

Propriedades ópticas e colorimetria de fibras obtidas por electrospinning descritas pelo sistema Ciel-a*b*

Optical properties and colorimetry of electrospinning fibers described by the Ciel-a*b* system

DOI:10.34117/bjdv7n8-305

Recebimento dos originais: 07/07/2021

Aceitação para publicação: 02/08/2021

Luana Góes Soares da Silva

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

Endereço completo (pode ser institucional ou pessoal, como preferir): Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

E-mail: lugoes.soares@gmail.com

Annelise Kopp Alves

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

Endereço completo (pode ser institucional ou pessoal, como preferir): Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

RESUMO

Para que as impressões visuais sejam percebidas pelos nossos olhos, várias informações são recebidas e emitidas ao cérebro. As células oculares responsáveis pelo recebimento destas informações são os cones e os bastonetes. Os cones são responsáveis pela nossa visão colorida, já os bastonetes são os responsáveis por nossa visão noturna, que se dá através de milhões de moléculas de um pigmento sensível à luz chamado rodopsina. Este último, presente em cada bastonete. A colorimetria também é utilizada na avaliação da eficiência de sistemas que incluem cores, aplicando modelos matemáticos para explicar quantitativamente a capacidade do olho humano de perceber as variações de cor. Sua utilização não é muito disseminada em relação aos outros parâmetros mais específicos de análise, possivelmente em virtude de ser uma metodologia complicada e por fazer uso de softwares específicos. 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 transmitância ou de reflectância espectral. Materiais cerâmicos que absorvem no espectro visível, resultam numa mudança perceptível de cor que, são chamados "centros de cores". Exemplos como: Al_2O_3 , TiO_2 e WO_3 , manifestam uma variedade de cores, resultantes das transições eletrônicas que ocorrem na rede cristalina destes materiais. Neste trabalho, analisamos a percepção visual das diferentes cores, quando da mistura de percursores de tungstênio com o TiO_2 . As fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

Palavras Chave: *Electrospinning*, Sistema CIELa*b*, Colorimetria, Luminosidade.

ABSTRACT

In order for visual impressions to be perceived by our eyes, various information is received and sent to the brain. The ocular cells responsible for receiving this information are the cones and rods. The cones are responsible for our color vision, while the rods are responsible for our night vision, which is provided by millions of molecules of a light-sensitive pigment called rhodopsin. The latter is present in each rod. Colorimetry is also used to evaluate the efficiency of color systems, applying mathematical models to quantitatively explain the ability of the human eye to perceive color variations. Its use is not very widespread in relation to the other more specific parameters of analysis, possibly because it is a complicated methodology and because it makes use of specific software. Color is determined by the spectral arrangement of emitted, transmitted or reflected radiation. The composition of the light is observed through the effect of the color on the object, by wavelengths and by the way the object changes the light radiating on it. These changes can be demonstrated by transmittance or spectral reflectance curves. Ceramic materials that absorb in the visible spectrum result in a perceptible change in color, which are called "color centers". Examples such as Al₂O₃, TiO₂ and WO₃, manifest a variety of colors, resulting from the electronic transitions that occur in the crystal lattice of these materials. In this work, we analyze the visual perception of different colors, when mixing tungsten precursors with TiO₂. The TiO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O fibers were obtained by electrospinning and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and colorimetric tests. The results point out that the optical properties were influenced by the calcination temperature and intensified light absorption.

Keywords: *Electrospinning*, CIELa*b* system, Colorimetry, Luminosity.

