

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS FOTOCRÓMICAS
PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS INTELIGENTES**

Copyright © 2013 – Todos os direitos reservados. Alexandra Maria Ferreira Gonçalves. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada.

À Professora Doutora Elvira Fortunato, orientadora deste trabalho e Directora do CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais, local onde realizei todo o trabalho. Agradeço a motivação e apoio, quer a nível pessoal quer a nível académico. Agradeço-lhe por toda a orientação, ajuda, sugestões, críticas, assim como a liberdade de acção, carinho e amizade demonstrados.

À Professora Doutora Ana Luísa, co-orientadora deste trabalho, sempre disponível para me ajudar. Agradeço as suas recomendações e a cordialidade com que sempre me recebeu.

À Professora Doutora Isabel Ferreira, pela partilha de conhecimentos, pelas sugestões, apoio e amizade.

À Engenheira Sónia Pereira, pela sua amizade de longa data e boa disposição com que realizámos alguns trabalhos em comum.

À Mestre Ana Cláudia Pimentel, pela amizade verdadeira, pelas sugestões e interesse demonstrados.

Aos Doutores Pedro Barquinha e Luís Pereira, colegas e amigos, pelas medidas de Microscopia Electrónica de Varrimento, pelas sugestões e amizade.

Ao Doutor Tito Busani, pela simpatia, partilha de conhecimentos e pelas medidas de Microscopia de Força Atómica.

Ao Doutor Elangovan Elamurugu, pela amizade, sugestões e pelas medidas de Difracção de Raios-X.

Ao Professor Doutor Pablo Gonzalez pelas medidas de Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica e discussão de resultados.

Às minhas colegas e amigas Dr.^a Joana Vaz Pinto e Lic. Rita Branquinho por todo o carinho, amizade e ajuda na discussão de resultados.

Ao meu colega Mestre Ricardo Costa, pela partilha de conhecimentos e sugestões.

Aos meus colegas Lic. Lídia Santos, Eng. Pawel Wojcik e Ana Sofia pelas sugestões e partilha de conhecimentos.

Entre tantas pessoas, peço desculpa aos que não mencionei.

Finalmente, gostaria de deixar dois agradecimentos muito especiais, aos meus pais, António e Fernanda, por todo o apoio, motivação e esforço em proporcionarem-me uma educação privilegiada e aos meus filhos, Bruno e Tiago por todo o amor e carinho ... por fazerem parte da minha vida.

A todos, o meu muito OBRIGADO(A)

RESUMO

As embalagens tradicionais contribuíram muito para o desenvolvimento dos sistemas de distribuição de alimentos. Contudo, a sociedade de consumo tornou-se mais complexa e exigente: sistemas inovadores de embalagem com mais funções são constantemente procurados como resposta à exigência de produtos minimamente processados, sem conservantes, aos requisitos regulamentares crescentes, aos mercados globais e às crescentes preocupações com a segurança alimentar. Desta forma, os sistemas de embalagem inovadores são cada vez mais uma forte aposta a nível da investigação e indústrias.

A exposição à radiação UV solar ou artificial de alguns produtos alimentares/farmacêuticos tem como consequência a degradação por foto-oxidação. A foto-oxidação dos produtos alimentares poderá ser a causa de odores e sabores estranhos, perda de cor do produto, inactivação de vitaminas, polimerização e rancidez, originando produtos de baixa qualidade nutricional, inaceitáveis organolepticamente e impróprios para consumo.

Neste trabalho, tentámos desenvolver uma tinta fotocromica, por forma a poder ser aplicada em algumas embalagens, advertindo o consumidor para a má utilização ou manipulação de certos produtos e assegurando de certa forma, também aos produtores/fornecedores do produto a segurança no consumo.

As tintas foram produzidas recorrendo à técnica de sol-gel, sendo posteriormente estudadas. Realizámos e caracterizámos diferentes composições de tintas com o objectivo de futuramente poderem ser impressas pela técnica de ink-jet.

ABSTRACT

Traditional packages have contributed greatly for the development of food distribution systems. However, society has become more complex and demanding: innovative and more functional packaging systems are constantly needed as a consequence of the demands for low processed food without preservers, growing regulation requisites, global markets and enhanced food safety concerns. Due to this, innovative package systems are a strong bet at both research and industrial levels.

The exposure of some food and pharmaceutical products to solar UV radiation consequently leads to their photo-oxidation. Photo-oxidation can be the cause for unusual odor and taste, loss of color, vitamin degradation or polymerization, yielding products with low nutritional quality that are unacceptable and unfit for consumption.

In this work we developed a photochromic ink to be applied in some packages in order to alert the consumer against incorrect product usage or manipulation and, in a way, to assure the product consumption security to the manufacturers and suppliers.

The inks were produced by the sol-gel technique, being subsequently studied. Different ink mixtures were produced and characterized aiming to use them for printing by ink-jet technique.

SIMBOLOGIA E ACRÓNIMOS

a*	Coordenada de cor no sistema CIELab
a.C.	Antes de Cristo
AFM	Atomic Force Microscopy – Microscopia de Força Atómica
AP	Active Package
b*	Coordenada de cor no sistema CIELab
C*	Cromaticidade/Saturação de cor
CEMOP	<u>C</u> entro de <u>E</u> xcelência de <u>M</u> icroelectrónica e <u>O</u> ptoelectrónica de <u>P</u> rocessos (Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da universidade Nova de Lisboa)
CENIMAT	<u>C</u> entro de <u>I</u> nvestigação de <u>M</u> ateriais (Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa)
CIE	<u>C</u> omission <u>I</u> nternational d’ <u>E</u> clairage
EDS	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>S</u> pectroscopy
e ⁻	Electrão
Eg	<u>E</u> nergy <u>g</u> ap - Hiato de energia
EPR	<u>E</u> lectron <u>P</u> aramagnetic <u>R</u> esonance
g	Factor de separação espectroscópica
G	Gauss
h ⁺	Buraco
h ^o	Ângulo de tonalidades
H*	Tonalidade métrica
H _o	Energia do dipolo magnético
hv	Energia absorvida
IP	<u>I</u> ntelligent <u>P</u> ackage
K	Kelvin

L*	Coordenada de cor no sistema CIELab
PTA	Ácido peroxopolitungsténico
RFID	<u>R</u> adio <u>F</u> requency <u>I</u> dentification – Identificação por rádio frequência
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy – Microscopia Electrónica de Varrimento
SP	<u>S</u> mart <u>P</u> ackage
UV	Ultra Violeta
XRD	<u>X</u> - <u>r</u> ay <u>d</u> iffraction – Difraccão por raios-X

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
SIMBOLOGIA E ACRÓNIMOS	V
PREFÁCIO	1
1 INTRODUÇÃO	3
1.1 EMBALAGENS DE PRODUTOS ALIMENTARES	4
1.1.1 EMBALAGENS INTELIGENTES NA INDÚSTRIA ALIMENTAR	6
1.2 MATERIAIS CROMOGÉNICOS	8
1.2.1 BREVE HISTÓRIA DO FOTOCROMISMO	8
1.2.2 MATERIAIS FOTOCRÓMICOS	9
1.2.3 FOTOCROMISMO NOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO, MOLIBDÊNIO E TITÂNIO	11
REFERÊNCIAS	14
2 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS FOTOCRÓMICAS	19
2.1 DESENVOLVIMENTO DAS SOLUÇÕES FOTOCRÓMICAS	20
2.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
2.2.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	23
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	28
2.2.2.1 Microscopia electrónica de varrimento – SEM	28
2.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	29
2.2.3.1 Difracção de raios-X	29
2.2.3.2 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica	31
REFERÊNCIAS	34
3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	35
3.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	36
3.1.1 INFLUÊNCIA DE DOPANTES	36
3.1.2 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁCIDO OXÁLICO	40
3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	44
3.2.1 INFLUÊNCIA DE DOPANTES	44
3.2.2 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁCIDO OXÁLICO	48
3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	51
3.3.1 INFLUÊNCIA DE DOPANTES	51
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	56
REFERÊNCIAS	59
4 CONCLUSÕES	61
ANEXOS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Exemplos de etiquetas inteligentes	5
Figura 1.2	<i>Alexandre o Grande</i> (356 a.C. – 323 a.C)	7
Figura 1.3	Dr. Yehuda Hirshberg (1902-1960)	8
Figura 1.4	(a) T-shirt fotocromática; (b) Cartão com tinta fotocromática; (c) Pulseira em silicone que altera a cor na hora de mais calor; (d e e) Adesivo de segurança, utilizado em diversas aplicações (documentação, máquinas, etc); (f) Sensor Solar	9
Figura 1.5	Tabela periódica	10
Figura 1.6	Espectro de absorvância típico para um filme de óxido de tungsténio nanocristalino, antes e após irradiação de luz UV	11
Figura 2.1	Sistema SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC, utilizado nas medições de reflectância e colorimetria das amostras, existente na câmara escura do CEMOP.	21
Figura 2.2	Diagrama de cor no espaço L^*, a^*, b^*	22
Figura 2.3	(a) Plano de tonalidades em função de h^*_{ab} ; (b) Esquema de saturação para CIELAB	23
Figura 2.4	(a) Exemplo da variação de ΔE^* em função do tempo de exposição; (b) Variação da cor em função do tempo de exposição	24
Figura 2.5	Imagem do software <i>Color Metric Converter</i> , utilizado na determinação das cores obtidas	24
Figura 2.6	Reflectância de uma amostra de papel com solução, obtida pelo espectrofotómetro de duplo feixe Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 PC, existente na câmara escura do CEMOP	25
Figura 2.7	Lâmpada de luz UV da NOVASCAN, existente no laboratório de biossensores do CENIMAT	25
Figura 2.8	Microscópio electrónico de varrimento de feito de campo, ZEISS Auriga SEM FIB, existente no laboratório de nanofabricação do CENIMAT	26
Figura 2.9	Microscopia electrónica de varrimento de um substrato de papel com solução impregnada	27
Figura 2.10	Difractómetro X'Pert Pro, existente no CENIMAT	27
Figura 2.11	Difractograma de raios-X, de uma amostra de pó utilizado na preparação das soluções, obtido com o difractómetro X'Pert Pro existente no CENIMAT, com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$) numa gama angular 2θ compreendida entre 5 e 70° .	28
Figura 2.12	Spin Electrónico	29
Figura 2.13	Exemplo de material paramagnético; (a) na ausência de um campo magnético; (b) na presença de um campo magnético	29
Figura 2.14	Espectrofotómetro Bruker EMX de banda X existente no laboratório do Centro de Química Fina e Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa	31
Figura 2.15	Espectro de EPR para uma amostra de solução 1 irradiada com luz UV	31
Figura 3.1	(a) Quadro da variação da cor do papel 1 em função do tempo de exposição; (b) Gráfico da variação de ΔE^* do papel 1 em função do tempo de exposição	34
Figura 3.2	Reflectância em função do comprimento de onda de amostras de papel 1 impregnado com; (a) solução 1.1; (b) solução 2.1; (c) solução 3.1; (d) solução 4.1	35
Figura 3.3	(a) Quadro da variação da cor do papel 2 em função do tempo de exposição; (b) Gráfico da variação de ΔE^* do papel 2 em função do tempo de exposição	36
Figura 3.4	Reflectância em função do comprimento de onda de amostras de papel 2 impregnado com; (a) solução 1.1; (b) solução 2.1; (c) solução 3.1; (d) solução 4.1	37
Figura 3.5	Quadro da variação da cor do papel 1 impregnado com as diferentes soluções e respectivo gráfico da variação de ΔE^* (a) Solução 1; (b) Solução 2; (c) Solução 3; (d) Solução 4	39
Figura 3.6	Quadro da variação da cor do papel 2 impregnado com as diferentes soluções e respectivo gráfico da variação de ΔE^* (a) Solução 1; (b) Solução 2; (c) Solução 3; (d) Solução 4	41

Figura 3.7	Microscopia electrónica de varrimento dos pós utilizados na preparação das soluções. A ampliação é de 10 000x.	42
Figura 3.8	Mapeamento por EDS da superfície do pó utilizado na preparação das soluções 4.	43
Figura 3.9	Microscopia electrónica de varrimento do papel 1 (espessura 180 μm) com as diferentes soluções impregnadas	44
Figura 3.10	Microscopia electrónica de varrimento do papel 2 (espessura 160 μm) com as diferentes soluções impregnadas	45
Figura 3.11	Microscopia electrónica de varrimento do papel 1 (espessura 180 μm) com as diferentes soluções impregnadas com e sem ácido. A ampliação é de 10 000x	47
Figura 3.12	Microscopia electrónica de varrimento do papel 2 (espessura 160 μm) com as diferentes soluções impregnadas com e sem ácido. A ampliação é de 10000x	48
Figura 3.13	Difracção de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 1	49
Figura 3.14	Difracção de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 2	50
Figura 3.15	Difracção de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 3	51
Figura 3.16	Difracção de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 4	53
Figura 3.17	Espectros de EPR para as diferentes soluções preparadas sem ácido oxálico e sem qualquer exposição à radiação ultravioleta	55
Figura 3.18	Espectros de EPR para as diferentes soluções preparadas sem ácido oxálico, expostas à radiação ultravioleta durante 30 minutos	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Principais aplicações dos diferentes tipos de embalagem	4
Tabela 1.2	Classificação dos materiais cromogénicos e modo de activação	7
Tabela 2.1	Misturas utilizadas na preparação das soluções 1	19
Tabela 2.2	Misturas utilizadas na preparação das soluções 2	19
Tabela 2.3	Misturas utilizadas na preparação das soluções 3	20
Tabela 2.4	Misturas utilizadas na preparação das soluções 4	20
Tabela 3.1	Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 1	50
Tabela 3.2	Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 2	51
Tabela 3.3	Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 3	52
Tabela 3.4	Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 4	54

PREFÁCIO

Este trabalho foi desenvolvido na Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa, nos laboratórios do CENIMAT (Centro de Investigação de Materiais) e do CEMOP (Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos).

No âmbito do Mestrado em Tecnologia Alimentar, sob a orientação da Professora Doutora Elvira Fortunato e co-orientação da Professora Doutora Ana Luísa Fernando, desenvolvemos várias tintas fotocromicas constituídas por óxidos de tungsténio, molibdénio e titânio.

As tintas foram produzidas recorrendo à técnica de sol-gel, sendo posteriormente estudadas. Realizámos e caracterizámos diferentes composições de tintas com o objectivo de futuramente serem impressas por ink-jet e utilizadas em etiquetas inteligentes na indústria alimentar/farmacêutica.

Esta tese divide-se em 4 capítulos. No primeiro capítulo apresentamos uma breve introdução às embalagens em geral e embalagens inteligentes na indústria alimentar/farmacêutica assim como aos óxidos cromogénicos utilizados no desenvolvimento das tintas fotocromicas.

No segundo capítulo fazemos referência ao desenvolvimento e caracterização das tintas, descrevendo o método experimental utilizado e as diferentes técnicas de caracterização utilizadas.

No terceiro capítulo, apresentamos a caracterização e discussão dos resultados obtidos com as diferentes tintas depositadas em substratos de papel.

No quarto e último capítulo apresentamos as conclusões deste trabalho.

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Ao longo deste capítulo apresentamos uma breve introdução sobre as embalagens de produtos alimentares mostrando a importância das embalagens inteligentes em particular e fazemos um resumo de alguns fundamentos teóricos sobre os materiais fotocromáticos, com maior destaque para os óxidos de tungstênio, molibdênio e titânio.

1.1 EMBALAGENS DE PRODUTOS ALIMENTARES

Há mais de 10 mil anos, o homem já se preocupava com a embalagem de produtos alimentares. Na época, as matérias-primas utilizadas, resumiam-se a cascas de coco, troncos e folhas de árvores, crânios de animais e conchas do mar. Mais tarde, tigelas de madeira, cestas de fibras naturais, bolsas de peles de animais, potes de barro, entre outros ancestrais dos modernos invólucros e vasilhames, fizeram parte de uma segunda geração de formas e técnicas de embalagem [1,2,3].

A primeira matéria-prima utilizada em maior escala para a produção de embalagens foi o vidro. Este material foi descoberto ao que se sabe por acaso, quando os Fenícios desembarcaram na Síria, no ano 5 mil a.C. Observaram que o efeito do calor do fogo sobre a soda cáustica e a areia formava uma placa dura, transparente e brilhante. Mas foram os egípcios que, por volta de 1500 a.C. industrializaram a produção deste material [2].

A utilização de metais como o cobre, ferro e estanho, surgiu na mesma época que a cerâmica de barro, mas foi somente nos tempos modernos que começaram a ter um papel importante na produção de embalagens [1].

No início do século XIX, a Marinha Inglesa utilizava latas de estanho, aparecendo os primeiros alimentos enlatados nas lojas inglesas por volta de 1830. As latas de estanho e aço difundiram-se durante a 2ª Guerra Mundial, mas o aumento do preço da folha de flandres, impôs aos produtores de latas a busca de uma matéria-prima substituta, o alumínio. Em 1959, a Adolph Coors Company, começou a vender cervejas em latas de alumínio. Após a 2ª Guerra Mundial, a vida urbana conheceu novos elementos como por exemplo o plástico, surgindo inúmeras inovações na produção de embalagens [4].

A partir dos anos 60, a produção de embalagens plásticas sofre um aumento exponencial. Dos anos 70 até à actualidade, a indústria de embalagens tem acompanhado as tendências mundiais produzindo embalagens com características

especiais como a possibilidade de uso em fornos microondas, tampas removíveis manualmente, sistemas de abertura fácil, protecção contra luz e evidência de violação [1,2].

Assim, as embalagens tradicionais contribuíram muito para o desenvolvimento dos sistemas de distribuição de alimentos. Contudo, a sociedade de consumo tornou-se mais complexa e exigente: sistemas inovadores de embalagem com mais funções são constantemente procurados como resposta às exigências de produtos minimamente processados, sem conservantes, aos requisitos regulamentares crescentes, aos mercados globais e às crescentes preocupações com a segurança alimentar. Desta forma, as embalagens activas e inteligentes têm assumido um papel cada vez mais importante na indústria alimentar, criando-se uma grande expectativa em torno de sistemas de embalagem inovadores [5].

Na literatura encontramos algumas divergências nas definições para os diferentes tipos de embalagem (embalagem engenhosa – *Smart package* SP, embalagem activa – *Active package* AP e embalagem inteligente – *Intelligent package* IP) [6].

A ambiguidade das diferentes definições existentes poderá ocasionar dificuldades de interpretação pelo que iremos considerar como mais apropriada a definição descrita por L.Yan. A embalagem IP define-se como sistema de embalagem capaz de levar a cabo funções inteligentes de modo a facilitar a visualização, aumentar a segurança, melhorar a qualidade, fornecer informação e advertir para possíveis problemas associados à qualidade e segurança alimentar do produto. A embalagem AP possui a função de actuar no aumento da protecção do alimento e a embalagem SP reúne as características das duas anteriormente descritas [7].

A tabela seguinte apresenta as principais aplicações dos diferentes tipos de embalagem.

TABELA 1.1 Principais aplicações dos diferentes tipos de embalagem [8].

■ Embalagem Activa AP	■ Embalagem inteligente IP	■ Embalagem Engenhosa SP
■ Antimicrobiano	■ Indicador de crescimento microbiológico	■ Antimicrobiano com monitorização integrada
■ Absorvente de oxigénio	■ Indicador de tempo-temperatura	■ Absorvente de oxigénio com monitorização integrada
■ Absorvente de etileno	■ Indicador de atributos nutricionais	■ Absorvedor de etileno com
	■ Indicador da concentração de gases em embalagens de atmosfera modificada	

- **Indicador de ocorrência de impacto**
- **Indicador de rádio frequência - RFID**
- **monitorização integrada**
- **Barreira e monitorização integrada**
- **Auto refrigerante/aquecedor com monitorização integrada**

1.1.1 EMBALAGENS INTELIGENTES NA INDÚSTRIA ALIMENTAR

Quando se pensa em embalagens ou etiquetas inteligentes, o foco direcciona-se de imediato para etiquetas RFID, mas existem etiquetas não electrónicas muito mais simples e que fornecem informações importantes sobre as condições a que os produtos foram sujeitos.

