras TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	650 °C	2,52
Fibras TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	700 °C	2,32
Fibras TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	750 °C	2,27
Fibras TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	800 °C	2,24
Padrao-P25	-	3,2

## CONCLUSÕES

A visão colorida do espectro visível depende da iluminação. 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, favorecendo 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

- [1] L. C. Lopes, Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis, estado do Rio de Janeiro, Brasil, (2009), Dissertação (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação) – PUCRJ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- [2] C. Bertolini. Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro, estado de Santa Catarina, Brasil, (2010), Trabalho de Conclusão de Curso (Centro de Ciências Exatas e Naturais Curso de Ciência da Computação – Bacharelado) - FURB, Universidade Regional de Blumenau.
- [3] W. D. Jr. Callister, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução, 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro (2002) p.589.
- [4] P. C. M. Tiano, Cor e colorimetria: minicursos CRQ-IV, estado de São Paulo, (2009).
- [5] Y. M. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery, Physical Ceramics Principles for Ceramics Science and Engineering, 1ª edição, Wiley, New York (1997) p.544.
- [6] J. F. W. Von Bezold, Ueber das gesetz der farbenmischung und die physiologischen grundfarben. Annalen der Physik, 1873, v. 226, pp.221-247.
- [7] F. A. Campos, A. C. R. Aguiar, R. D. A. Andrade, V. S. Medeiros, A. Branquinho, A. C. Silva, F. C. B. Chaves, Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. Química Nova, 2017, v.40, pp.36-41.
- [8] S. N. Pleskova, I. S. Golubeva, Y. K. Verevkin, Bactericidal activity of titanium dioxide ultraviolet-induced films. Materials Science and Engineering, 2016, v. 59, pp.807-817.

- [9] A. Sangeeta, S. Debasish, High efficient electrochromic WO<sub>3</sub> nanofibers. *Electrochimica Acta*, 2014, v. 138, pp.115-123.
- [10] E. F. Thomazini. 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.
- [11] H. S. Shim, W. J. Kim, Y. E. Sung, W. B. Kim, Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, v. 93, pp.2062-2068.
- [12] T. A. Nguyen, T. S. JUN, M. Rashid, Y. S. Kim, Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the electrospinning method, *Materials Letters*, 2011, v. 65, pp.2823-2825.
- [13] O. Pikuda, C. Garlisi, G. Scandura, G. Palmisano, Micro-mesoporous N-doped brookite-rutile TiO<sub>2</sub> as efficient catalysts for water remediation under UV-free visible LED radiation. *Journal of Catalysis*, 2017, v. 346, pp.109-116.
- [14] A. P. Garcia, Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> de alta eficiência fotocatalítica obtidas pelo método dos peróxidos oxidantes combinado com tratamento solvotermal assistido por micro-ondas, estado do Rio Grande do Sul, Brasil. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia - Ciência e Tecnologia dos Materiais) - UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- [15] L. G. Soares, A. K. Alves, 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.