1 INTRODUÇÃO

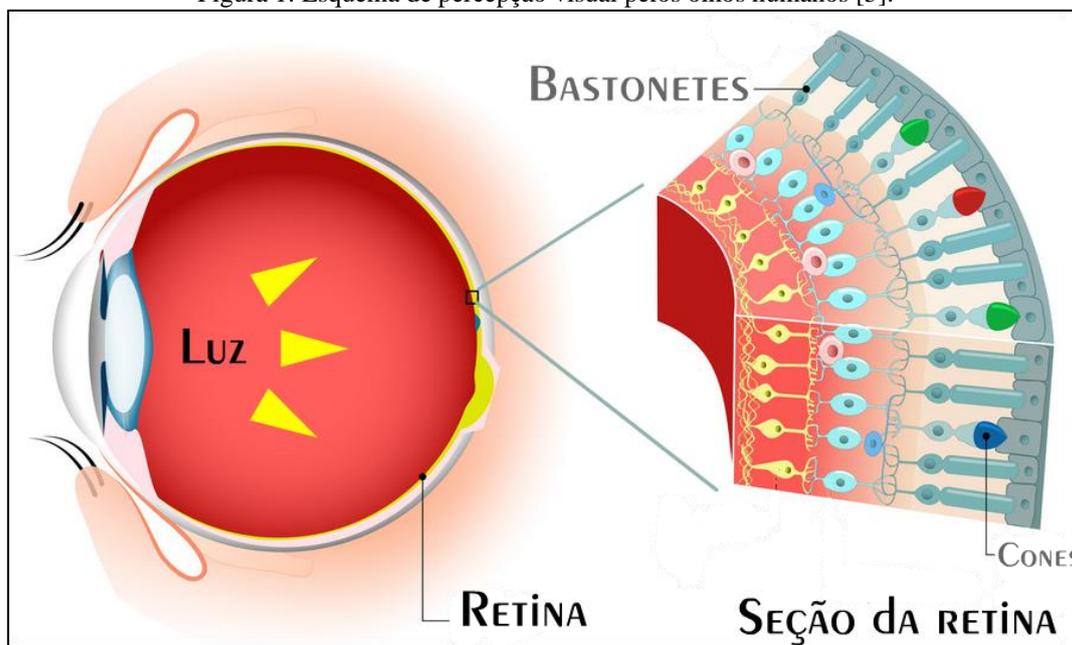
O espalhamento da luz policromática dá origem a um espectro colorimétrico. O sistema de cor CIE (*Comission Internationale de l'Edairage*) foi criado em 1913, para padronizar as fontes de luz e os iluminantes. É um sistema quantitativo para calcular, identificar e determinar as cores, qualificando-as conforme a capacidade de captação das cores pelo sistema visual humano [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].

Para que as impressões visuais sejam percebidas pelos nossos olhos, várias informações são recebidas e emitidas ao cérebro. As células oculares responsáveis pelo recebimento destas informações são os cones e os bastonetes. Os cones são responsáveis pela nossa visão colorida, já os bastonetes são os responsáveis por nossa visão noturna, decorrente da presença de milhões de moléculas de um pigmento sensível à luz chamado rodopsina. Este último, presente em cada bastonete. É através deles que um espectador pode enxergar, diferenciar, utensílios e formatos em um ambiente com iluminação insuficiente, geralmente a noite. A visão colorida ocorre através da absorção de fótons pelos pigmentos presentes nos cones. O nosso olho consegue perceber fótons em comprimento de onda localizados na região do visível (400 e 700 nm). Que transforma essa energia captada em impulso elétrico, e o conduz ao cérebro para ser interpretado. 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 [3,4].

A Figura 1 mostra de forma esquemática como os nossos olhos enxergam as diferentes cores.

Figura 1. Esquema de percepção visual pelos olhos humanos [5].



Fonte. Delta Color.

A colorimetria está diretamente relacionada à formação dos defeitos pontuais, é determinante para o aparecimento da cor nos materiais cerâmicos. Materiais que absorvem o brilho no espectro visível, resultando em uma mudança perceptível na cor, geralmente são chamados de "centros de cores" [6]. 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 [6,7].

Dentro deste contexto, como a percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação, 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 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ao longo da região do visível. O padrão de cor das amostras foi determinado com o auxílio do sistema CIEL- a^*b^* , onde o colorímetro mede as coordenadas XYZ, que são utilizadas para calcular as coordenadas L (luminosidade), a^* (variação entre vermelho e verde) e b^* (variação entre o amarelo e o azul). Os resultados se basearam na capacidade de olhos "normais" (sem anomalias) diferenciar as cores nas amostras.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Para a obtenção das fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por *electrospinning*, foram utilizados os reagentes listados a seguir: Propóxido de titânio (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Neon), polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich), álcool etílico anidro (Zeppelin) que foi usado como o solvente, ácido túngstico (Sigma-Aldrich) para obtenção das fibras de TiO_2/WO_3 , tungstato de sódio di-hidrato (Dynamics) para obtenção das fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, peróxido de hidrogênio (Sigma-Aldrich) e o padrão TiO_2 -P25 (pó comercial Evonik).