Alguns conceitos para embalagens inteligentes já se encontram disponíveis comercialmente e a sua utilização tem vindo a aumentar gradualmente. Novos conceitos estão patenteados e espera-se em breve a sua comercialização.

Na figura seguinte apresentam-se diversos tipos de etiquetas inteligentes existentes actualmente no mercado.

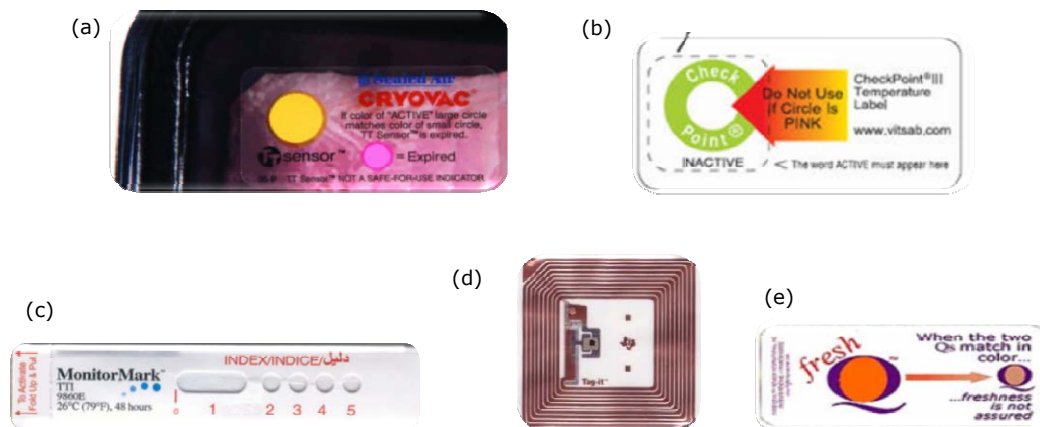


Figura 1.1 Exemplos de etiquetas inteligentes (a) Sensor de tempo temperatura da CRYOVAC [9]; (b) Indicador de tempo temperatura checkpoint da VITSAB [10]; (c) Indicador de tempo temperatura da 3M [11] (d) RFID [12]; (e) Medidor de frescura [13].

A grande maioria das embalagens/etiquetas inteligentes integra o uso de sensores ou indicadores, sendo que a utilização deste tipo de dispositivos está normalmente associada também a técnicas como embalagem a vácuo e atmosfera modificada. Um sensor é definido como um dispositivo usado para detectar, localizar ou quantificar energia ou matéria, fornecendo um sinal para a detecção ou medida de uma propriedades física ou química à qual o dispositivo responde [14]. Relativamente ao indicador, este poderá ser definido como algo (substância/componente) que indica, a presença ou ausência de uma substância ou reacção entre diferentes substâncias, através de uma alteração visível como por exemplo a cor [15].

A exposição à radiação UV solar ou artificial de alguns produtos alimentares/farmacêuticos tem como consequência a degradação por foto-oxidação. A foto-oxidação dos produtos alimentares poderá ser a causa de odores e sabores estranhos, perda de cor do produto, inactivação de vitaminas, polimerização e rancidez, originando produtos de baixa qualidade nutricional, inaceitáveis organolepticamente e impróprios para consumo. Como exemplo, na indústria alimentar, podemos referir qualquer alimento cuja composição possui óleos/gorduras, bebidas, suplementos alimentares (vitaminas), entre outros [16].

É por esta razão, que tentámos desenvolver uma tinta fotocromica, por forma a poder ser aplicada em algumas embalagens, advertindo o consumidor para a má utilização ou manipulação de certos produtos e assegurando de certa forma também aos produtores/fornecedores do produto a segurança no consumo.

1.2 MATERIAIS CROMOGÉNICOS

Entenda-se por material cromogénico, aquele que através de uma estimulação, possui capacidade de alterar as suas propriedades ópticas [35]. Assim, existem vários tipos de cromogenismo tendo em conta o modo como são activados. Na tabela seguinte apresentamos alguns materiais cromogénicos mais conhecidos.

TABELA 1.2 Classificação dos materiais cromogénicos e modo de activação.

CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL CROMOGÉNICO	TIPO DE ESTIMULAÇÃO
FOTOCRÓMICO ^[35]	RADIAÇÃO ELECTROMAGNÉTICA
TERMOCRÓMICO ^[36]	TEMPERATURA
ELECTOCRÓMICO ^[37]	DIFERENÇA DE POTENCIAL
HALOCRÓMICO ^[35]	ALTERAÇÃO DE PH
SOLVATOCRÓMICO ^[38]	POLARIDADE DO SOLVENTE
PIEZOCRÓMICO ^[39]	PRESSÃO MECÂNICA

1.2.1 BREVE HISTÓRIA DO FOTOCROMISMO

A história do fotocromismo data da era de *Alexandre o Grande*. A sua tática favorita para capturar o inimigo era levá-los para um vale e atacá-los de ambos os lados em simultâneo. Na altura era difícil arranjar um sinal que desse ordem ao mesmo tempo em ambos os lados...eles tentaram sinais de fumo, espelhos, gritos mas acabavam por se denunciar com esses sinais. *Alexandre o Grande* conversou com o seu alquimista e ordenou-lhe que trabalhasse nesse sinal.



Figura 1.2 *Alexandre o Grande* (356 a.C. – 323 a.C.).
O mais célebre conquistador do mundo antigo [17].

Uns dias mais tarde, o alquimista apresentou a *Alexandre o Grande* duas tiras de tecido embebidas num misterioso líquido [18].

Pedi que as colocasse na farda dos seus generais, e com o decorrer do dia, as tiras de tecido mudariam a sua cor para vermelho vivo ao mesmo tempo. Este seria o sinal de ataque! Foi tão eficaz que ainda hoje os soldados falam na *Alexander's Rag Time Band* [18,19].

Mais recentemente, Fritzsche reportou em 1867 a alteração de cor de uma solução de tetraceno na presença de luz e cuja cor regenerava quando colocada no escuro [21]. Mais tarde, Meer, descobriu que o sal de potássio de dinitroetano no estado sólido variava entre amarelo, no escuro, e vermelho com a luz do dia [22]. Um outro exemplo encontrado na literatura, foi publicado por Phipson, quando reparou que um sinal pintado numa porta, ora era preto durante o dia, ou completamente branco quando escurecia [23]. Em 1899, Markwald estudou um material orgânico que apresentava alteração de cor. Na altura, designou o fenómeno por "fototropia" [24] mantendo-se esta denominação até 1950, data em que Yehuda Hirshberg e o Instituto de Ciência em Weizmann [25], em Israel, propuseram para este fenómeno a designação de fotocromismo descrevendo também as propriedades de memória fotoquímica.



Figura 1.3 Dr. Yehuda Hirshberg (1902 – 1960). Vencedor do prémio Weizmann em 1953 [20].

Desde então, os desenvolvimentos com materiais fotocromicos sofreram grande evolução, sendo cada vez mais um assunto atraente e motivante para a comunidade científica, apresentando potencialidades de aplicações fascinantes e diversificantes.

1.2.2 MATERIAIS FOTOCRÓMICOS

A palavra fotocromico deriva de duas palavras gregas (foto e crómico), que significam luz e cor. Define-se material fotocromico, aquele que altera reversivelmente as suas propriedades ópticas quando sujeito a radiação electromagnética (ultra violeta, visível ou infravermelho). A reversibilidade pode ocorrer retirando da exposição à radiação o material, com aquecimento no escuro, polarização electroquímica ou por oxidação química. Os materiais fotocromicos exibem um vasto leque de propriedades ópticas interessantes, o que faz com que

sejam bastante atractivos e promissores para aplicações várias: janelas inteligentes, conversores de energia solar, camuflagem, dispositivos armazenadores de informação, brinquedos, cosméticos, indústria textil, joalharia entre outros [35].

A figura 1.4 apresenta alguns exemplos da aplicação de materiais fotocromicos existentes no mercado.



Figura 1.4 (a) T-shirt fotocromica [26]; (b) Cartão com tinta fotocromica [27]; (c) Pulseira em silicone que altera a cor na hora de mais calor [28]; (d e e) Adesivo de segurança [29,30], utilizado em diversas aplicações (documentação, máquinas, etc); (f) Sensor Solar [31].

O fotocromismo é observado quer em materiais orgânicos quer inorgânicos. O fotocromismo em materiais inorgânicos pode ser provocado por vários factores: defeitos localizados, impurezas e deslocações e formando pares electrão-buraco no processo de excitação [35,40].

Nos materias inorgânicos podemos observar o fenómeno de fotocromismo em óxidos de metais de transição, conhecidos também por apresentarem propriedades electrocromicas. São exemplo o MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , etc, que apresentam alterações nas suas propriedades ópticas quando irradiados quer pela luz solar quer por luz ultravioleta [33,34,40].

21 Sc Escândio 44.955910	22 Ti Titânio 47.867	23 V Vanádio 50.9415	24 Cr Cromo 51.9961	25 Mn Manganês 54.938049	26 Fe Ferro 55.8457	27 Co Cobalto 58.933200	28 Ni Níquel 58.6934	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinco 65.409
39 Y Ítrio 88.90585	40 Zr Zircônio 91.224	41 Nb Níbio 92.90638	42 Mo Molibdênio 95.94	43 Tc Tecnécio (98)	44 Ru Rutênio 101.07	45 Rh Ródio 102.90550	46 Pd Paládio 106.42	47 Ag Prata 107.8682	48 Cd Cádmio 112.411
57 to 71	72 Hf Háfnio 178.49	73 Ta Tântalo 180.9479	74 W Tungstênio 183.84	75 Re Rênio 186.207	76 Os Ósmio 190.23	77 Ir Íridio 192.217	78 Pt Platina 195.078	79 Au Ouro 196.96655	80 Hg Mercúrio 200.59
89 to 103	104 Rf Ruterfórdio (261)	105 Db Dúbnio (262)	106 Sg Seabórgio (266)	107 Bh Bóhrio (264)	108 Hs Hásio (269)	109 Mt Meitnério (288)	110 Ds Darmstádio (271)	111 Rg Roentgênio (272)	112 Uub Ununbium (285)

Figura 1.5 Tabela periódica, realçando o conjunto de metais de transição [32].

Para o desenvolvimento deste estudo, foram seleccionados os óxidos de tungstênio, molibdênio e titânio como materiais activos no processo de fotocromismo. Como tal, faremos seguidamente uma breve introdução a estes óxidos assim como ao fenómeno de fotocromismo.

1.2.3 FOTOCROMISMO NOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO, MOLIBDÊNIO E TITÂNIO

Os óxidos de tungstênio, molibdênio e titânio, apresentam vários tipos de cromogenismo, entre eles, termocromismo, fotocromismo e electrocromismo sendo que em alguns casos em particular, os processos de coloração são irreversíveis. De todos os materiais cromogénicos, o óxido de tungstênio, foi até à data o mais estudado, muito embora com bastante mais ênfase nos fenómenos de electrocromismo. A química e física destes materiais opticamente activos, são similares, pelo que o óxido de tungstênio apresenta-se como modelo para elucidação desta classe de materiais [33]. Estes óxidos poderão ser depositados por diversas técnicas de deposição, nomeadamente, pulverização catódica reactiva [46], evaporação térmica resistiva [46], evaporação térmica assistida por canhão de electrões [47], deposição química de vapores [48], spray pirólise [45], sol-gel [43,44,46], entre outras. As diferentes técnicas utilizadas na sua produção, assim como os diferentes substratos passíveis de utilização, permitem obter o mesmo material com propriedades completamente distintas [33].

A figura seguinte apresenta um espectro de absorvância típico para um filme de óxido de tungstênio nanocristalino antes e após irradiação de luz UV. Neste caso, o

óxido de tungsténio foi preparado utilizando o método de química coloidal, utilizando o ácido oxálico para optimização do tamanho de partículas, da cristalinidade dos filmes e prevenir a agregação de partículas coloidais. O aumento da concentração de ácido oxálico permite melhorar a coloração no processo de fotocromismo do óxido de tungsténio, devido à redução da cristalinidade das partículas [42]. No nosso estudo, fizemos variar a quantidade de ácido oxálico na preparação das diferentes soluções, tendo como objectivo verificar se a presença e quantidade deste material influencia de alguma forma o fenómeno de fotocromismo nos substratos de papel.

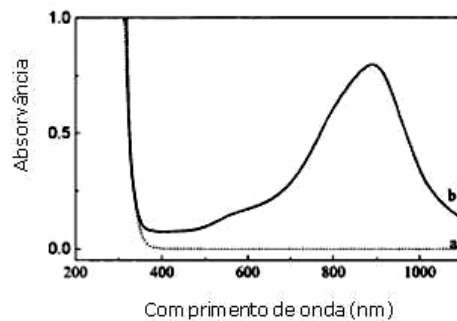


Figura 1.6 Espectro de absorvância típico para um filme de óxido de tungsténio nanocristalino, antes e após irradiação de luz UV [42].

A optimização das propriedades fotocromáticas do óxido de tungsténio pode incluir a combinação deste com outros óxidos metálicos [42]. Assim sendo, optámos neste trabalho por desenvolver soluções com óxidos de tungsténio, molibdénio e titânio, tentando com isso, alcançar um efeito sinérgico das diferentes misturas.

O óxido de titânio, apresenta-se como um excelente fotocatalizador (luz visível e ultravioleta), razão pela qual é usualmente introduzido quando existe o envolvimento de reacções provocadas pela luz [49]. Também ele, é conhecido pelas suas propriedades fotocromáticas possuindo uma cor azul no seu estado reduzido.

Tal como os óxidos de tungsténio e titânio, o óxido de molibdénio apresenta-se como um forte candidato em diversas aplicações de carácter cromogénico. Como contributo deste material, podemos esperar dispositivos de elevada memória óptica e aumento significativo da densidade óptica após a irradiação de luz ultravioleta [42].

O modelo de injeção dupla/extracção de iões foi desenvolvido por Faughnan em 1975 [41], para explicar o fenómeno de electrocromismo no óxido de tungsténio. No entanto, hoje em dia, este modelo foi aceite por muitos autores como adequado para explicar e elucidar também o fenómeno de fotocromismo em óxidos de metais de transição, mais especificamente no óxido de tungsténio e de molibdénio.

O material ao ser irradiado por uma fonte de luz ($h\nu \geq E_g$), gera pares electrão-buraco segundo a equação:



Sendo que, $M = W, Mo$.

Tendo em conta que o material possui moléculas de água (na sua superfície ou no interior), os protões necessários à coloração podem ser gerados através da reacção de adsorção da água com os buracos:



Os protões produzidos podem difundir-se na rede do óxido do metal de transição através do campo eléctrico produzido pelos electrões no filme, podendo os radicais de oxigénio ocuparem lacunas dentro da amostra ou difundirem-se para a atmosfera sob a forma molecular. A injeção dos electrões fotogerados na banda de condução do óxido do metal de transição induz a formação de ácido tungsténico bronze e o ácido molibdénico bronze, segundo as equações:

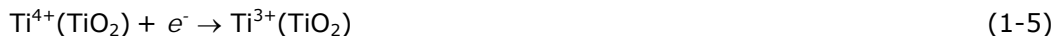


O material torna-se azul, sendo que o aparecimento de cor, correspondente à redução do metal de transição pode ser confirmado pela técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR).

Relativamente ao óxido de titânio, o modelo anterior é também aplicado, no entanto, tendo em conta que o titânio é tetravalente as equações são ligeiramente diferentes:



Após a fotoexcitação a orbital 3d do ião de titânio (IV) ganha um electrão, pelo que a reacção de redução acontece:



A cor obtida pela redução do óxido de titânio como referido anteriormente é o azul, sendo possível a detecção e confirmação da presença do ião Ti(III) nas medidas de EPR.

REFERÊNCIAS

- [1] C. M. O. F. Malheiro, "A Influência do Design da Embalagem na Melhoria da Competitividade em Empresas", Guimarães, 2008
- [2] M. J. Mariano, "Considerações Sobre a História da Embalagem de Alimentos: A Evolução de Uma Poderosa Ferramenta de Marketing", 1999
- [3] C. Negrão, E. Camargo, "*Design de Embalagem – Do Marketing à Produção*", Novatec, 2008
- [4] L. R. Mota, "*Controle de qualidade de embalagens flexíveis para biscoitos*", Brasil, Maio de 2004
- [5] M. F. F. Poças, T. F. Delgado, F. A. R. Oliveira, "*Smart Packaging Technologies for Fruits and Vegetables*", John Wiley & Sons Ltd., England, 2008
- [6] Edwin Moncada, "*Nanotecnología, aplicaciones en embalajes para alimentos y productos farmacéuticos*", Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica, vol.14 nº2 (2007) p. 114-120.
- [7] Yan K. L., Takhistov P. T., "*Intelligent packaging: concepts and applications*", Journal Food Science, vol. **70** nº1 (2005) p. 1-10.
- [8] P. Butler, "*Smart Packaging – Intelligent packaging for food, beverages, pharmaceuticals and household products*", Materials World, vol. 9 nº 3 (2001) p. 11-13
- [9] www.sealedair.com/products/food/fishsf/map.html
- [10] www.vitsab.com
- [11] www.coldchaintech.com/products/ascending_ti.php
- [12] www.sagedata.com/the_company/
- [13] www.fqsinternational.com/products.htm
- [14] Erica Kress-Rogers, "*Instrumentation and sensors for the food industry*", 2nd Edition, 2000
- [15] J. P. Kerry, M. N. O'Grady, Hogan S. A., "Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review", Meat Science, vol.**74** (2006), p.113-130

- [16] L. Coltro, "Embalagens transparentes: Com ou sem barreira à luz?", *Jornal de plásticos*, 2002
- [17] http://pt.wikipedia.org/wiki/Alexandre,_o_Grande
- [18] <http://blogcritics.org/culture/article/q-who-was-alexander-the-greats/>
- [19] G. P. Smith, "*Chameleon in the sun: photochromic glass*", *IEEE Spectrum*, 1966
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/Photochromism>
- [21] M. Fritsche, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 69 (1867), p.1035
- [22] E. Ter Meer, *Ann. Chem.*, vol. 181 (1876), p. 1
- [23] T. L. Phipson, *Chem. News*, vol. 43 (1881), p. 282
- [24] W. Markwald, *Z. Phys. Chem.*, vol. 30 (1899), p. 140
- [25] Y. Hirshberg, *Comptes Rendus de l'Académie des Science*, vol. 231 (1950), p. 903
- [26] <http://www.designinsite.dk/htmsider/kb1507.htm>
- [27] www.hangtagdesign.com/cpfl/2361.html
- [28] <http://fashioningtechnology.ning.com/profiles/blog/list?month=03&year=2009>
- [29] www.goindustrial.co.nz/t/Adhesives
- [30] www.tampertech.com/GenuineProducts.htm
- [31] <http://prietoandre.wordpress.com/page/2/>
- [32] <http://e-teacher.blogs.sapo.pt/9259.html?page=4>
- [33] K. Bange, "*Coloration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings*", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 58 (1999), p. 1-131
- [34] S. Songara, M.K. Patra, M. Monoth, L. Saini, V. Gupta, G.S. Gowd, S.R. Vadera, N. Kumar, "*Syntesis and studies on photochromic properties of vanadium*

doped TiO₂ nanoparticles", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 209 (2010) p.68-73

[35] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *"Photochromism-Molecules and Systems"*, Elsevier, 2003

[36] G. H. Brown, W. G. Shaw, Rev. Pure Appl. Chem., vol.11 (1961), p. 2

[37] G. H. Brown, "Wright Air Development Center", Techn. Report, vol. 59 (1959)

[38] C. V. Georghiu, B. Arrventien, Bull. Soc. Chim., vol. 47 (1930), p. 105

[39] J. G. Calvert, H. J. Rechen, J. Amer. Chem. Society, vol. 74 (1952), p. 2101

[40] R. E. Hummel, K. H. Guenther, Handbook of Optical Properties – Thin films for optical coatings, CRC Press LLC, volume I, 1995

[41] S. S. Kanu, R. Binions, *"Thin film for solar control applications"*, Proceedings of the Royal Society A, vol. 466 (2009), p. 19-44

[42] T. He, J. Yao, *"Photochromic materials based on tungsten oxide"*, Journal of Materials Chemistry, vol.17 (2007), p. 4547-4557

[43] L. Lopez, W.A. Daoud, D. Dutta, *"Preparation of large scale photocatalytic TiO₂ films by the sol-gel process"*, Surface and Coatings Technology Vol. 205 n°2 (2010), p. 251-257

[44] Wei Luo, Xiang Kai Fu, Li Hua Ma, *"The research on the high quality TiO₂, MoO₃-doped WO₃ electrochromic film"*, Chinese Chemical Letters Vol. 18 n° 7 (2007), p. 883-886

[45] P. R. Patil, P. S. Patil, *"Preparation of mixed oxide MoO₃-WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterization"*, Thin Solid Films Volume 382 n° 1-2, (2001), p. 13-22

[46] C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *" Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques"*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 64 n° 1-3, (2000), p. 182-188

[47] T.J. Driscoll, L.D. McCormick, W.C. Lederer, "Altered layer formation and sputtering yields for 5 keV Ar^+ bombardment of MoO_3 and WO_3 ", Surface Science, Vol. 187 n° 2-3, (1987), p. 539-558

[48] T. Ivanova, K. Gesheva, F. Hamelmann, G. Popkirov, M. Abrashev, M. Ganchev, E. Tzvetkova, "Optical and electrochromic properties of CVD mixed MoO_3 - WO_3 thin films", Vacuum, Vol. 76 n° 2-3 (2004), p. 195-198

[49] Q. He, L. Yan, F. Wei, Z. YiMin, "Structure and photochromic properties of molybdenumphosphoric acid/ TiO_2 composite films", Science in China Series B: Chemistry, vol. 52 (2009), p. 169-173

2 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS FOTOCRÓMICAS

2. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS FOTOCRÔMICAS

As tintas fotocrômicas, foram produzidas pela técnica de sol-gel, fazendo variar a concentração de dopantes e de ácido oxálico, de modo a estudar os parâmetros mais indicados, para a aplicação desejada.

Após a produção das diferentes soluções, os filmes foram depositados por *drop-coating* em dois tipos de papel.

A caracterização óptica, foi realizada recorrendo a um espectrofotómetro de duplo feixe UV-VIS-NIR, com varrimento na região dos comprimentos de onda de 380 nm até 780 nm.

A morfologia superficial das amostras de papel impregnado, foi analisada recorrendo à microscopia electrónica de varrimento por efeito de campo.

As propriedades estruturais, foram determinadas através de medidas de difracção de raios-X, com uma radiação de Cu-K α e foram realizadas aos pós utilizados na preparação das diferentes tintas.

Os espectros de ressonância paramagnética electrónica foram realizados recorrendo a um espectrofotómetro Bruker EMX de banda X, equipado com um criostato de fluxo de hélio líquido da Oxford Instruments existente no laboratório do Centro de Química Fina e Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

2.1 DESENVOLVIMENTO DAS SOLUÇÕES FOTOCRÔMICAS

Como referido anteriormente, o estudo desenvolvido no âmbito deste trabalho, envolveu a produção de tintas fotocrômicas pela técnica de sol-gel.

A tinta com base em tungsténio foi obtida adicionando 1 grama de tungsténio metálico¹ a uma mistura de 60 ml de peróxido de hidrogénio² e 5 ml de ácido acético³. Após reacção exotérmica a solução foi arrefecida com gelo e mantida em agitação até ficar completamente translúcida. A solução preparada por esta via é denominada por ácido peroxopolitungsténico (PTA). Seguidamente fez-se evaporar o solvente mantendo a solução a 60°C. O pó obtido foi triturado num almofariz ficando pronto para a preparação das soluções finais.

¹ Tungsténio monocristalino em pó, W, com tamanho de partícula entre 0,6-1 μ m, 99,9% pureza, fornecido pela Sigma-Aldrich

² Peróxido de hidrogénio, H₂O₂ 30% (W/W), fornecida pela Sigma-Aldrich

³ Ácido acético, CH₃COOH, 100%, fornecido pela Merck

Daqui em diante as tintas preparadas com este pó serão designadas por soluções 1. Estas soluções foram preparadas efectuando as misturas apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Misturas utilizadas na preparação das soluções 1.

Solução	Mistura (g)	Ácido oxálico ⁴ (g)	Água (g)	Iso-propanol (g)
Solução 1.1	0,2	0	7	3
Solução 1.2	0,2	0,01	7	3
Solução 1.3	0,2	0,02	7	3
Solução 1.4	0,2	0,03	7	3
Solução 1.5	0,2	0,05	7	3

A tinta com base em tungsténio e titânio, foi obtida adicionando 1 grama de tungsténio metálico a uma mistura de 60 ml de peróxido de hidrogénio e 5 ml de ácido acético. Após reacção exotérmica adicionou-se 0,1 g de dióxido de titânio⁵. Seguidamente a solução foi arrefecida com gelo e mantida em agitação até ficar completamente translúcida. Posteriormente fez-se evaporar o solvente mantendo a solução a 60°C. O pó obtido foi triturado ficando pronto para a preparação das soluções finais.

As soluções preparadas com este pó serão designadas por soluções 2. Estas soluções foram preparadas efectuando as misturas apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Misturas utilizadas na preparação das soluções 2.

Solução	Mistura (g)	Ácido oxálico (g)	Água (g)	Iso-propanol (g)
Solução 2.1	0,2	0	7	3
Solução 2.2	0,2	0,01	7	3
Solução 2.3	0,2	0,02	7	3
Solução 2.4	0,2	0,03	7	3
Solução 2.5	0,2	0,05	7	3

A tinta com base em tungsténio e molibdénio, foi obtida adicionando 1 grama de tungsténio metálico e 0,8 g de molibdénio metálico⁶ a uma mistura de 60 ml de peróxido de hidrogénio e 5 ml de ácido acético. Após reacção exotérmica a solução foi arrefecida com gelo e mantida em agitação até ficar completamente translúcida.

⁴ Ácido oxálico di-hidratado, C₂H₂O₄.2H₂O, fornecido pela Merck

⁵ TiO₂ Aeroxide P25, CAS 13463-67-7, fornecido gentilmente pela Aerosil

⁶ Molibdénio em pó, Mo, com tamanho de partícula entre 0,6-1 µm, 99,9% pureza, fornecido pela Sigma-Aldrich

Seguidamente fez-se evaporar o solvente mantendo a solução a 60°C. O pó obtido foi triturado ficando pronto para a preparação das soluções finais.

Daqui em diante as soluções preparadas com este pó serão designadas por soluções 3. Estas soluções foram preparadas efectuando as misturas apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Misturas utilizadas na preparação das soluções 3.

Solução	Mistura (g)	Ácido oxálico (g)	Água (g)	Iso-propanol (g)
Solução 3.1	0,2	0	7	3
Solução 3.2	0,2	0,01	7	3
Solução 3.3	0,2	0,02	7	3
Solução 3.4	0,2	0,03	7	3
Solução 3.5	0,2	0,05	7	3

A solução com base em tungsténio, molibdénio e titânio foi obtida adicionando 1 grama de tungsténio metálico e 0,8 g de molibdénio metálico a uma mistura de 60 ml de peróxido de hidrogénio e 5 ml de ácido acético. Após reacção exotérmica adicionou-se 0,1 g de dióxido de titânio. Seguidamente a solução foi arrefecida com gelo e mantida em agitação até ficar completamente translúcida. Posteriormente fez-se evaporar o solvente mantendo a solução a 60°C. O pó obtido foi triturado ficando pronto para a preparação das soluções finais.

As soluções preparadas com este pó serão designadas por soluções 4. Estas soluções foram preparadas efectuando as misturas apresentadas na tabela 2.4.

Tabela 2.4 Misturas utilizadas na preparação das soluções 4.

Solução	Mistura (g)	Ácido oxálico (g)	Água (g)	Iso-propanol (g)
Solução 4.1	0,2	0	7	3
Solução 4.2	0,2	0,01	7	3
Solução 4.3	0,2	0,02	7	3
Solução 4.4	0,2	0,03	7	3
Solução 4.5	0,2	0,05	7	3

Posteriormente à preparação de todas as soluções, estas foram filtradas, utilizando um filtro de seringa com malha de tamanho 0,2 µm.

2.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As soluções foram depositadas por *drop-coating*, em dois tipos de papel: papel 1⁷ e papel 2⁸. Ambos papéis de filtro, utilizados frequentemente em laboratório para análises qualitativas. O papel 1 e o papel 2 possuem uma espessura de 180 µm e 160 µm respectivamente.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho foram seleccionadas com o objectivo de obter informação sobre as propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e composicionais dos amostras de papel com solução impregnada.

2.2.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Para a caracterização óptica dos substratos de papel com solução impregnada, utilizou-se um espectrofotómetro de duplo feixe Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 PC, que permite a medida da reflectância total das amostras assim como a análise colorimétrica, na região do visível. O software utilizado para estas medidas foi o *Color Analysis*. Como escala de leitura colorimétrica adoptou-se o sistema de coordenadas cromáticas do CIE (*Comission Internationale d'Eclairage*), L*, a*, b*, vulgarmente designado por Lab.



Figura 2.1 Sistema SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC, utilizado nas medições de reflectância e colorimetria das amostras, existente na câmara escura do CEMOP.

⁷ Papel de filtro, Whatman, ref. 1001 150

⁸ Papel de filtro, Macherey-Nagel, ref. 431 018

Um dos sistemas de medidas colorimétricas recomendado pela CIE desde 1976 e bastante utilizado é o CIELAB [11].

A definição de cor baseada nos valores representados através das coordenadas X, Y e Z, apresenta o inconveniente de não dispor de ferramentas adequadas de modo a possibilitar a diferenciação de duas cores, no entanto, é um sistema muito rigoroso. O sistema CIELAB permite converter estes valores num espaço uniforme de cor para as coordenadas L^* , a^* , b^* , como mostra a figura seguinte.

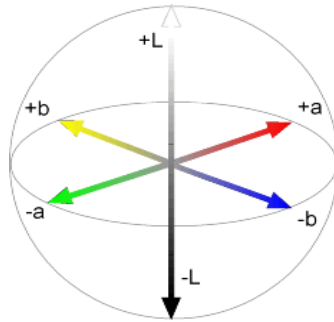


Figura 2.2 Diagrama de cor no espaço L^* , a^* , b^* [10].

Os valores dos estímulos segundo X, Y e Z são transformados em valores que são representados nos eixos igualmente ortogonais; L^* , eixo central, Z, de luminosidade, que poderá variar entre 0 e 100, representando o percurso do espaço de cor desde o preto ao branco; a^* o eixo que representa a variação entre o verde, correspondendo valores negativos, ao vermelho, correspondendo a valores positivos; por fim o eixo b^* , que representa a variação entre o azul, valores negativos e o amarelo, valores positivos. Os eixos a^* e b^* intersectam-se por ângulos rectos na origem (0,0), correspondentes ao ponto acromático.

A direcção perpendicular ao eixo preto-branco é uma indicação da tonalidade e a distância para este é indicação da intensidade de cor ou saturação.

Uma cor, em qualquer um dos planos $a^* b^*$, pode ser também descrita em termos de cromaticidade C^* (ou saturação de cor) que se traduz pela distância da sua coordenada (a, b) da origem acromática (0,0), e do seu ângulo de tonalidade, h° , o qual é medido em graus numa escala de 0° - 360° seguindo no sentido anti-horário a partir do eixo positivo de a^* , no vermelho 0° , passando pelo eixo positivo de b^* , no amarelo 90° , contornando e passando pelo verde 180° , pelo azul 270° e retornando ao vermelho 0° - 360° , como mostra a figura 2.3 (a).

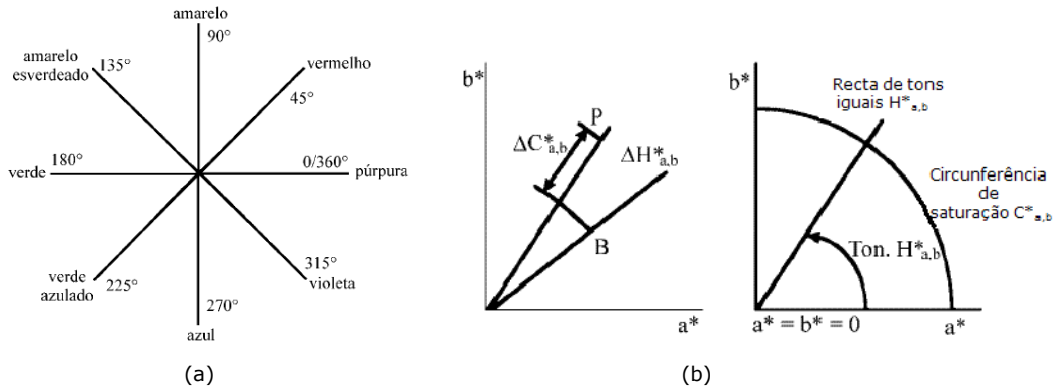


Figura 2.3 (a) Plano de tonalidades em função do h°_{ab} ; (b) Esquema de saturação para CIELAB [11].

A tonalidade é descrita em termos angulares sendo possível a sua conversão em medidas de distância (tonalidade métrica, H^*), como é possível verificar pela figura 2.3 (b). O eixo de tonalidade métrica H^* , segue com ângulos rectos até ao eixo de cromaticidade, passando pelo padrão seleccionado, permitindo que as diferenças de cor sejam expressas em três coordenadas rectilíneas. Estas quando comparadas com a amostra apresentam-se sob o diferencial cromático ΔL^* , ΔC^* e ΔH^* .

Valores positivos de ΔC^* indicam amostras mais cromáticas e, analogamente, valores de ΔC^* negativos, amostras menos cromáticas. O ΔC^* é determinado pela seguinte equação:

$$\Delta C^* = C^*_A - C^*_P, \quad (2-1)$$

em que A representa a amostra e P a referência, sendo que o valor de C^* é dado por:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}. \quad (2-2)$$

O deslocamento na tonalidade poderá ser calculado através da equação:

$$\Delta H^*_{ab} = [(\Delta E^*_{ab})^2 - (\Delta L^*_{ab})^2 - (\Delta C^*_{ab})^2]^{1/2} \quad (2-3)$$

A tolerância instrumental é estabelecida em função dos limites de tolerância da visão humana, que deve ser traduzida pelo parâmetro ΔE^* , diferença entre duas cores. Assim, ΔE^* é definido por:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2-4)$$

Onde

$$\Delta L^* = L^*_P - L^*_A \quad (2-5)$$

$$\Delta a^* = a^*_P - a^*_A \quad (2-6)$$

$$\Delta b^* = b^*_P - b^*_A \quad (2-7)$$

Valores positivos de ΔH^* indicam que a cor se desloca no sentido anti-horário das tonalidades, acompanhada do aumento das tonalidades, ocorrendo o inverso para valores de ΔH^* negativos [11].

Na figura 2.4, podemos visualizar um gráfico da variação de ΔE^* (figura 2.4 (a)) em função do tempo de exposição assim como a coloração obtida (figura 2.4 (b)).

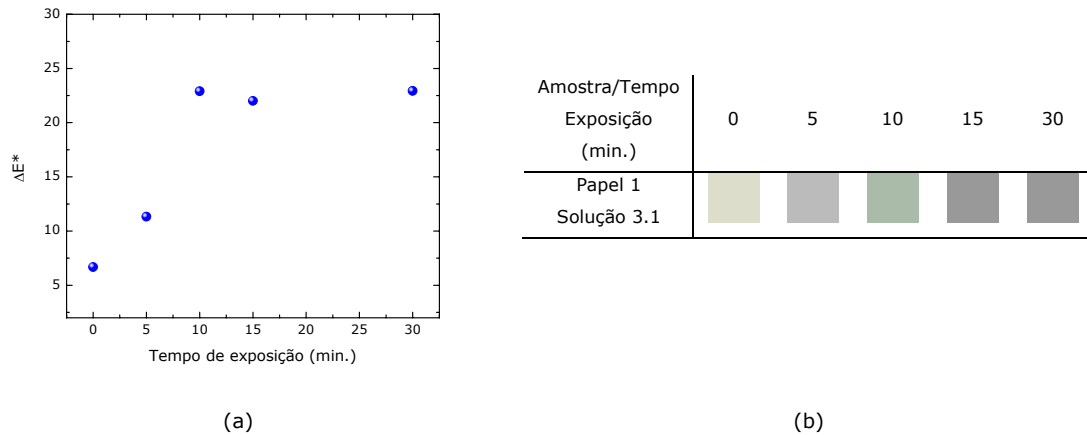


Figura 2.4 (a) Exemplo da variação de ΔE^* em função do tempo de exposição; (b) Variação da cor em função do tempo de exposição.

A coloração foi determinada introduzindo os valores de L^* , a^* , b^* adquiridos experimentalmente, no software *Color Metric Converter*.

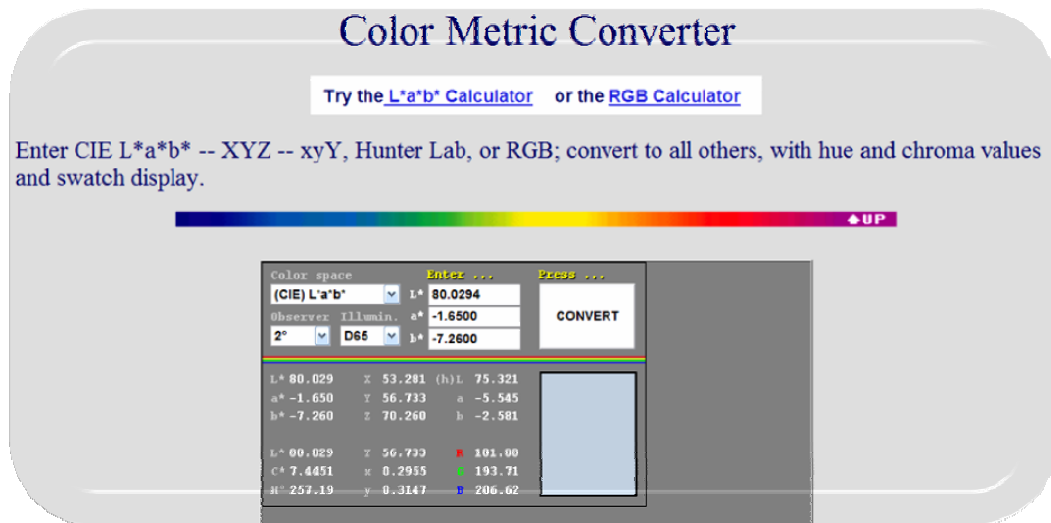


Figura 2.5 Imagem do software *Color Metric Converter*, utilizado na determinação das cores obtidas.

A figura seguinte apresenta um exemplo da variação da reflectância, de uma amostra de papel com solução, em função do comprimento de onda da radiação incidente obtida com o espectrofotómetro de duplo feixe Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 PC.