A Figura 2 é um esquema ilustrativo das principais etapas envolvidas no desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 2. Esquema das etapas envolvidas no desenvolvimento do presente trabalho.



Fonte. Autoras do trabalho.

2.2 ELECTROSPINNING

Para a obtenção das fibras por *electrospinning*, foram preparadas 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.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

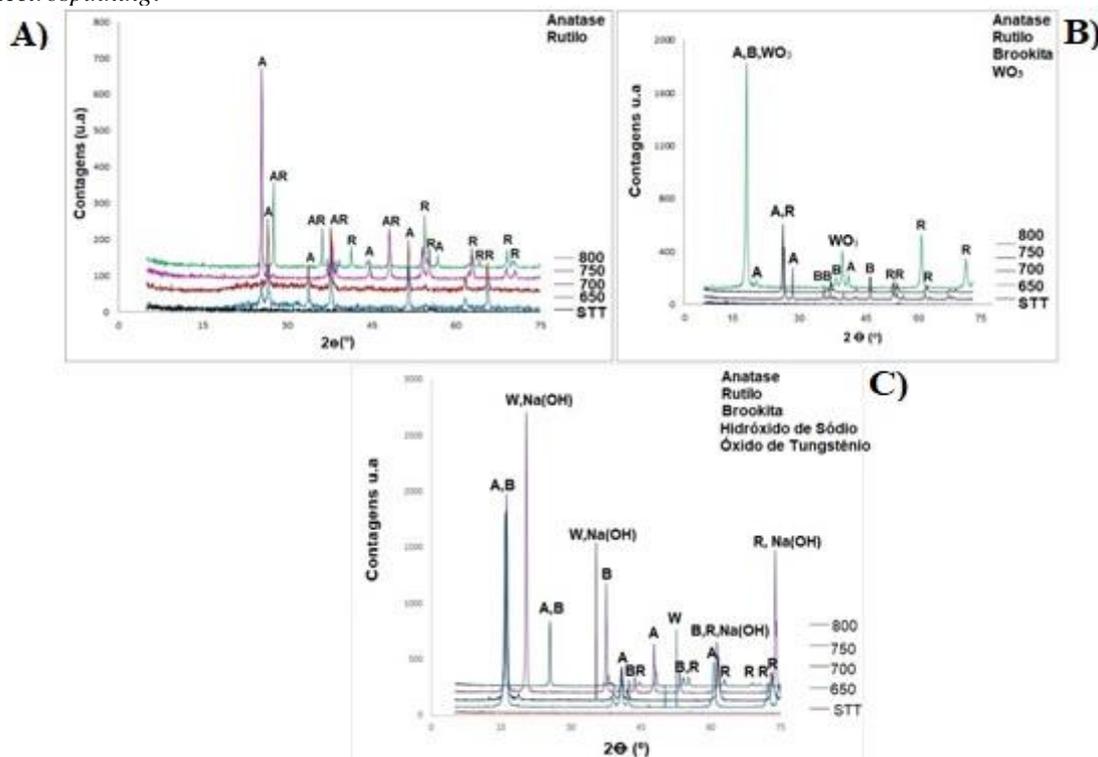
A identificação das fases presentes foi realizada por um difratômetro PHILIPS com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV e 40 mA, e equipado com o software X'PERT HighScore. A microestrutura das fibras e a identificação da presença dos átomos de Na, W, Ti e O nas amostras, dependendo da composição das fibras, foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis-NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz e a correlação de Kubelka e Munk foi utilizada para fornecer os valores da energia de *band gap* das amostras. A colorimetria foi determinada por um colorímetro da marca Colorium (Delta Color), equipado com o *software i7*. O colorímetro 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° para visualizar o objeto. O equipamento registra as informações para definir o índice de cor com base no sistema CIE- $L^*a^*b^*$, captura diretamente as informações pelos filtros triestímulos: azul, verde e vermelho. A partir daí mede as coordenadas XYZ as quais são utilizadas para calcular as coordenadas CIE- $L^*a^*b^*$. Neste sistema, a cor é definida conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a^* (vermelho e verde) e b^* (amarelo e azul). O L^* define a luminosidade variando entre 0 a 100%. O colorímetro realiza as medições de absorvância através de cubetas, com encaixe magnético e abertura óptica de 8 mm, contendo 2,5 mL de solução, que são inseridas no local apropriado do equipamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras sem tratamento térmico (STT) se apresentaram sem forma definida (amorfas) para todas as formulações. Até a temperatura de 700°C as fibras de TiO_2 , (Figura 3a), manifestaram unicamente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\Theta = 25,271^\circ$. O aparecimento da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442) ocorreu nas fibras de TiO_2 , a partir do tratamento térmico a 750°C , com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\Theta = 27,294^\circ$. O surgimento da fase rutilo está associado a ocorrência de uma transição da fase anatase para a fase rutilo, após o aumento da temperatura de calcinação [8,9]. A literatura relata que esta transição de fases do TiO_2 ocorre a partir de tratamento térmico entre 350 e 1175°C , que pode variar dependendo do método de síntese utilizado para a