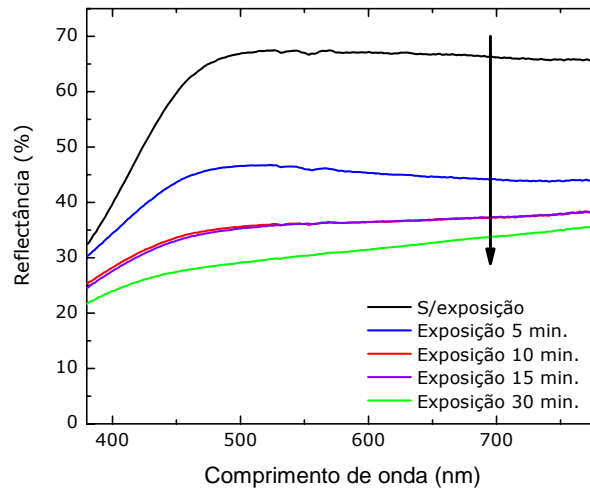


Figura 2.6 Reflectância de uma amostra de papel com solução, obtida pelo espectrofotómetro de duplo feixe Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 PC, existente na câmara escura do CEMOP.

Todas as amostras foram caracterizadas antes e após exposição à luz UV (5, 10, 15 e 30 minutos), recorrendo a um aparelho da NOVASCAN – *Digital UV Ozone System*, que emite luz UV com comprimentos de onda de 180 e 254 nm.



Figura 2.7 Lâmpada de luz UV da NOVASCAN, existente no laboratório de biossensores do CENIMAT.

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A microscopia electrónica de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) é utilizada na obtenção de imagens de elevada resolução da superfície da amostra. Devido ao modo como são obtidas, as imagens possuem uma aparência tridimensional, bastante útil na análise morfológica [1].

2.2.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO – SEM

As análises de microscopia electrónica de varrimento, apresentadas neste trabalho, foram realizadas no Centro de Investigação de Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, obtidas por meio de um microscópio electrónico de varrimento de emissão, ZEISS Auriga SEM FIB. Este SEM permite ampliar a superfície de uma amostra trabalhando com tensões de aceleração entre os 0,1 e os 30 kV, sendo possível ampliações desde 12x a 1000kx.

Na figura seguinte, apresenta-se a fotografia do microscópio electrónico de varrimento, existente no laboratório de nanofabricação do Centro de Investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.



Figura 2.8 Microscópio electrónico de varrimento de efeito de campo, ZEISS Auriga field emission SEM FIB, existente no laboratório de nanofabricação do CENIMAT.

Para a obtenção de uma imagem, com este tipo de microscópio, um feixe de electrões faz o varrimento da superfície da amostra, gerando electrões secundários, electrões retrodispersos e raios-X, que são posteriormente colectados por um detector. A imagem é obtida a partir dos iões secundários, dispersos pela superfície da amostra, formando-se uma imagem da mesma com elevada resolução.

Na figura seguinte, mostra-se um exemplo de uma imagem de um substrato de papel com solução impregnada, obtida por microscopia electrónica de varrimento.

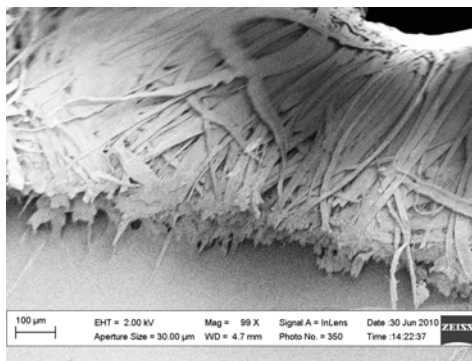


Figura 2.9 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varrimento de um substrato de papel com solução impregnada.

2.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Nesta secção será abordada a técnica de difracção de raios-X (XRD – *X-ray Diffraction*) utilizada na caracterização estrutural das amostras produzidas assim como a espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR – *Electron Paramagnetic Resonance*).

2.2.3.1 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

A difracção de raios-X (XRD – *X-ray diffraction*) é a técnica normalmente utilizada quando se pretende obter informação sobre a estrutura de um material, sendo possível identificar se este é amorfo ou se possui fases cristalinas [2].

Os difractogramas de raios-X foram realizados recorrendo a um difractómetro de raios-X X’Pert Pro, existente no Centro de Investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Este equipamento funciona com uma radiação monocromática do cobre (Cu- K α 0,15418 nm). A fotografia do equipamento utilizado é apresentado na figura seguinte.



Figura 2.10 Diffractómetro X’Pert Pro, existente no Centro de investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Quando um feixe electromagnético, com comprimento de onda bem definido, incide num material tem como consequência a oscilação das nuvens de electrões dos átomos irradiados. Este movimento faz com que sejam emitidas ondas electromagnéticas com a mesma frequência das incidentes, num fenómeno conhecido por difracção. Se os átomos estiverem organizados de maneira periódica, formando planos, e se o comprimento de onda da radiação se situar na gama dos espaçamentos inter-atómicos, como no caso da radiação X, podem ocorrer interferências construtivas e destrutivas. Quando a radiação incide segundo um determinado ângulo em relação à superfície da amostra (θ), as interferências construtivas acontecem para múltiplos (n_i) do comprimento de onda (λ), relacionados com o espaçamento entre planos atómicos (d_{hkl}). Este fenómeno é descrito pela lei de Bragg [3]:

$$n_i\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2-8)$$

O ângulo θ é também conhecido por ângulo de Bragg, sendo 2θ o ângulo de difracção, com a intensidade do feixe difractado a depender dos centros dispersores, ou seja, do número de planos atómicos ordenados e igualmente espaçados. Variando o ângulo de incidência da radiação, e medindo num contador a intensidade do feixe difractado, obtém-se um difractograma, onde as interferências construtivas aparecem na forma de picos.

Na figura seguinte, podemos observar um exemplo de um difractograma de raios-X, obtido com o difractómetro X'Pert Pro, existente no CENIMAT, para uma amostra de pó utilizado na produção das soluções.

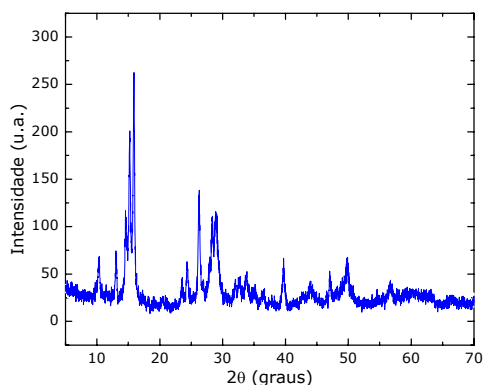


Figura 2.11 Diffractograma de raios-X, de uma amostra de pó utilizado na preparação das soluções, obtido com o difractómetro X'Pert Pro existente no CENIMAT, com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$) numa gama angular 2θ compreendida entre 5 e 70° .

2.2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

A propriedade fundamental de um electrão é o seu momento angular intrínseco, denominado spin. O electrão, pode ser considerado como uma pequeníssima esfera carregada negativamente, em rotação em torno do seu próprio eixo [4]. Em electrodinâmica, uma carga negativa em rotação produz uma corrente que circula no sentido oposto da rotação da esfera, traduzindo-se este movimento por dipolo magnético, sendo a direcção deste dipolo magnético paralela ao eixo de rotação [5].

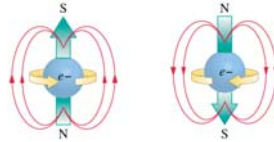


Figura 2.12 Spin electrónico [6].

A técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (*EPR - electron paramagnetic resonance*), descoberta por Zavoisky em 1945 [8], é um procedimento físico que envolve o spin electrónico dentro de um campo magnético. O princípio de aplicação desta técnica é baseado na análise do espectro de radiação (microondas) pelos momentos do dipolo magnético do spin do electrão sendo uma técnica muito útil e eficaz na detecção de espécies contendo electrões desemparelhados, ou seja, espécies paramagnéticas.

O paramagnetismo corresponde a uma susceptibilidade magnética positiva, isto é, ao aplicar um campo magnético é induzida no material uma magnetização paralela ao campo.

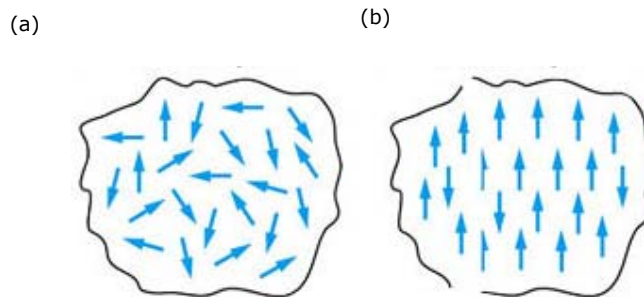


Figura 2.13 Exemplo de material paramagnético; (a) na ausência de um campo magnético; (b) na presença de um campo magnético [9].

A maioria das moléculas estáveis contem spin electrónico emparelhado, não sendo afectadas por um campo magnético externo devido ao seu dipolo magnético resultante nulo. No entanto, se o material a ser analisado possuir moléculas com spin electrónico desemparelhado, ou seja, espécies paramagnéticas, é possível

interagi-los com um campo magnético aplicado externamente, uma vez que o seu dipolo magnético não é nulo [7].

Aplicando-se um campo magnético externo no material com electrões desemparelhados, obtém-se um vector de magnetização bem definido, podendo ter o mesmo sentido ou o oposto do campo magnético aplicado, uma vez que, esses electrões possuem alinhamento alietório.

Os spins alinhados pela presença do campo magnético externo ficam nesse estado até sofrerem nova perturbação devido às ondas electromagnéticas (microondas). Quando a diferença de energia ($\Delta E = g\beta H$) é igual a um quantum de energia absorvida ($h\nu$), ocorre a absorção de energia pelo electrão, sendo a condição de ressonância a descrita pela equação:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2-9)$$

onde,

g factor de separação espectroscópica;

β *magneton de Bohr* (momento magnético de um electrão – $9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$);

H_0 energia do dipolo magnético.

O factor de separação espectroscópica de um sinal de EPR é um parâmetro muito importante quando se analisa um espectro de EPR. O factor g , permite-nos obter informação acerca da estrutura electrónica do centro paramagnético de um ião, caracterizando os centros responsáveis pela absorção, pois a diferença entre os valores que podem ser encontrados é muito pequena, já que os electrões desemparelhados em diferentes materiais apresentam comportamentos característicos com o campo magnético [4].

Os espectros de EPR foram realizados recorrendo a um espectrofotómetro Bruker EMX de banda X, equipado com um criostato de fluxo de hélio líquido da Oxford Instruments existente no laboratório do Centro de Química Fina e Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

A fotografia do equipamento utilizado é apresentado na figura 2.14.



Figura 2.14 Espectrofotômetro Bruker EMX de banda X existente no laboratório do Centro de Química Fina e Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Na figura seguinte, podemos observar um exemplo de um espectro de EPR, obtido com o espectrofotômetro Bruker EMX de banda X, existente no laboratório do Centro de Química Fina e Biotecnologia, para uma amostra de solução 1 irradiada com luz UV.

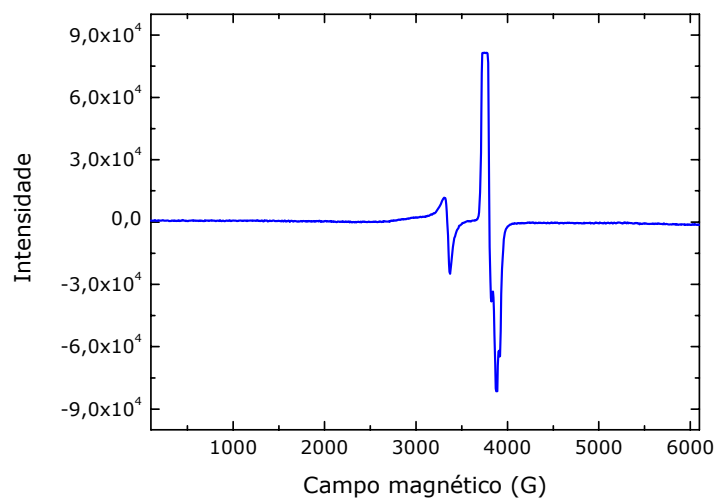


Figura 2.15 Espectro de EPR para uma amostra de solução 1 irradiada com luz UV.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Dana, M. Andrerle, G. Rubloff, A. Acovic, *Applied Physics Letters*, vol. 63 (1993), p. 1387-1389
- [2] P. Reing, B. Selle, F. Frenske, W. Fuhs, V. Alex, M. Birkholz, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 20 (2002), p. 2004-2006
- [3] W. Bragg, "*The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 17 (1912), p. 43-57
- [4] N. F. C. Mamani, "*Propriedades de termoluminescência de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de dióxido*", Tese de doutoramento, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007
- [5] A. B. Santos, "*Estudo preliminar de RPE em banda k de esmalte dental e hidroxiapatita sintética irradiados*" Dissertação de mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002
- [6] <http://qwickstep.com/search/electron-spin.html>
- [7] M. Ikeya, "*New applications of electron spin resonance dating, dosimetry and microscopy*", Singapore: World Scientific, 1993
- [8] F. Brisolla, L. Scheeren, L. Elsenbach, R. Muller, T. Domingues, "*Ressonância Paramagnética Eletrônica*", Universidade Federal de Sta. Maria, Departamento de Física, Curso de Farmácia, Sta. Maria, 2009
- [9] <http://www.themagnetguide.com/magnetic-materials.html>
- [10] <http://www.jiscdigitalmedia.ac.uk/stillimages/advice/colour-theory-understanding-and-modelling-colour/>
- [11] P. P. Machado, D. Hotza, C. Petter, C. P. Bergmann, "*Controle de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática*", *Cerâmica Industrial*, 2 (3/4) Maio/Agosto, 1997, p. 51-55

3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados referentes à caracterização óptica, morfológica e estrutural dos diferentes papéis com solução impregnada.

O primeiro estudo incidiu sobre a influência de dopantes (molibdénio, titânio e mistura de molibdénio e titânio no tungsténio). O segundo estudo diz respeito à influência da adição de ácido oxálico no desenvolvimento das diferentes soluções .

3.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

3.1.1 INFLUÊNCIA DE DOPANTES

Na figura 3.1 (a), podemos visualizar as cores obtidas para as amostras de papel 1 impregnadas com as quatro soluções, variando o tempo de exposição. Com o aumento do tempo de exposição à luz UV, torna-se evidente o aumento na tonalidade das amostras até aos 15 minutos, sendo que a partir deste ponto parece existir uma saturação da cor. A figura 3.1 (b), apresenta um gráfico de ΔE^* em função do tempo de exposição para as amostras de papel 1 impregnadas com as quatro soluções. Verifica-se que as amostras com as soluções 1.1 e 2.1 apresentam uma diferença de cor próximas de zero, quando não expostas à luz UV, ou seja, as soluções acabam por ser impreceptíveis quando depositadas sobre o papel. As amostras com soluções contendo molibdénio na sua composição, ou seja, soluções 3.1 e 4.1 apresentam uma tonalidade amarela muito pálida para um tempo de exposição igual a zero, devido à própria coloração da solução, indicativa da presença de Mo^{6+} . Todas as soluções apresentam o mesmo comportamento com o tempo de exposição.

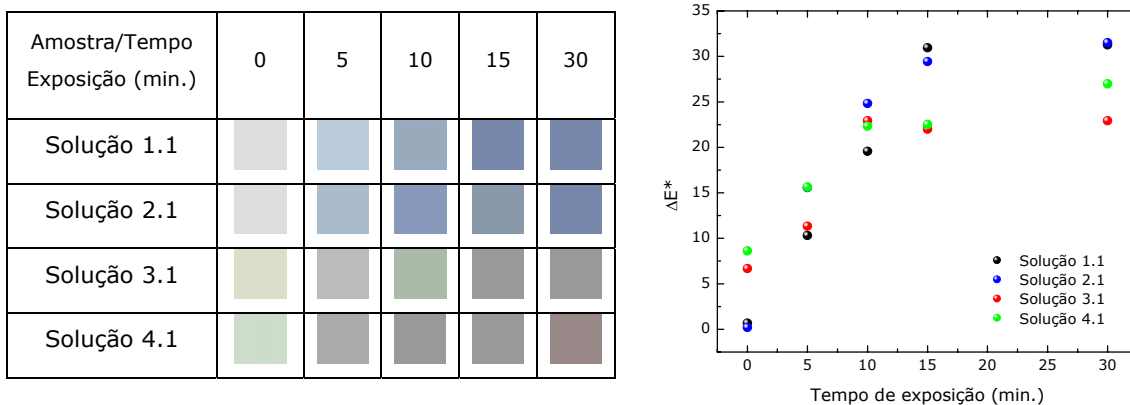


Figura 3.1 (a) Quadro da variação da cor do papel 1 em função do tempo de exposição; (b) Gráfico da variação de ΔE^* do papel 1 em função do tempo de exposição.

Na figura 3.2, estão representados os espectros da reflectância total, em função do comprimento de onda, λ , na região do visível, de amostras de papel 1 impregnado com as soluções 1.1, 2.1, 3.1 e 4.1 (sem ácido oxálico) sem exposição e com exposições a radiação UV de 5, 10, 15 e 30 minutos. Apresenta-se também, o efeito de memória das diferentes amostras irradiadas durante 30 minutos e mantidas posteriormente no escuro (linhas a ponteadas).

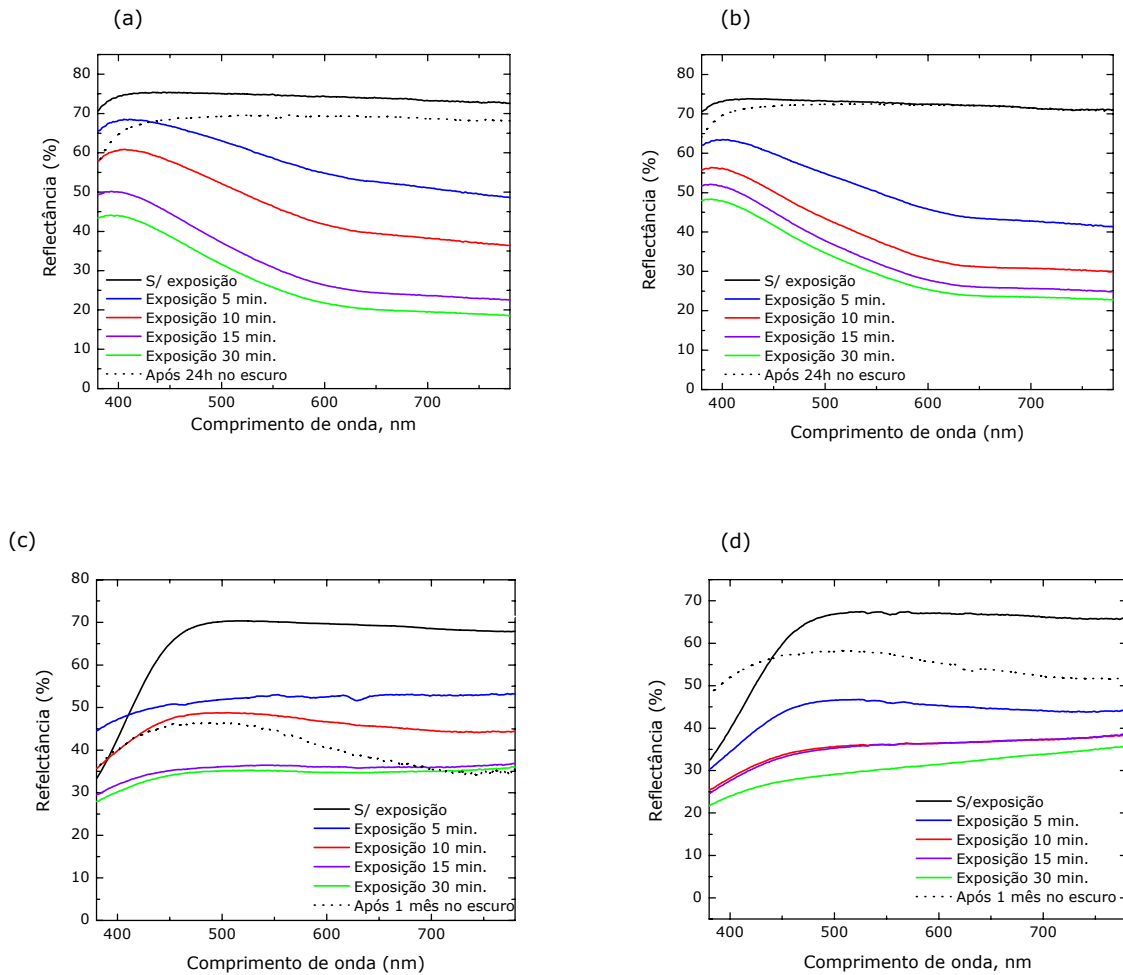


Figura 3.2 Reflectância em função do comprimento de onda de amostras de papel 1 impregnado com; (a) solução 1.1; (b) solução 2.1; (c) solução 3.1; (d) solução 4.1.

Verifica-se que as amostras de papel 1 impregnadas com as soluções 1.1 e 2.1, sem qualquer exposição à luz UV, possuem valores de reflectância superiores relativamente às amostras com as soluções 3.1. e 4.1, contendo molibdénio na sua composição. Quando exposta à luz UV, as amostras de papel 1 impregnadas com as soluções 3.1 e 4.1 possuem valores mais elevados de reflectância quando comparadas com as amostras com as soluções 1.1 e 2.1. Assim, conclui-se que

para amostras de papel com soluções impregnadas sem molibdênio na sua constituição, apresentam para a reflectância total, uma maior razão entre os estados colorado e descolorado.

Relativamente ao efeito de memória, apresentado pelos substratos de papel 1 com solução impregnada, verifica-se que as amostras com as soluções 1.1 e 2.1 não apresentam memória, sendo que para as soluções 2.1, que possui óxido de titânio na sua composição, o valor de reflectância total inicial é atingido na íntegra. Os substratos de papel com as soluções 3.1 e 4.1 impregnadas, que possuem em comum o molibdênio na sua constituição, apresentam memória óptica mesmo após um mês no escuro, observando-se mais uma vez que as soluções com óxido de titânio na sua composição, apresentam valores de reflectância mais elevados relativamente à recuperação da cor inicial.

A figura 3.3 (a), apresenta as cores obtidas para as amostras de papel 2, impregnadas com as quatro soluções, variando o tempo de exposição. Mais uma vez, o aumento da tonalidade com o tempo de exposição à luz UV é evidente, sendo que para exposições superiores a 15 minutos existe praticamente uma saturação da cor. A figura 3.3 (b), apresenta um gráfico de ΔE^* em função do tempo de exposição para as amostras de papel 2, impregnadas com as quatro soluções. Comparativamente às amostras de papel 1, verifica-se que os valores de ΔE^* , diferença entre duas cores, são inferiores, sendo possível a espessura do substrato ser responsável por esta influência, pois a quantidade de solução absorvida por este é menor.

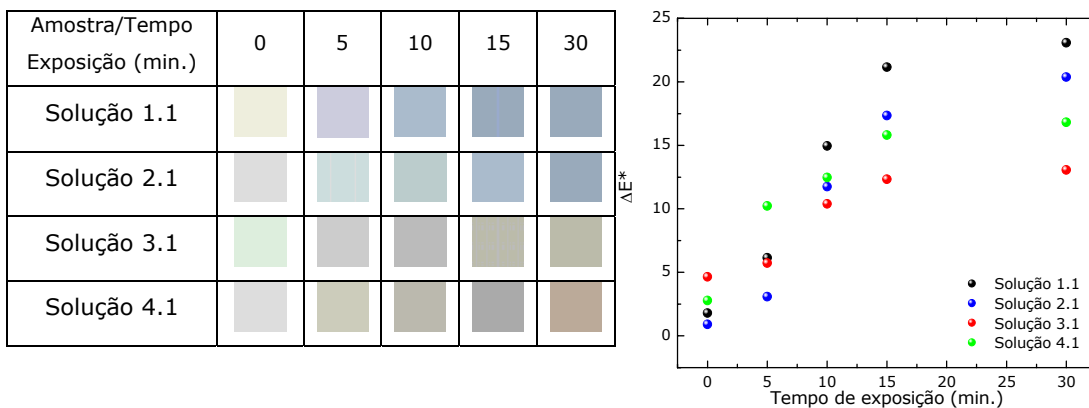


Figura 3.3 (a) Quadro da variação da cor do papel 2 em função do tempo de exposição; (b) Gráfico da variação de ΔE^* do papel 2 em função do tempo de exposição.

Na figura seguinte, apresentam-se os espectros da reflectância total, em função do comprimento de onda, λ , na região do visível, das amostras de papel 2 impregnado

com as soluções 1.1, 2.1, 3.1 e 4.1 (sem ácido oxálico) sem exposição e com exposições a radiação UV de 5, 10, 15 e 30 minutos. Apresenta-se também, o efeito de memória das diferentes amostras irradiadas durante 30 minutos e mantidas posteriormente no escuro (linhas de pontilhado).

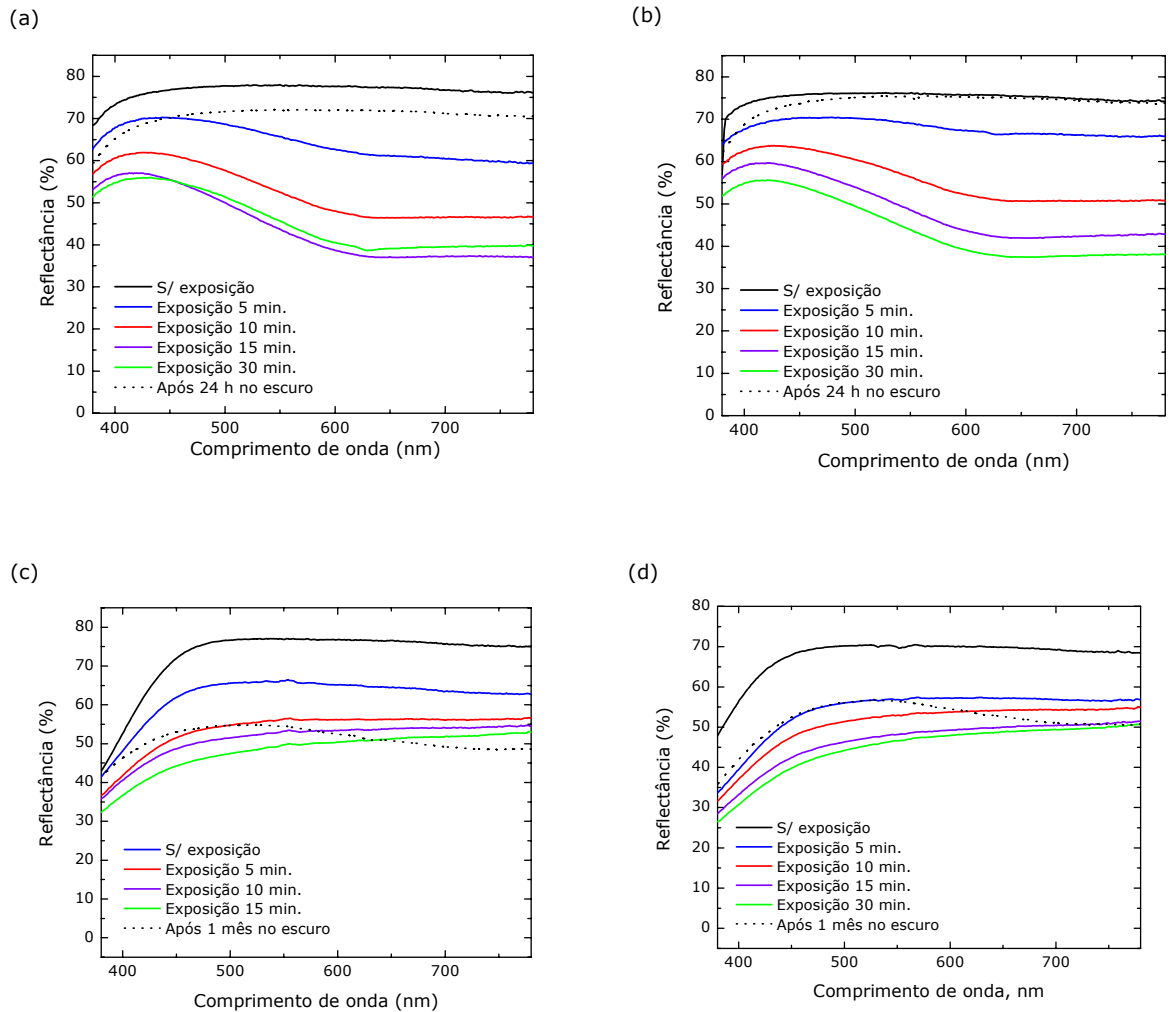


Figura 3.4 Reflectância em função do comprimento de onda de amostras de papel 2 impregnado com; (a) solução 1.1; (b) solução 2.1; (c) solução 3.1; (d) solução 4.1.

Verifica-se que as amostra de papel 2 impregnada com a solução 4.1, sem qualquer exposição à luz UV, possui valores de reflectância ligeiramente inferiores relativamente às outras amostras, sendo expectável pois a solução contendo na sua composição o tungsténio, molibdénio e titânio apresenta-se mais cromática que as anteriores. Quando expostas à luz UV, as amostras de papel 2 impregnadas com as soluções 3.1 e 4.1 possuem valores mais elevados de reflectância quando comparadas com as amostras com as soluções 1.1 e 2.1. Embora com valores de

reflectância após exposição a UV, ligeiramente inferiores comparativamente aos obtidos para o substrato de papel 1, os resultados obtidos apresentam a mesma tendência.

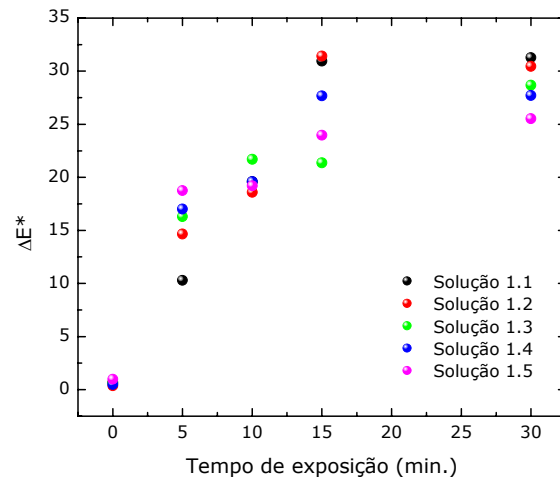
Relativamente ao efeito de memória, apresentado pelos substratos de papel 2 com solução impregnada, verifica-se que as amostras com as soluções 1.1 e 2.1, mais uma vez, não apresentam memória. Observa-se que a reflectância após apenas 24 horas no escuro, apresenta valores próximos da reflectância inicial (sem exposição à luz UV), atingindo os valores na integra das amostras com a solução 2.1, contendo óxido de titânio na sua composição. Os substratos de papel 2 com as soluções 3.1 e 4.1 impregnadas, apresentam memória óptica mesmo após um mês, apresentando mais uma vez uma maior recuperação da cor inicial para as amostras com óxido de titânio na sua composição.

3.1.2 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁCIDO OXÁLICO

A figura 3.5, apresenta as cores obtidas para as amostras de papel 1, impregnadas com as quatro soluções, variando o tempo de exposição e a quantidade de ácido oxálico assim como o respectivo gráfico de ΔE^* , diferença entre duas cores.

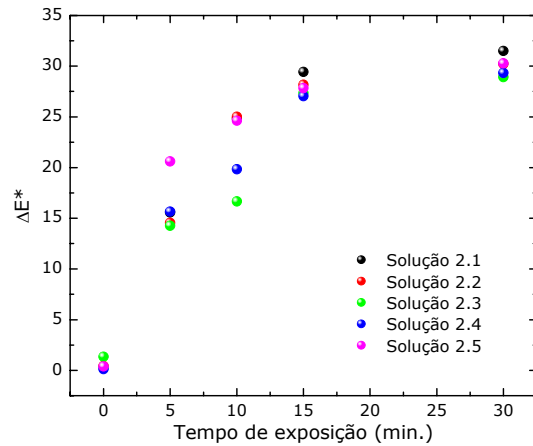
(a)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 1.1					
Solução 1.2					
Solução 1.3					
Solução 1.4					
Solução 1.5					



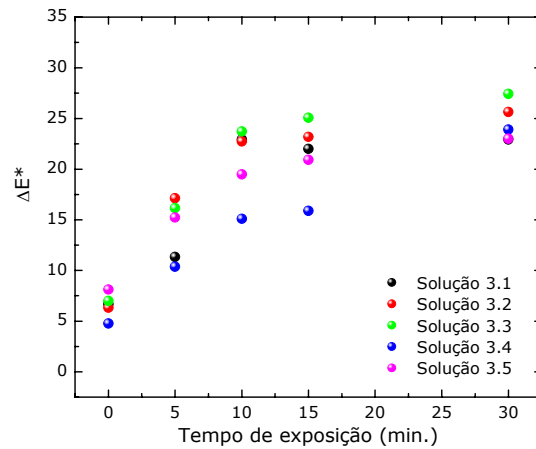
(b)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 2.1					
Solução 2.2					
Solução 2.3					
Solução 2.4					
Solução 2.5					



(c)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 3.1					
Solução 3.2					
Solução 3.3					
Solução 3.4					
Solução 3.5					



(d)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 4.1					
Solução 4.2					
Solução 4.3					
Solução 4.4					
Solução 4.5					

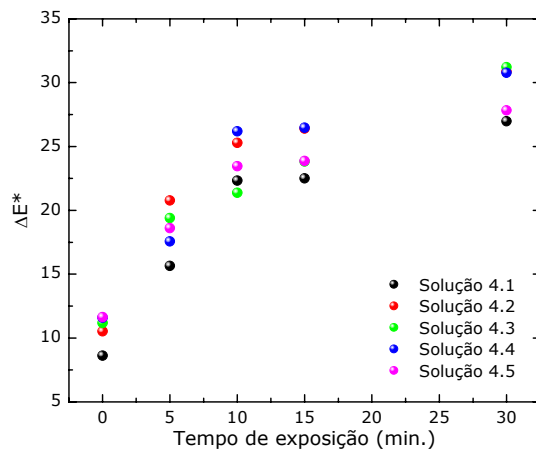


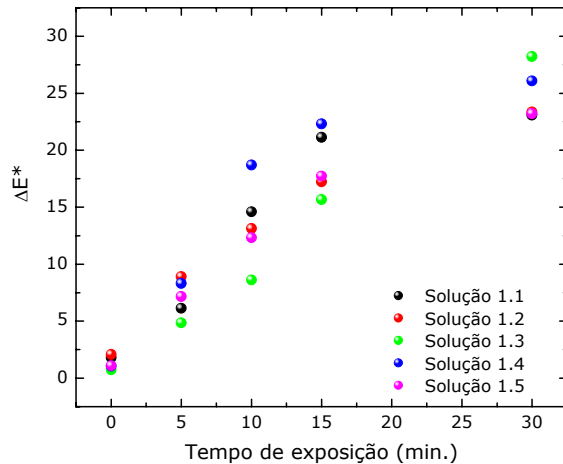
Figura 3.5 Quadro da variação da cor do papel 1 impregnado com as diferentes soluções e respectivo gráfico de ΔE^* (a) Solução 1; (b) Solução 2; (c) Solução 3; (d) Solução 4.

Relativamente à influência do ácido oxálico no fenómeno de fotocromismo nos substratos de papel 1, não foi possível verificar qualquer relação directa. Os dados obtidos revelam que qualquer solução desenvolvida apresenta uma diferença de cor crescente com o aumento da exposição à luz UV. Verifica-se também que as amostras com as soluções 1 e 2 impregnadas são imperceptíveis no estado inicial (para exposição igual a zero) Observa-se também que as amostras de papel impregnadas com solução contendo óxido de titânio (solução 2 e 4) atingem sempre valores ΔE^* superiores.

A figura seguinte, apresenta as cores obtidas para as amostras de papel 2, impregnadas com as quatro soluções, variando o tempo de exposição e a quantidade de ácido oxálico assim como o respectivo gráfico de ΔE^* , diferença entre duas cores.

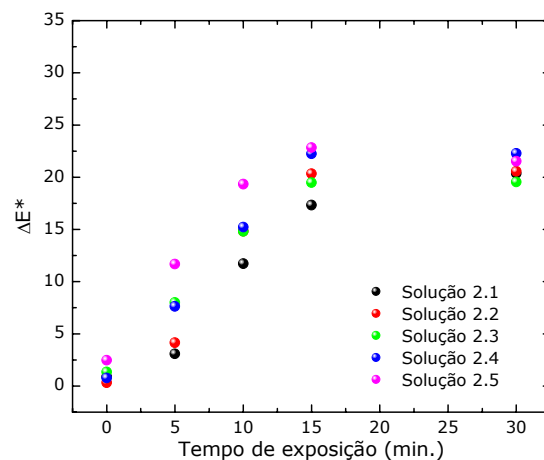
(a)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 1.1					
Solução 1.2					
Solução 1.3					
Solução 1.4					
Solução 1.5					



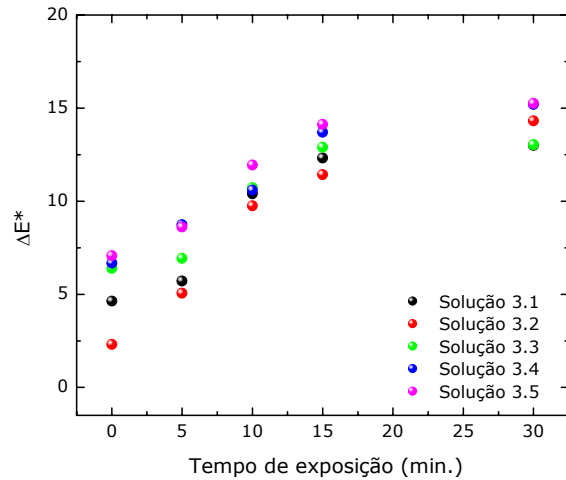
(b)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 2.1					
Solução 2.2					
Solução 2.3					
Solução 2.4					
Solução 2.5					



(c)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 3.1					
Solução 3.2					
Solução 3.3					
Solução 3.4					
Solução 3.5					



(d)

Amostra/Tempo Exposição (min.)	0	5	10	15	30
Solução 4.1					
Solução 4.2					
Solução 4.3					
Solução 4.4					
Solução 4.5					

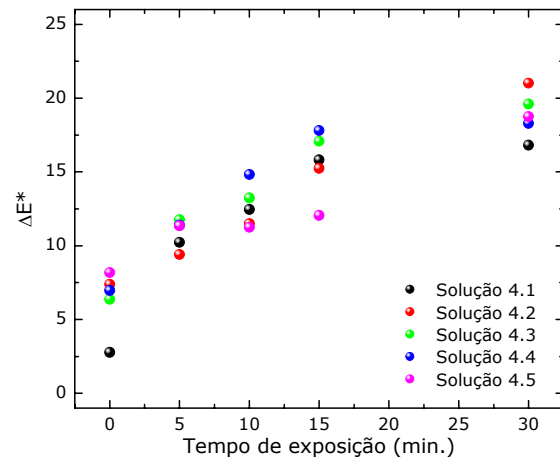


Figura 3.6 Quadro da variação da cor do papel 2 impregnado com as diferentes soluções e respectivo gráfico de ΔE^* variando a quantidade de ácido oxálico e tempo de exposição à luz UV; (a) Solução 1; (b) Solução 2; (c) Solução 3; (d) Solução 4.