obtenção das amostras [10,11]. Nas fibras de TiO_2/WO_3 tratadas até $650\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $700\text{ }^\circ\text{C}$ (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 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $650\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 16^\circ$.

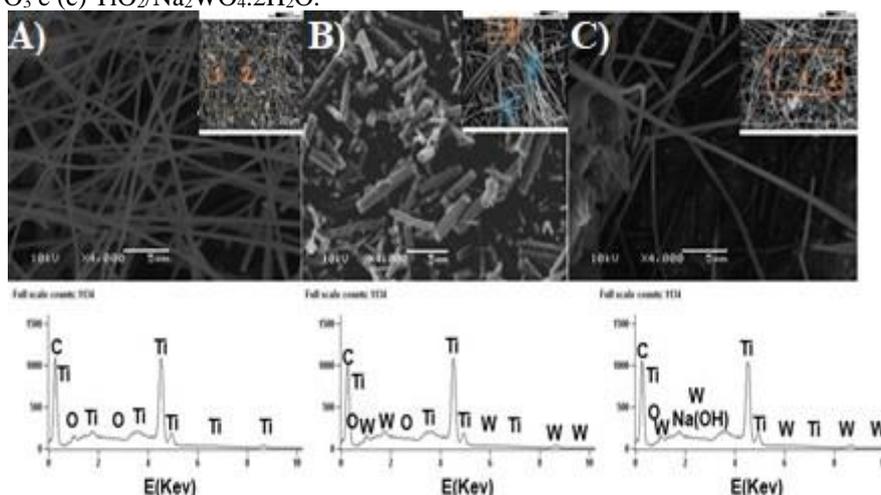
Figura 3. Difratograma das fibras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas por *electrospinning*.



Fonte. Autoras do trabalho.

A microestrutura das amostras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são expressas através da Figura 4a-c. Em geral, as fibras de TiO_2 (Figura 4a) parecem não possuírem uma orientação preferencial, apresentando uma microestrutura alongada e contínua. Essas observações também foram relatadas por Shim *et al.*, [12] e Nguyen *et al.*, [13] quando obtiveram fibras cerâmicas pelo processo de *electrospinning*. As amostras de TiO_2/WO_3 (Figura 4b) exibiram fibras em forma que lembram de bastonetes. Observando-se as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4c) nota-se um aglomerado de fibras alongadas. A presença deste aglomerado de fibras pode estar associada ao fato de que as fibras são compostas por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicou a existência de átomos de Na, W, Ti e O em todas as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, proveniente do precursor ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizados na síntese dessas fibras [14].