Relativamente à influência do ácido oxálico no fenómeno de fotocromismo nos substratos de papel 2, não foi possível verificar também qualquer relação directa. A tendência da acentuação da cor com o aumento da exposição à luz UV é observada para todas as amostras. Comparativamente aos resultados obtidos para o papel 1, verifica-se também que as amostras com as soluções 1 e 2 impregnadas são imperceptíveis no estado inicial (para exposição igual a zero), no entanto a coloração final das amostras para tempos de exposição igual ou superior a 5 minutos são inferiores em todas amostras, sugerindo que a espessura do substrato

seja relevante nesta observação. Quanto às amostras contendo MoO_3 na sua composição, observa-se um ligeiro decréscimo da ΔE^* comparativamente às amostras apenas com WO_3 e TiO_2 .

3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

3.2.1 INFLUÊNCIA DE DOPANTES

Na figura 3.7 apresentamos as imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, dos quatro pós produzidos, utilizados nas diferentes soluções desenvolvidas.

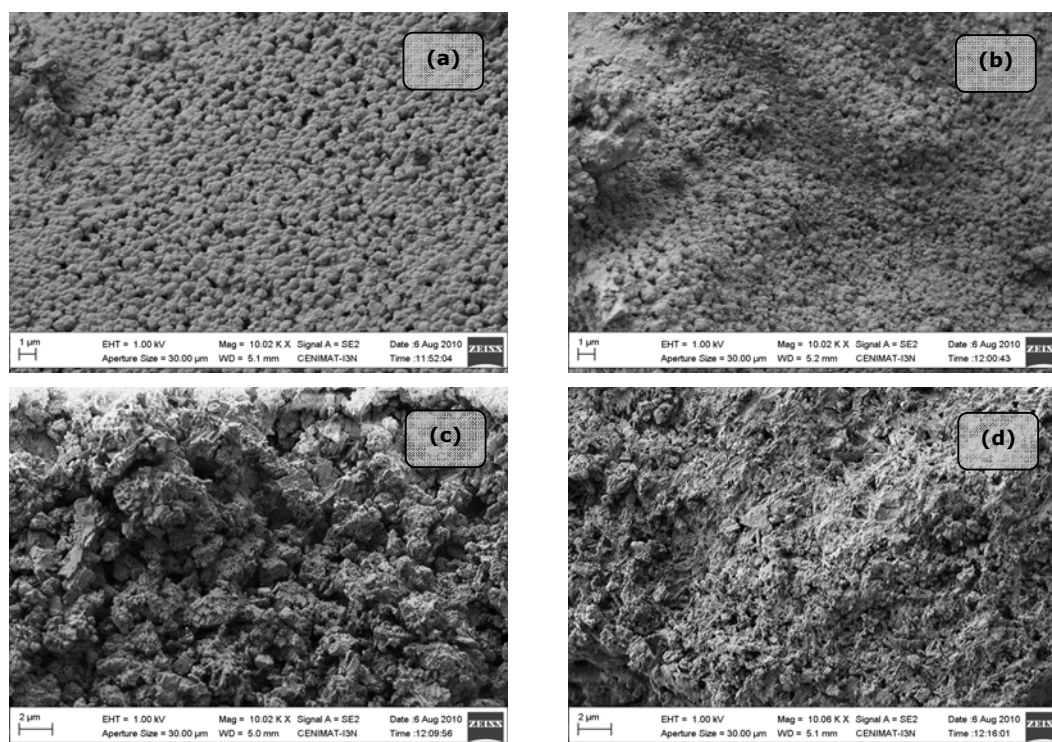


Figura 3.7 Microscopia electrónica de varrimento dos pós utilizados na preparação das soluções. A ampliação é de 10 000x. (a) pó utilizado na solução 1; (b) pó utilizado na solução 2; (c) pó utilizado na solução 3; (d) pó utilizado na solução 4.

A figura 3.7 (a) apresenta a imagem obtida para o pó utilizado na preparação das soluções 1, ou seja, as soluções que possuem óxido de tungsténio como único material activo no processo fotocromático. Observa-se que os grãos de pó apresentam forma esférica com tamanho inferior a 200 nm.

Na figura 3.7 (b) observa-se a imagem obtida para o pó utilizado na preparação das soluções 2, soluções que possuem óxido de tungsténio e dióxido de titânio como materiais activos no processo fotocromático. Relativamente ao pó anterior,

vemos que o tamanho de grão é ligeiramente inferior apresentando no entanto a mesma forma.

A imagem apresentada na figura 3.7 (c), corresponde ao pó utilizado no desenvolvimento das soluções 3, soluções com óxidos de tungsténio e molibdénio, como materiais activos. Podemos observar que os grãos não apresentam forma regular e bem definida, possuindo tamanhos superiores aos anteriormente observados. Relativamente ao pó cuja composição inclui os óxidos de tungsténio, molibdénio e titânio (figura 3.7 (d)) observa-se uma diminuição do tamanho de grão, sendo que a forma irregular dos grãos se mantém.

Todos os pós observados apresentam uma boa uniformidade, constatando-se que os que possuem dióxido de titânio da sua constituição apresentam uma diminuição do tamanho de grão aumentando a superfície total.

A microanálise do material foi realizada por espectrometria por dispersão de energia (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*), por forma a complementar a análise topográfica e identificar os elementos químicos presentes. A figura 3.8 apresenta o mapeamento efectuado ao pó utilizado na produção das soluções 4, portanto com os três constituintes na sua composição. Esta análise foi realizada com o objectivo de confirmar se os diferentes constituintes do pó se mantêm uniformemente distribuídos.

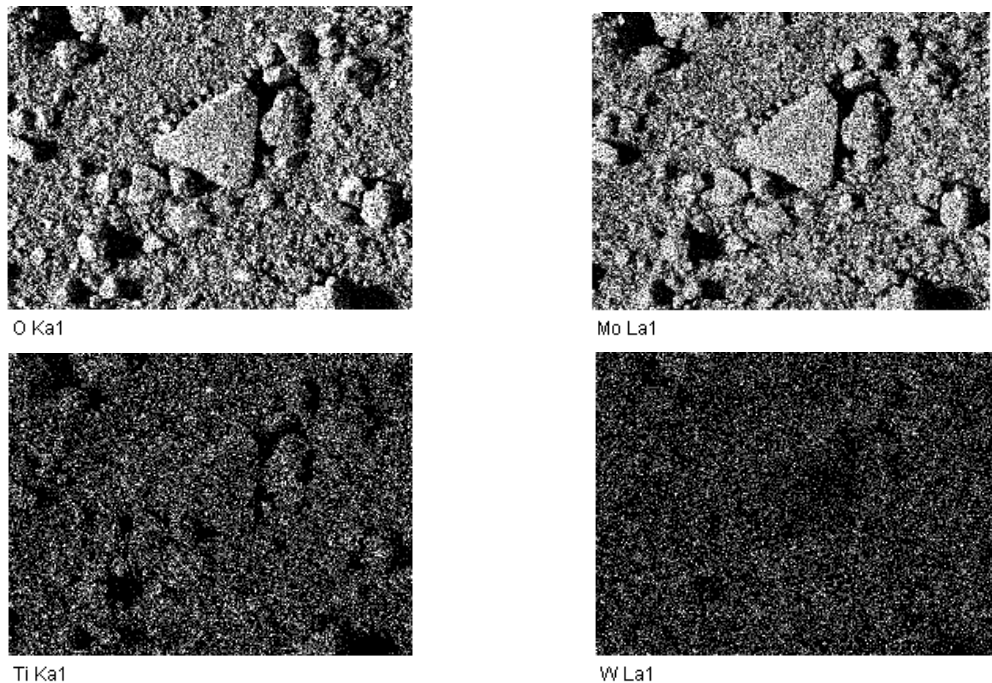


Figura 3.8 Mapeamento por EDS da superfície do pó utilizado na preparação das soluções 4.

O mapeamento por EDS da superfície do pó analisado releva a presença e uniformização dos elementos procurados: tungstênio, molibdênio, titânio e oxigênio.

Na figura 3.9 apresentamos as imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, do papel de espessura de 180 μm (papel 1) com as diferentes soluções impregnadas, sendo que a primeira imagem diz respeito ao papel virgem, sem qualquer solução impregnada (referência). As imagens possuem uma ampliação de 10 000x.

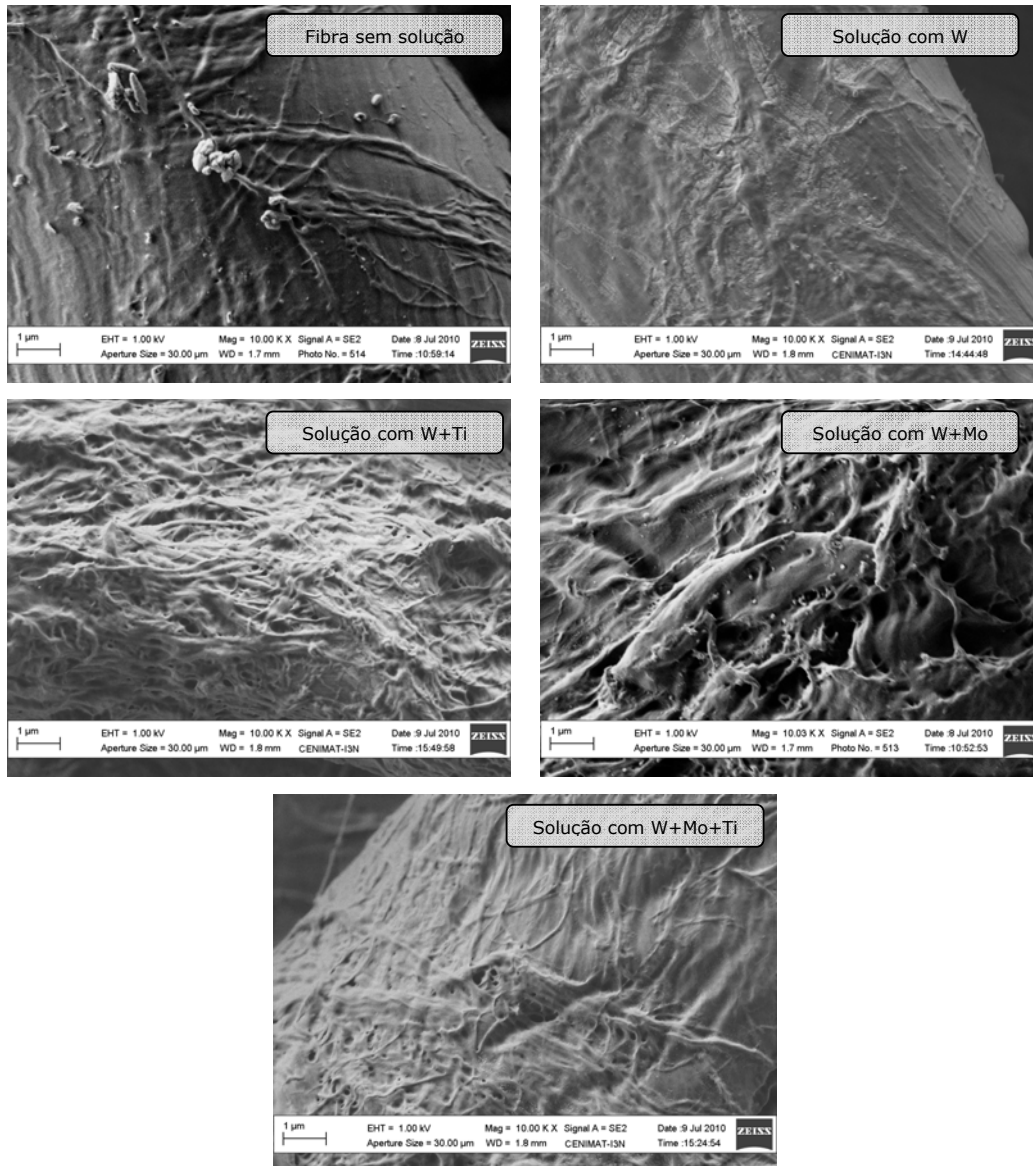


Figura 3.9 Microscopia electrónica de varrimento do papel 1 (espessura 180 μm) com as diferentes soluções impregnadas. A ampliação é de 10 000x.

As imagens obtidas revelam que as fibras do papel utilizado ficam completamente revestidas com as soluções desenvolvidas. Verifica-se também, que o papel 1 apresenta bastantes irregularidades na superfície das fibras, originando pontos de ancoragem para a impregnação das soluções.

Na figura seguinte apresentamos as imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, do papel de espessura de 160 μm (papel 2) com as diferentes soluções impregnadas, sendo que a primeira imagem diz respeito ao papel virgem, sem qualquer solução impregnada (referência). As imagens possuem uma ampliação de 10 000x.

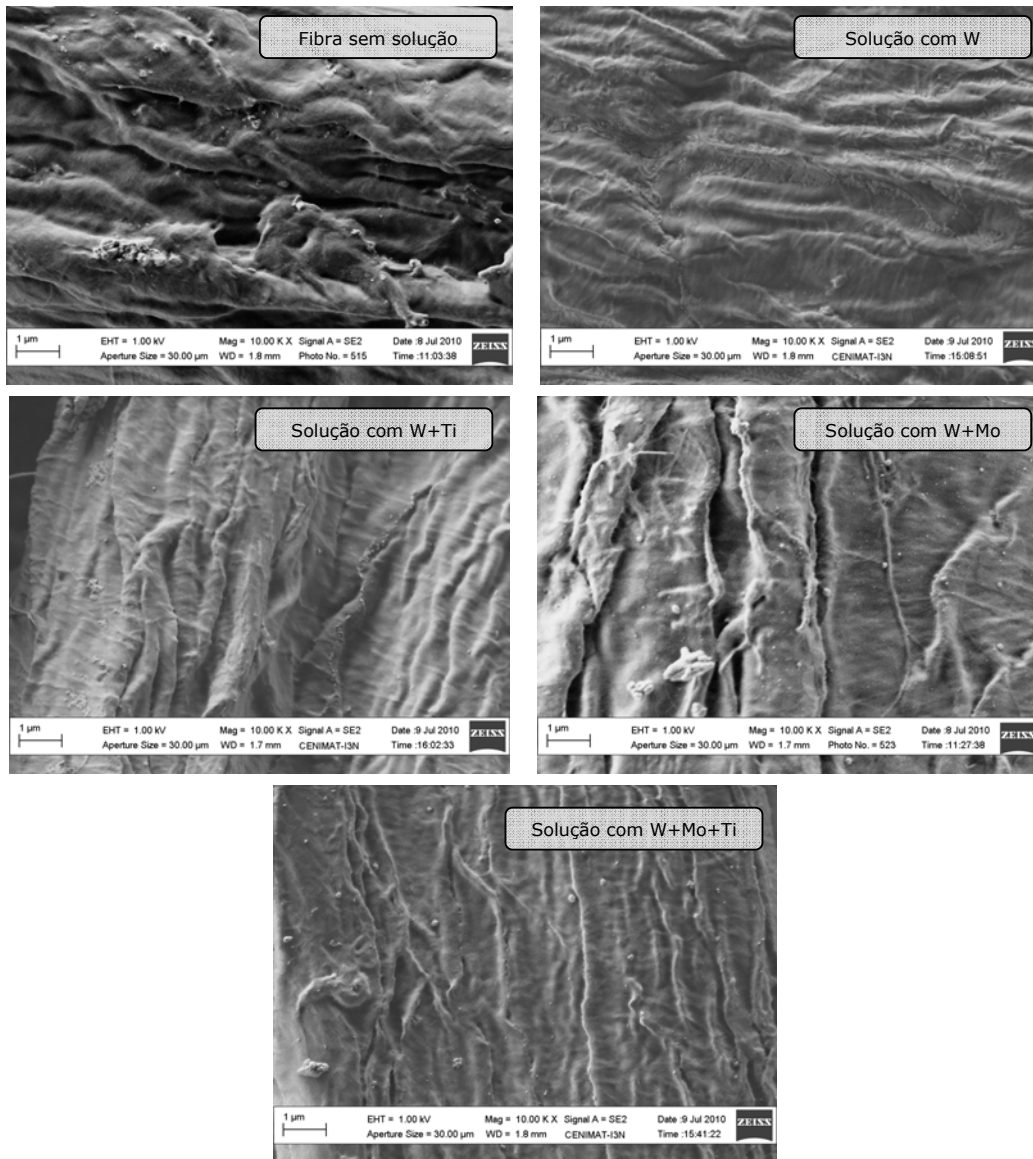
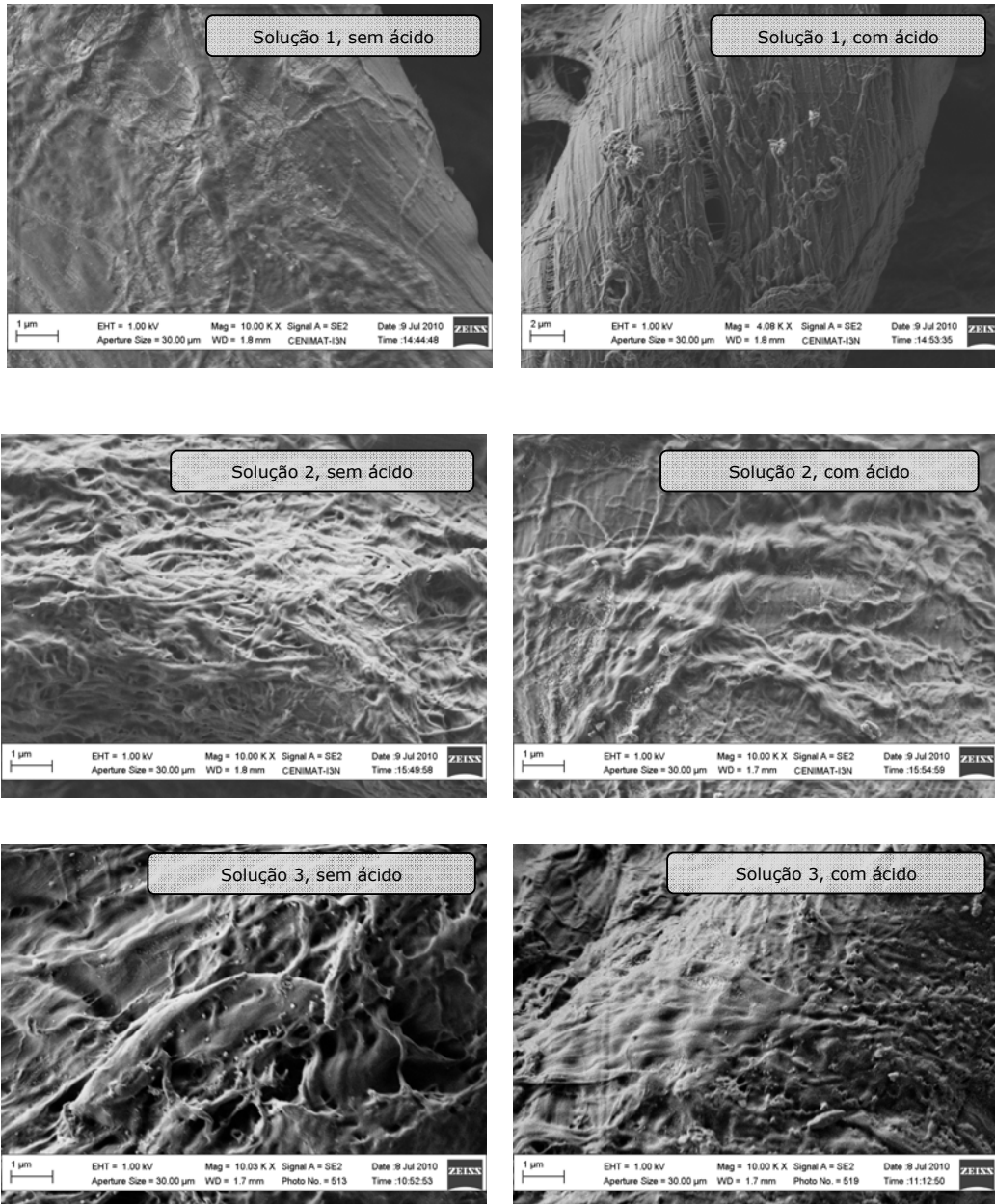


Figura 3.10 Microscopia electrónica de varrimento do papel 2 (espessura 160 μm) com as diferentes soluções impregnadas. A ampliação é de 10 000x.