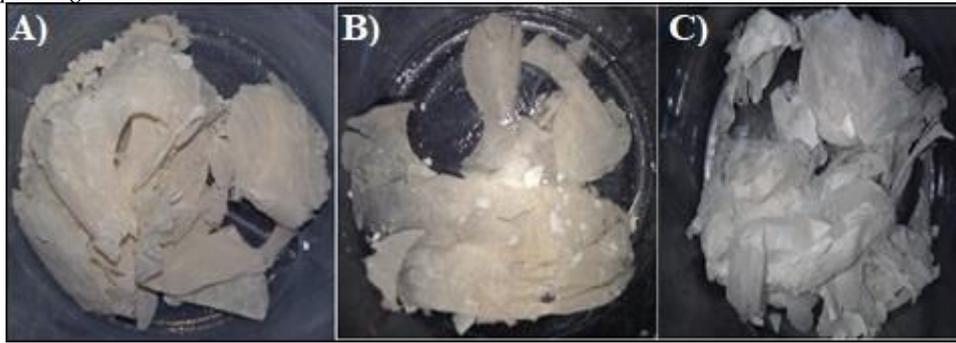
Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura das fibras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte. Autoras do trabalho.

A Figura 5 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 o término da síntese das mesmas por *electrospinning*. Observa-se que todas as fibras sintetizadas exibiram a cor branca. Como não houve variação na cor apresentada pelas fibras, para fins de demonstração 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$.

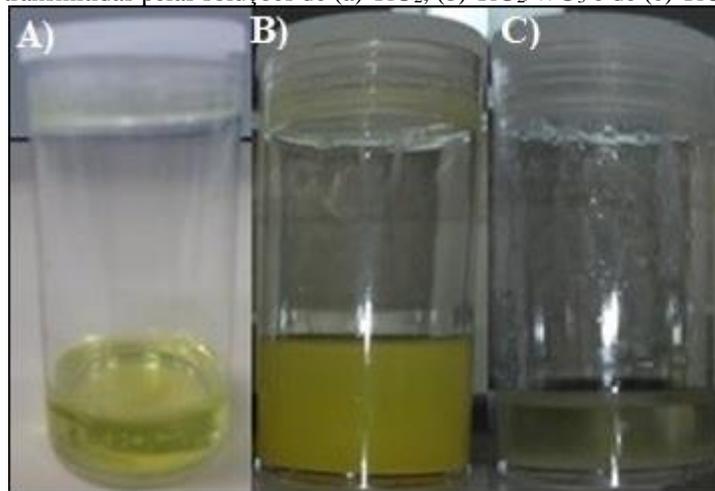
Figura 5. Coloração das fibras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após a síntese por *electrospinning* e antes do teste colorimétrico.



Fonte. Autoras do trabalho.

A coloração das soluções precursoras de TiO_2 , de TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são apresentadas na Figura 6a-c. Essas soluções são preparadas para a obtenção 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 6. Cores transmitidas pelas soluções de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

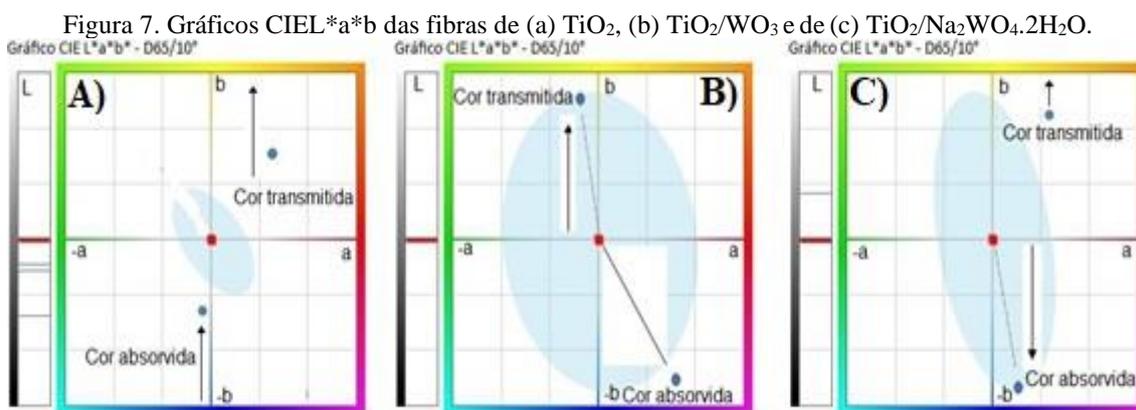


Fonte. Autoras do trabalho.

A solução de TiO_2 é amarelo-claro e absorve preferencialmente o azul do espectro da luz branca. Sendo a cor transmitida a complementar ao azul, o amarelo (Figura 6a). A solução de TiO_2/WO_3 é amarelo e absorve preferencialmente a cor azul do espectro da luz branca. Sendo a cor transmitida a complementar ao azul, o amarelo (Figura 6b). A solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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

TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O foi o azul, transmitindo a cor complementar a esta, o amarelo (Figura 6c).

A diferença na tonalidade de amarelo observada na cor transmitida pelas fibras de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ estão associadas com a matiz, saturação e o brilho. 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 [15,16].



Fonte. Autoras do trabalho.

Em colorimetria a máxima absorbância ocorre na região da coloração complementar (Tabela 1). Os dados colorimétricos foram obtidos com o auxílio do *software i7*, que registra várias informações para cada análise, através do sistema CIE-La*b*. Como a temperatura de tratamento térmico não influenciou a região de máxima absorção pelas fibras, para fins de explicação foi escolhida uma amostra de cada precursor de TiO₂, TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O, tratado termicamente a 800 °C. O padrão TiO₂-P25 absorveu preferencialmente na região de 387 nm (cor violeta). As fibras de TiO₂ tiveram máxima absorbância de luz na região de 435-480 nm (cor azul-escuro Figura 7a) 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 TiO₂ é amarelo-claro (Figura 6a), que é a cor complementar ao azul (Figura 7a). Já as fibras de TiO₂/WO₃ tiveram máxima absorbância de luz na região de 435-480 nm (cor azul – arroxeadado Figura 7b), influência dos valores positivos de a* (cor vermelho) e negativos de b* (cor azul). Já se esperava este resultado, pois a solução de TiO₂/WO₃ é amarela (Figura 6b), que é a cor complementar ao azul. E por fim, as fibras de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O tiveram máxima absorbância de luz na região de 435-480 nm (cor azul-escuro Figura 7c) influência dos valores positivos de a* (cor vermelho) e negativos de b* (cor azul). Em materiais

transparentes, ocorre a reflexão da luz que incide sobre a objeto, como no caso da solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 6c). Esses materiais são denominados fontes secundárias de luz, pois determinam a cor absorvida através da luz que as ilumina. Lembrando que 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-escuro, resultado dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e negativos de b^* (cor azul). E da sua capacidade de absorver a porção da luz correspondente aos maiores comprimentos de onda do espectro visível [15,16].

Tabela 1. Colorimetria e região de máxima absorbância das fibras.

Amostras	λ (nm) de máxima absorção	Cor absorvida
Padrão TiO_2 – P25	387	Violeta
Fibras TiO_2	435-480	Azul-escuro
Fibras TiO_2/WO_3	435-480	Azul-arroxeadado
Fibras $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	435-480	Azul-escuro

As fibras sintetizadas absorveram predominantemente a cor azul, variando apenas na tonalidade apresentada. Essas diferenças de tonalidade ocorreram em razão dos valores de ΔL^* , que informam a respeito das diferenças entre as tonalidades (ΔL^*) em mais claro ou escuro. Os valores positivos (+) de ΔL^* indicam a cor mais clara e os valores negativos (-) de ΔL^* indicam a cor mais escura. Esses dados e os valores de luminosidade (%L), ou seja, a quantidade de luz que é percebida em determinada cor, são apresentados na Tabela 2. Se a luminescência (%L) 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) [15,16]. De maneira geral as fibras manifestaram uma boa quantidade de luz percebida.

Tabela 2. Valores de luminosidade e diferenças de cor percebidas pelos olhos humanos.

Amostras	Diferença de tonalidade (claro/escuro) ΔL^*	%L
Fibras TiO_2 650 °C	- 35,99	83,33
Fibras TiO_2 700 °C	- 57,43	61,42
Fibras TiO_2 750 °C	- 24,32	92,14
Fibras TiO_2 800 °C	- 42,86	86,76
Fibras TiO_2/WO_3 650 °C	+ 66,91	59,73
Fibras TiO_2/WO_3 700 °C	+ 58,91	96,26
Fibras TiO_2/WO_3 750 °C	+ 75,41	84,69

Fibras TiO ₂ /WO ₃ 800 °C	+ 56,68	85,47
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 650 °C	35,93	80,98
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 700 °C	- 57,41	60,96
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 750 °C	- 24,28	91,48
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 800 °C	- 40,46	84,74
Padrão TiO ₂ -P25	- 32,21	83,13

Os valores da *band gap* das fibras de TiO₂, TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O 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 TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O tenham uma inibição da recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois óxidos (TiO₂ e WO₃), aumentando a capacidade de absorção de luz [15,16]. 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.