As imagens obtidas revelam que as fibras do papel utilizado ficam completamente revestidas com as soluções desenvolvidas, no entanto, comparativamente às imagens obtidas com o papel 1, observa-se que a superfície das fibras do papel 2 é mais regular, impossibilitando uma completa impregnação das soluções.

3.2.2 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁCIDO OXÁLICO

A superfície morfológica das amostras de papel 1 (com 180 μm) com as diferentes soluções impregnadas sem ácido e com ácido (0,05 g) é apresentada na figura 3.11.



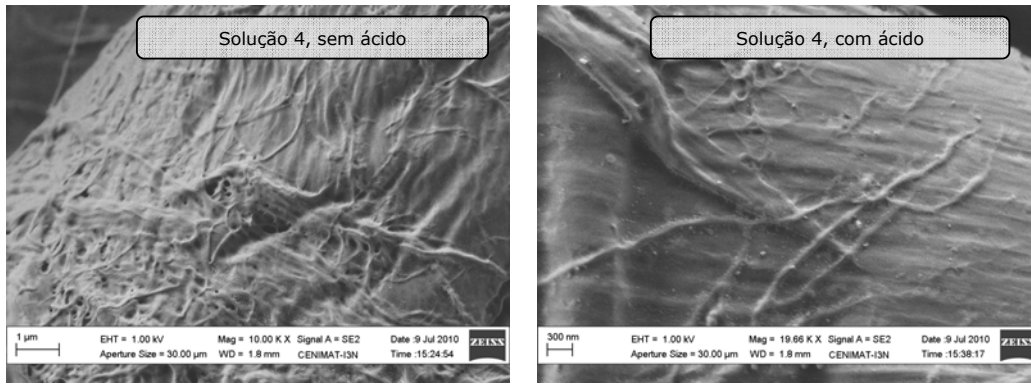
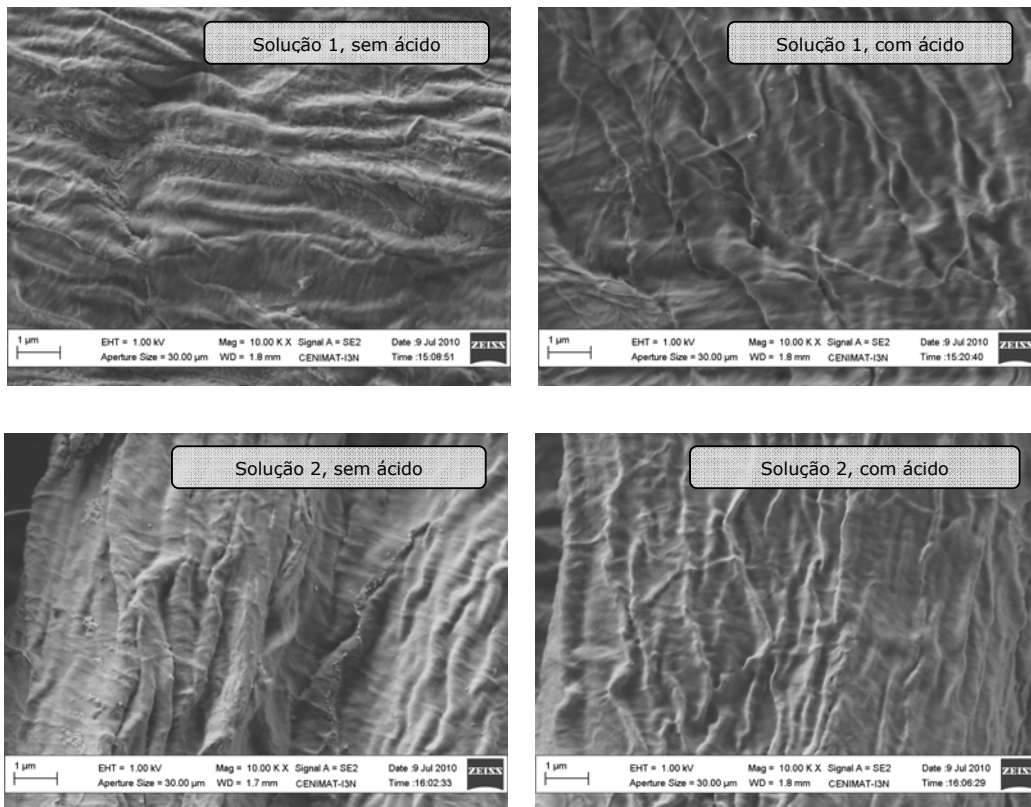


Figura 3.11 Microscopia electrónica de varrimento do papel 1 (espessura 180 µm) com as diferentes soluções simpregnadas com ácido (0,05 g) e sem ácido. A ampliação é de 10000x.

Relativamente às imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento do papel 1, observa-se que as amostras cujas soluções apresentam ácido oxálico na sua composição, revelam uma superfície com menor rugosidade e irregularidades nas fibras.

Na figura seguinte apresenta-se a superfície morfológica das amostras de papel 2 (com 160 µm) com as diferentes soluções impregnadas sem ácido e com ácido (0,05 g).



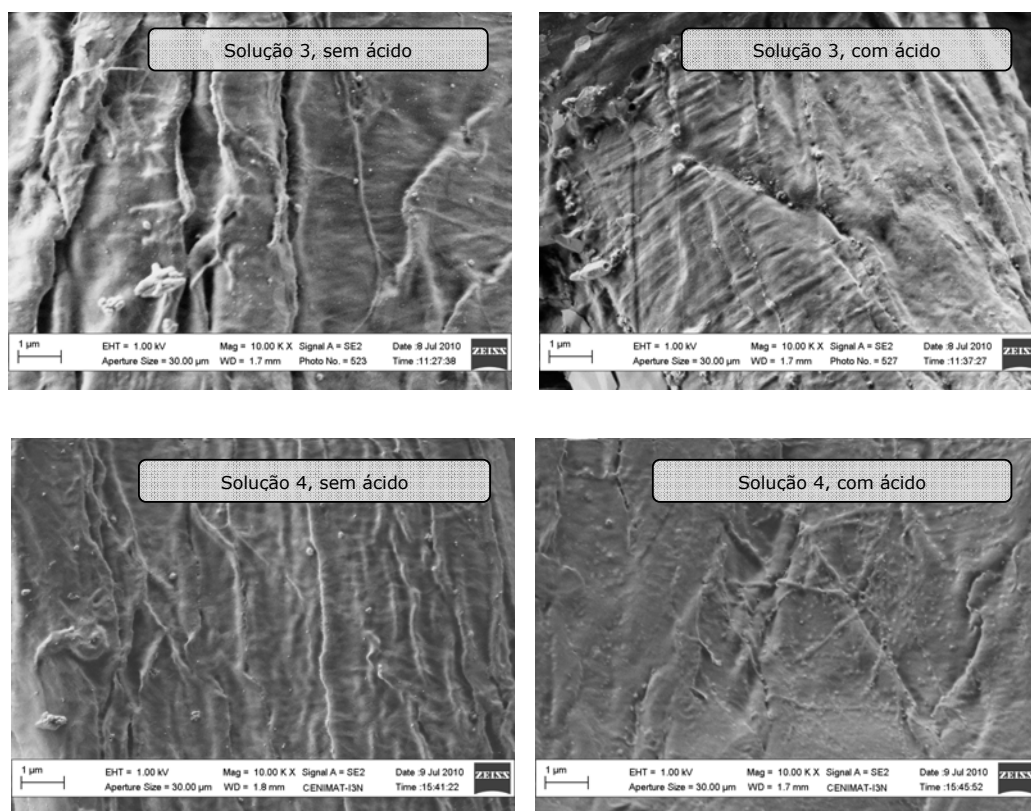


Figura 3.12 Microscopia electrónica de varrimento do papel 2 (espessura 180 μm) com as diferentes soluções simpregnadas com ácido (0,05 g) e sem ácido. A ampliação é de 10000x.

As imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento do papel 2, com as soluções 1 e 2 impregnadas, não apresentam alterações visíveis na superfície das amostras com e sem ácido oxálico na sua composição. No entanto, para as amostras com as soluções 3 e 4 impregnadas, estas revelam uma superfície com menor rugosidade, apresentando cobertura mais uniforme das soluções.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.3.1 INFLUÊNCIA DE DOPANTES

As análises de difracção de raios-X foram realizadas aos pós utilizados na preparação das diferentes soluções, pois como estas foram filtradas, a concentração de pó em suspensão é demasiado pequena para obtermos resultados quanto à estrutura do material quando depositados no papel.

Na figura 3.13, apresentamos o difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 1.

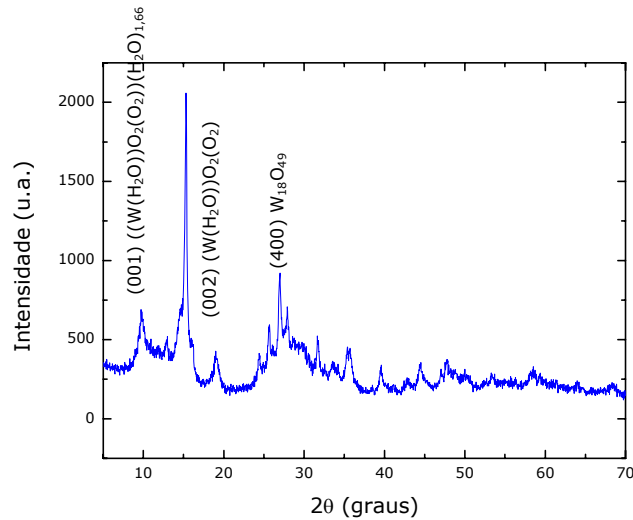


Figura 3.13 Difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 1.

Através do difractograma obtido, podemos observar que o pó utilizado na preparação das soluções 1 é policristalino, apresentando picos para compostos com tungsténio.

A tabela 3.1 apresenta a identificação dos diferentes picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 1.

Tabela 3.1 Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 1.

Ângulo 2θ	Orientação cristalográfica	Fórmula química – Sistema Cristalográfico
9,830	(0 0 1)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
12,928	(1 0 0)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
15,047	(0 0 2)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
18,833	(2 0 $\bar{2}$)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
24,350	(1 1 0)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
25,573	(1 1 1)	$W_{18}O_{49}$ - Monoclínico
27,140	(4 0 0)	$W_{18}O_{49}$ - Monoclínico
28,016	(1 1 $\bar{3}$)	$W_{18}O_{49}$ - Monoclínico
31,653	(3 1 $\bar{1}$)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
33,666	(2 1 $\bar{1}$)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
35,467	(2 0 $\bar{7}$)	$W_{18}O_{49}$ - Monoclínico
39,560	(6 0 $\bar{1}$)	$W_{18}O_{49}$ - Monoclínico
42,711	(6 0 $\bar{6}$)	$W_{18}O_{49}$ - Monoclínico
44,519	(3 1 $\bar{3}$)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
47,748	(3 0 2)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
53,165	(1 1 $\bar{5}$)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
58,410	(2 0 $\bar{8}$)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
64,002	(2 2 3)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
68,167	(5 1 $\bar{4}$)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico

Na figura 3.14, apresentamos o difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 2.

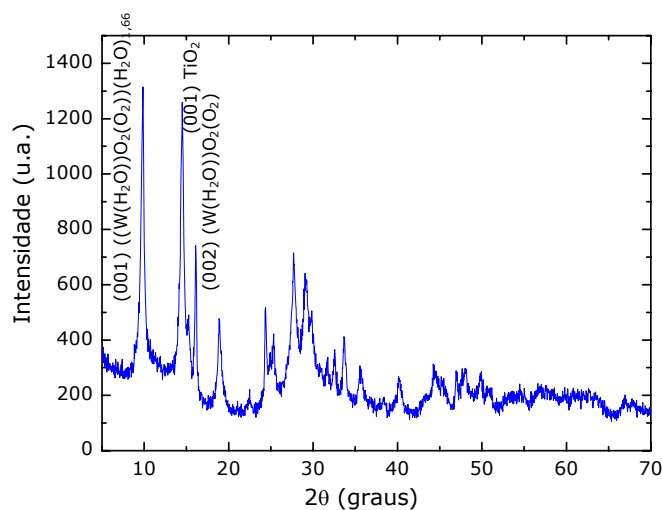


Figura 3.14 Difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 2.

Relativamente ao difractograma de raios-X obtido para o pó utilizado na preparação das soluções 2, este revela ser cristalino, apresentando picos para compostos com tungstênio e titânio.

A tabela 3.2 apresenta a identificação dos diferentes picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 2.

Tabela 3.2 Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 2.

Ângulo 2θ	Orientação cristalográfica	Fórmula química – Sistema Cristalográfico
9,830	(10 0)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
14,237	(0 0 1)	TiO ₂ - Monoclínico
16,097	(2 0 0)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
18,833	(2 0 $\bar{2}$)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
22,494	(2 0 1)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
24,350	(1 1 0)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
25,274	(1 0 $\bar{5}$)	W ₁₈ O ₄₉ - Monoclínico
27,697	(1 1 $\bar{1}$)	TiO ₂ - Monoclínico
29,827	(4 0 $\bar{1}$)	TiO ₂ - Monoclínico
31,668	(2 0 $\bar{4}$)	W ₁₈ O ₄₉ - Monoclínico
32,523	(4 0 0)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
33,773	(3 0 1)	TiO ₂ - Ortorrômbico
35,688	(1 1 $\bar{3}$)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico
40,187	(1 1 2)	TiO ₂ - Monoclínico
44,519	(3 1 $\bar{3}$)	$(W(H_2O))O_2(O_2)$ - Monoclínico
46,915	(3 0 2)	TiO ₂ - Ortorrômbico
47,984	(6 1 0)	W ₁₈ O ₄₉ - Monoclínico
49,883	(6 0 3)	W ₁₈ O ₄₉ - Monoclínico
50,730	(0 0 5)	$((W(H_2O))O_2(O_2))(H_2O)_{1.66}$ - Monoclínico

Na figura 3.15, apresentamos o difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 3.

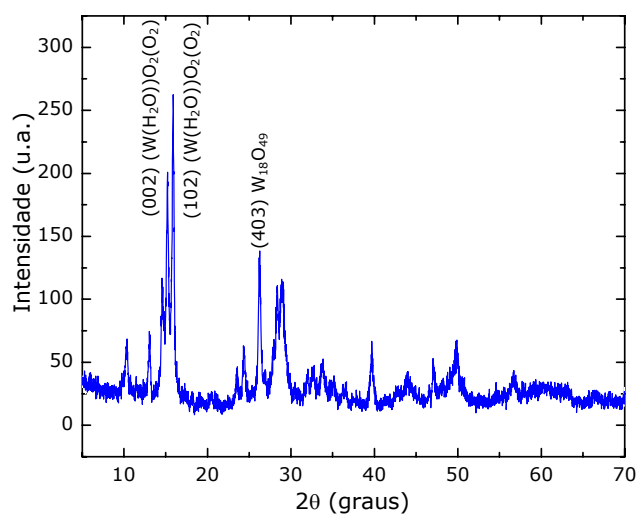


Figura 3.15 Difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 3.

Através do difractograma obtido, podemos observar que o pó utilizado na preparação das soluções 3 é cristalino, apresentando picos para compostos com tungstênio e molibdênio.

A tabela 3.3 apresenta a identificação dos diferentes picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 3.

Tabela 3.3 Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 3.

Ângulo 2 θ	Orientação cristalográfica	Fórmula química – Sistema Cristalográfico
10,421	(1 0 $\bar{2}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
12,928	(1 0 0)	(W(H ₂ O))O ₂ (O ₂) – Monoclínico
14,496	(1 0 $\bar{2}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
15,047	(0 0 2)	(W(H ₂ O))O ₂ (O ₂) – Monoclínico
15,826	(1 0 $\bar{2}$)	(W(H ₂ O))O ₂ (O ₂) – Monoclínico
23,498	(0 1 0)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
24,414	(2 0 3)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
26,230	(4 0 $\bar{3}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
28,242	(1 0 $\bar{4}$)	(W(H ₂ O))O ₂ (O ₂) – Monoclínico
29,012	(1 1 $\bar{2}$)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂))(H ₂ O) _{1,66} – Monoclínico
32,011	(0 1 $\bar{4}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
32,687	(1 2 1)	MoO ₃ H ₂ O – Triclínico
33,861	(1 1 1)	Mo ₂ O ₅ (OH) – Ortorrômbico
39,746	(2 1 $\bar{4}$)	(W(H ₂ O))O ₂ (O ₂) – Monoclínico
43,844	(1 0 $\bar{3}$)	MoO ₃ (H ₂ O) ₂ – Monoclínico
46,995	(0 2 0)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂)) – Monoclínico
49,768	(1 3 3)	MoO ₃ H ₂ O – Triclínico
56,644	(4 1 $\bar{1}$)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂)) – Monoclínico

Na figura 3.16, apresentamos o difractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 4.

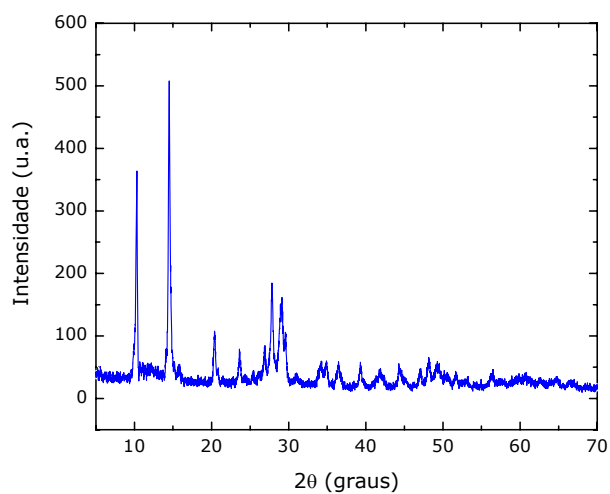


Figura 3.16 Diffractograma de raios-X, do pó utilizado na preparação das soluções 4.

Através do diffractograma obtido, podemos observar que o pó utilizado na preparação das soluções 4 é cristalino, apresentando picos para compostos com tungstênio, molibdênio e titânio. A identificação dos diferentes picos observados no diffractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 3 é apresentada na tabela seguinte.

Tabela 3.4 Identificação dos picos observados no difractograma de raios-X, da amostra de pó utilizado na preparação das soluções 4.