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

Amostras	Band gap (eV)
Padrão TiO ₂ – P25	3,2
Fibras 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 TiO ₂ /WO ₃ - 650 °C	2,58
Fibras TiO ₂ /WO ₃ - 700 °C	2,57
Fibras TiO ₂ /WO ₃ - 750 °C	2,56
Fibras TiO ₂ /WO ₃ - 800 °C	2,54
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O – 650 °C	2,52
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O – 700 °C	2,32
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O – 750 °C	2,27
Fibras TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O – 800 °C	2,24

4 CONCLUSÕES

Todas as cores que conseguimos enxergar estão localizadas no espectro visível. E a coloração azulada exibida pelas fibras de TiO_2 , de TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ocorreu pela capacidade de absorção da cor azul do espectro visível. As diferenças nas tonalidades apresentadas pelas fibras, é consequência dos valores positivos ou negativos de (ΔL^*) , que irão determinar se a amostra é clara ou escura. O aumento da temperatura de calcinação provocou uma desordem na estrutura eletrônica das amostras que diminuiu o *band gap* das fibras e favoreceu muitas de suas propriedades ópticas. E isto pode ser observado nas fibras sintetizadas, pois conforme aumentou a temperatura de tratamento térmico, ocorreu uma redução nos valores de *band gap* das amostras. Isto é, o aumento da excitação térmica através da elevação da temperatura promoveu os elétrons da banda de valência para a banda de condução. As propriedades ópticas foram influenciadas pela temperatura de calcinação que provocou uma desordem na estrutura eletrônica das fibras, intensificando a absorção de luz pelas mesmas.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- [1] LINCOLN, da Cunha 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] CRISTIANO, 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, 2010.
- [3] CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [4] TIANO, P. C. M. **Cor e colorimetria: minicursos CRQ-IV**, estado de São Paulo, Brasil. 2009.
- [5] <https://www.deltacolorbrasil.com/espectrofotometroXcolorimetro.html>
- [6] MING CHIANG, Y., DUNBAR BIRNIEIII, P., DAVID KINGERY, W. **Physical ceramics: principles for ceramic Science and engineering**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [7] VON BEZOLD, J. F. W. Ueber das gesetz der farbenmischung und die physiologischen grundfarben. **Annalen der Physik**, v. 226, p. 221-247, 1873.
- [8] CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; ANDRADE, R. D A.; MEDEIROS, V. S.; BRANQUINHO, A. C.; SILVA, F. C. B.; CHAVES, A. R. Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. **Química Nova**, v.40, p. 36-41, 2017.
- [9] PLESKOVA, S. N.; GOLUBEVA, I. S.; VEREVKIN, Y. K. Bactericidal activity of titanium dioxide ultraviolet-induced films. **Materials Science and Engineering**, v. 59, p. 807–817, 2016.
- [10] SANGEETA, A.; DEBASISH, S. High efficient electrochromic WO₃ nanofibers. **Electrochimica Acta**, v. 138, p. 115–123, 2014.
- [11] EMANUELLE, Ferreira 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, 2015.
- [12] SHIM, H. S.; KIM, W. J.; SUNG, Y. E.; KIM, W. B. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, p. 2062-2068, 2009.
- [13] NGUYEN, T. A.; JUN, T. S.; RASHID, M.; KIM, Y. S. Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the electrospinning method. **Materials Letters**, v. 65, p. 2823–2825, 2011.
- [14] 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 Bulletin**, v. 105, p. 318-321, 2018.
- [15] SOARES, L. G. in Anais 64º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2020, Vol. 1, 561-570.
- [16] SOARES, L. G. in Anais 64º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2020, Vol. 1, 571-581.