Ângulo 2 θ	Orientação cristalográfica	Fórmula química – Sistema Cristalográfico
10,421	(1 0 $\bar{2}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
14,496	(1 0 2)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
20,389	(1 0 1)	TiO ₂ - Ortorrômbico
23,581	(1 0 0)	MoO ₃ (H ₂ O) ₂ – Monoclínico
25,406	(4 0 $\bar{2}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
26,161	(2 0 1)	TiO ₂ - Ortorrômbico
26,133	(3 0 2)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
26,920	(1 1 0)	MoO ₃ (H ₂ O) ₂ – Monoclínico
27,830	(1 1 0)	TiO ₂ - Ortorrômbico
29,470	(1 1 $\bar{1}$)	MoO ₃ (H ₂ O) ₂ – Monoclínico
30,493	(2 0 2)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂))(H ₂ O) _{1,66} - Monoclínico
34,273	(1 0 2)	MoO ₃ (H ₂ O) ₂ – Monoclínico
34,829	(2 0 2)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂)) - Monoclínico
36,492	(1 1 0)	TiO ₂ - Ortorrômbico
39,179	(6 0 $\bar{4}$)	W ₁₈ O ₄₉ – Monoclínico
41,787	(1 1 3)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂))(H ₂ O) _{1,66} - Monoclínico
44,482	(2 1 $\bar{5}$)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂)) - Monoclínico
46,915	(3 0 2)	TiO ₂ - Ortorrômbico
48,033	(0 2 $\bar{1}$)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂))(H ₂ O) _{1,66} - Monoclínico
49,325	(1 1 $\bar{6}$)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂)) - Monoclínico
51,755	(5 0 1)	TiO ₂ - Ortorrômbico
56,521	(4 1 $\bar{4}$)	((W(H ₂ O))O ₂ (O ₂)) - Monoclínico

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Os complexos de Mo (V), W(V) e Ti(III) exibem espectros de RPE bastante característicos. Assim, para o caso do molibdênio, existem dois isótopos (⁹⁵Mo e ⁹⁷Mo) que possuem spin nuclear igual a 5/2 cada e que prefazem uma abundância isotópica total de 25,5% [1]. Relativamente ao tungstênio, este possui um isótopo, ¹⁸³W, com spin nuclear igual a 1/2, prefazendo uma abundância isotópica de 14% [2]. Quanto ao titânio, este possui o isótopo ⁴⁷Ti com spin nuclear 5/2 e o isótopo ⁴⁹Ti com spin nuclear de 7/2 prefazendo uma abundância isotópica total de 12,85%[3].

A figura seguinte apresenta os espectros de EPR para as diferentes soluções preparadas sem ácido oxálico e sem qualquer exposição à radiação ultravioleta, utilizando uma temperatura de 7K.

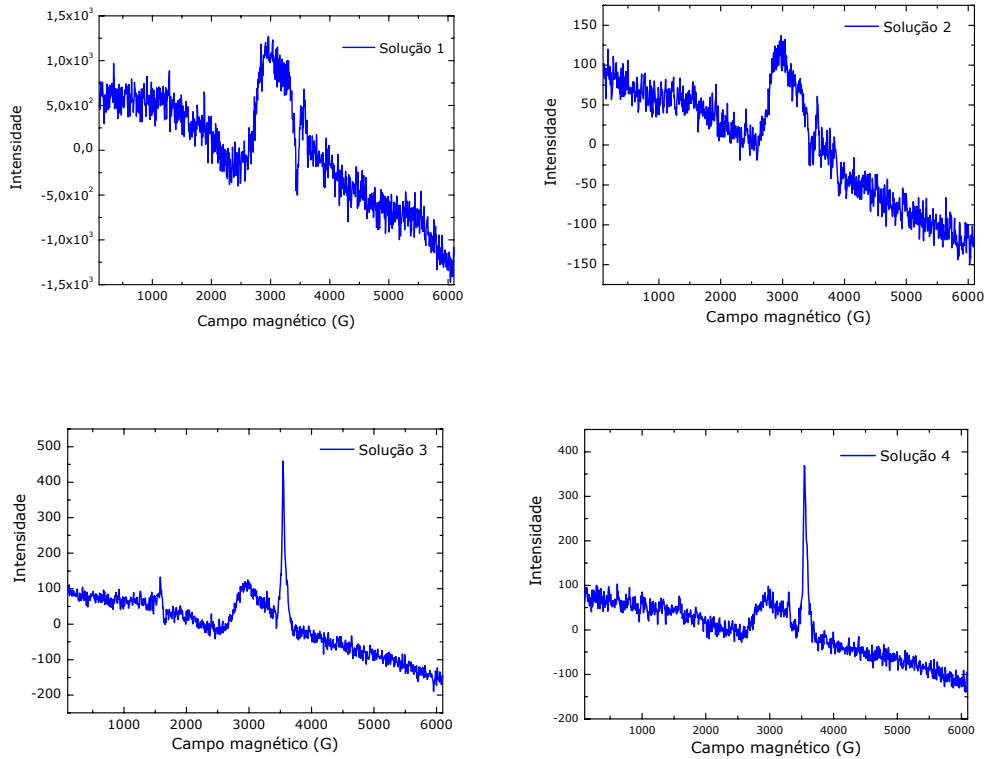
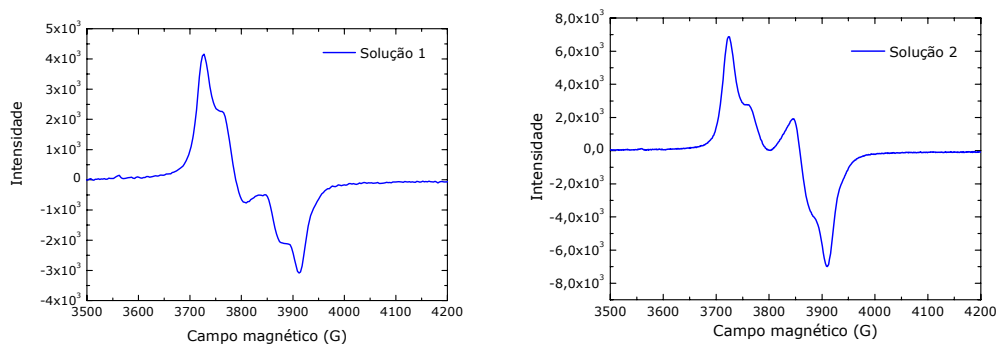


Figura 3.17 Espectros de EPR para as diferentes soluções preparadas sem ácido oxálico e sem qualquer exposição à radiação ultravioleta.

Os espectros de EPR das diferentes soluções mostram-se silenciosos em diversas condições experimentais de aquisição de espectro (diferentes temperaturas), o que indica tratarem-se de materiais diamagnéticos, não exibindo sinal de EPR.

A figura 3.18 apresenta os espectros de EPR, obtidos a 25K, para as diferentes soluções preparadas sem ácido oxálico expostas à radiação ultravioleta durante 30 minutos.



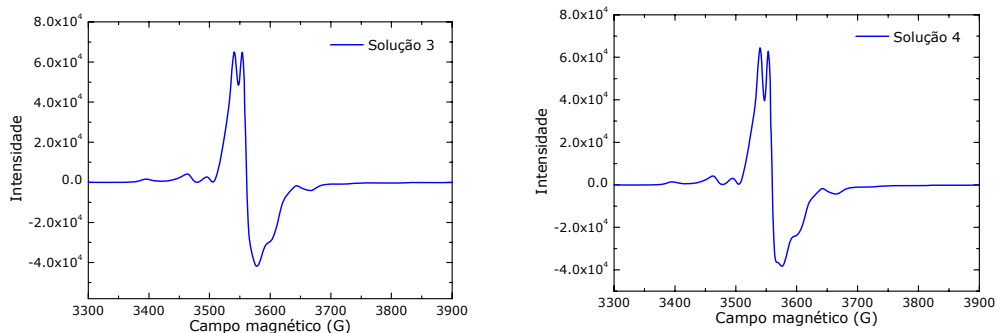


Figura 3.18 Espectros de EPR para as diferentes soluções preparadas sem ácido oxálico expostas à radiação ultravioleta durante 30 minutos.

A presença das espécies W(IV) e Mo(IV) foram confirmadas pelas medidas obtidas por EPR. Após a exposição a radiação UV, as soluções exibem a presença de iões estáveis de molibdénio (IV) e tungsténio (IV) paramagnético, sendo estes os elementos responsáveis pela formação de cor azul. Relativamente à presença do ião de titânio (III), esta não se verificou para as diferentes temperaturas utilizadas nas aquisições dos espectros das soluções 2 e 4, o que foi para nós um resultado inesperado. De acordo com a literatura, podemos afirmar que a presença das espécies Ti(III) não se verificou pelo pouco tempo de exposição das amostras à radiação UV [4]. Assim sendo, a reacção de fotoexcitação e consequente redução:



não se verificou com apenas 30 minutos de exposição a luz UV.

REFERÊNCIAS

- [1] T. He, J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide", *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol.4 (2003), p. 125-143
- [2] L. Bih, L. Abbas, M. Azrou, Y. El Amraou, A. Nadir, "EPR investigation and thermal study of $yA_2O-(1-y)[0.25(WO_3)_2-0.75(P_2O_5)]$ ($A=Li, Na$) glasses", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 81 (2005), p. 57-60
- [3] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, "Isotope shift and hyperfine structure measurements in titanium", *Z. Phys. D*, vol.31 (1994), 145-148
- [4] M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, G. Jin, "Photochromism of titanium oxide sol and gel", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20 (2001), p. 485-486

4 CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho pretendíamos desenvolver e estudar tintas/soluções fotocromicas para aplicação futura em etiquetas/embalagens inteligentes de produtos alimentares/farmacêuticos.

Como materiais activos no processo de fotocromismo foram seleccionados os óxidos de tungsténio, molibdénio e titânio, sendo que os dois últimos foram utilizados como dopantes.

Todas as soluções preparadas foram depositadas por *drop-coating* em 2 substratos de papel com espessuras diferentes.

A caracterização óptica das amostras foi efectuada antes de exposição a radiação UV e após exposições de 5, 10, 15 e 30 minutos. Com o aumento do tempo de exposição à luz UV, foi evidente para todas as amostras o aumento gradual na tonalidade até aos primeiros 15 minutos, sendo que a partir deste ponto parece existir uma saturação da cor.

Relativamente à adição de ácido oxálico, efectuada às diferentes soluções preparadas, não foi observada nenhuma influência directa no fenómeno de fotocromismo.

Com a caracterização das amostras de papel impregnadas, observamos que o papel 1 permite obter diferenças de cor mais acentuadas (ΔE^*) relativamente ao papel 2, visto ser um papel de espessura superior, que apresenta mais 20 μm , apresentando também mais irregularidades nas fibras, originando um maior número de pontos de ancoragem às soluções e conseqüentemente, melhor impregnação das mesmas.

As medidas de difracção de raios-X, revelaram que os diferentes pós obtidos na preparação das diferentes soluções, são todos eles cristalinos, sendo que apresentam cristalinidade de compostos singulares e não de compósitos dos diferentes metais de transição utilizados na preparação dos mesmos.

As medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica, permitiram-nos concluir que o óxido de titânio por nós seleccionado, não se reduz, ou seja, não apresenta por fotoexcitação a formação do ião Ti(III) , pelo que não participa no dispositivo como material activo no processo de fotocromismo. Sendo que este óxido apresenta propriedades fotocromicas, concluímos que o tempo de exposição à radiação UV não foi o suficiente para a ocorrência da reacção de redução. No entanto, as amostras com soluções cuja composição inclui este óxido,

revelaram uma excelente recuperação da cor inicial (sem aplicação de radiação UV), apresentando desta forma, dispositivos com menor ou nenhuma memória óptica.

Relativamente à influência da presença de óxido de molibdénio nas soluções, verificamos exactamente o oposto do comportamento da presença de óxido de titânio. As amostras contendo óxido de molibdénio apresentam memória óptica mesmo após um mês depois de coloradas devido à radiação de luz UV, possuindo também uma densidade óptica bastante razoável.

Assim, é possível o desenvolvimento de etiquetas com ou sem memória óptica consoante a aplicação que queiramos.

ANEXOS

- **Lista das referências das fichas dos difractogramas utilizados para a identificação dos picos nos espectros de raios-X obtidos**
- **Tabela das coordenadas L^* , a^* , b^* obtidas nas medidas de colorimetria e respectivo cálculo de ΔH^* e ΔE^***

■ **Referências das fichas dos difractogramas utilizados na identificação dos picos nos espectros de raios-X obtidos**

[W₁₈O₄₉] B. Raveau, M. Goreaud, P. H. Labbe, M. Lamire, *Revue de Chimie Minerale*, vol. 24 (1987), p. 369

[((W(H₂O))O₂(O₂))] R. Thouvenot, M. S. Whittingham, P. Yu Zavalii, J. Livage, S. Castro Garcia, B. Pecquenard, *Chemistry of Materials* (1,1989-, vol. 10 (1998), p. 1882

[((W(H₂O))O₂(O₂))(H₂O)_{1,66}] R. Thouvenot, M. S. Whittingham, P. Yu Zavalii, J. Livage, S. Castro Garcia, B. Pecquenard, *Chemistry of Materials* (1,1989-, vol. 10 (1998), p. 1882

[MoO₃(H₂O)₂] I. Lindqvist, *Acta Chemica Scandinavica* (1-27, 1973-42, 1988), vol.4 (1950), p. 650

[MoO₃H₂O] E. Dubler, J. R. Guenter, H. R. Oswald, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 13 (1975), p. 330

[Mo₂O₅(OH)] K. A. Wilhelmi, *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 23 (1969), p. 419

[TiO₂] H. Takei, K. Aoki, T. Kumagai, N. Nonose, Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 113 (1994), p. 27

■ Tabela das coordenadas L*, a*, b* obtidas nas medidas de colorimetria e respectivo calculo de ΔH^* e ΔE^*

Nome	Tipo de papel	Solução	Tempo de exposição (min)	L*	a*	b*	$\Delta H = \sqrt{(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta C)^2}^{1/2}$	$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}^{1/2}$
Amostra 1	Filtro1	Referência - branco	0	88,6	0,2	-0,6		
Amostra 2	Filtro1	Mix W+Mo	0	86,9	3,1	4,83	3,452724193	6,683943772
Amostra 3	Filtro1	Mix W+Mo	0	87,7	3,2	4,9	3,479434622	6,320363914
Amostra 4	Filtro1	Mix W+Mo	0	87,5	3,4	5,49	3,678307255	6,999357113
Amostra 5	Filtro1	Mix W+Mo	0	87,5	2,4	3,49	2,943020534	4,763465125
Amostra 6	Filtro1	Mix W+Mo	0	88,2	3,8	6,66	4,037929062	8,139262866
Amostra 7R	Filtro1	Mix W+Mo	5	77,5	0,8	1,94	2,163640038	11,33790545
Amostra 8	Filtro1	Mix W+Mo	5	71,7	2,3	1,47	2,096733408	17,11714345
Amostra 9	Filtro1	Mix W+Mo	5	72,7	2,3	1,47	2,105369374	16,1495325
Amostra 10R	Filtro1	Mix W+Mo	5	79	1,6	3,07	2,732938366	10,36734778
Amostra 11	Filtro1	Mix W+Mo	5	74	2,3	3,09	2,784952651	15,21998029
Amostra 12	Filtro1	Mix W+Mo	10	65,8	1,2	1,38	1,87715964	22,91760241
Amostra 13	Filtro1	Mix W+Mo	10	66	0,8	1,69	2,023929749	22,73496646
Amostra 14	Filtro1	Mix W+Mo	10	65	0,6	1,76	2,056736895	23,72197504
Amostra 15R	Filtro1	Mix W+Mo	10	73,8	2,3	1,54	2,138	15,10074833
Amostra 16R	Filtro1	Mix W+Mo	10	69,6	0,7	3,97	3,090651406	19,49942307
Amostra 17	Filtro1	Mix W+Mo	15	66,7	-1	1,44	1,897691426	22,00245668
Amostra 18R	Filtro1	Mix W+Mo	15	65,5	0,2	2,11	2,260266333	23,19882971
Amostra 19	Filtro1	Mix W+Mo	15	63,6	0,2	1,58	1,950727376	25,07504138
Amostra 20	Filtro1	Mix W+Mo	15	73,2	1,2	3,34	2,834197103	15,8823361
Amostra 21R	Filtro1	Mix W+Mo	15	68	0,8	3	2,683337425	20,92080304
Amostra 22R	Filtro1	Mix W+Mo	30	65,8	1,2	1,38	1,87715964	22,91760241
Amostra 23R	Filtro1	Mix W+Mo	30	63,1	0,2	2,1	2,254865911	25,65248721
Amostra 24	Filtro1	Mix W+Mo	30	61,4	1,1	2,71	2,688583349	27,4192396
Amostra 25	Filtro1	Mix W+Mo	30	64,9	0,5	2,55	2,533745384	23,89638048
Amostra 26	Filtro1	Mix W+Mo	30	65,9	0,6	3,34	2,900768625	23,01253571
Amostra 27	Filtro2	Referência - branco	0	88,9	0,5	0,22	0	0
Amostra 28	Filtro2	Mix W+Mo	0	90,2	2,4	4,25	0,927150176	4,645535491
Amostra 29	Filtro2	Mix W+Mo	0	89,1	1,5	2,29	0,623203112	2,324349371
Amostra 30	Filtro2	Mix W+Mo	0	89,7	3,3	5,92	1,107901724	6,408314911
Amostra 31	Filtro2	Mix W+Mo	0	89,8	3,3	6,18	1,147383487	6,676293882
Amostra 32	Filtro2	Mix W+Mo	0	89,5	3,5	6,58	1,190318775	7,081638229
Amostra 33	Filtro2	Mix W+Mo	5	84,8	2,5	3,54	0,730731224	5,725469413
Amostra 34	Filtro2	Mix W+Mo	5	85,8	2,4	3,74	0,810592137	5,068214676
Amostra 35	Filtro2	Mix W+Mo	5	83,8	2,2	4,53	1,02860042	6,947445574
Amostra	Filtro2	Mix W+Mo	5	81,7	-	4,98	1,226729197	8,74131569

36					1,8			
Amostra 37	Filtro2	Mix W+Mo	5	82,6	1,5	5,94	1,472190675	8,626638975
Amostra 38	Filtro2	Mix W+Mo	10	79,5	1,7	4,4	1,122262679	10,3994471
Amostra 39	Filtro2	Mix W+Mo	10	80,1	1,5	4,31	1,141357392	9,765049923
Amostra 40R	Filtro2	Mix W+Mo	10	79	1,2	4,28	1,223168848	10,73495692
Amostra 41	Filtro2	Mix W+Mo	10	79,6	1,4	5,17	1,350800398	10,59653245
Amostra 42	Filtro2	Mix W+Mo	10	77,8	1,2	4,34	1,230862091	11,94856058
Amostra 43	Filtro2	Mix W+Mo	15	77,5	-1	4,66	1,350651619	12,33029602
Amostra 44	Filtro2	Mix W+Mo	15	79,5	0,8	6,6	1,733552677	11,43358649
Amostra 45R	Filtro2	Mix W+Mo	15	77,2	0,9	5,45	1,525039678	12,89665848
Amostra 46	Filtro2	Mix W+Mo	15	76,5	0,8	5,86	1,615962587	13,70936176
Amostra 47	Filtro2	Mix W+Mo	15	75,7	0,7	5,23	1,544590563	14,12969568
Amostra 48	Filtro2	Mix W+Mo	30	77,7	0,5	6,96	1,873853953	13,07163723
Amostra 49	Filtro2	Mix W+Mo	30	75,7	-1	5,6	1,537500486	14,32820296
Amostra 50	Filtro2	Mix W+Mo	30	77	0,9	5,43	1,53356123	13,04249209
Amostra 51	Filtro2	Mix W+Mo	30	75,2	0,4	6,62	1,833797243	15,20281882
Amostra 52	Filtro2	Mix W+Mo	30	74,9	0,5	6,1	1,740781709	15,26769793
Amostra 53	Filtro1	Mix W+Ti	0	88,4	0,2	0,64	0,009999695	0,213775583
Amostra 54	Filtro1	Mix W+Ti	0	88,1	0,1	0,69	0,049102028	0,430581003
Amostra 55	Filtro1	Mix W+Ti	0	87,2	0,2	0,75	0,034789822	1,358307771
Amostra 56	Filtro1	Mix W+Ti	0	88,5	0,1	0,67	0,044880418	0,11045361
Amostra 57	Filtro1	Mix W+Ti	0	88,2	0,1	0,64	0,028855578	0,382622529
Amostra 58	--	--	--	--	--	--	#VALUE!	0
Amostra 59	Filtro2	Mix W+Ti	0	89,8	0,4	0,22	0,018231419	0,90088845
Amostra 60	Filtro2	Mix W+Ti	0	89,3	0,4	0,28	0,062052111	0,336005952
Amostra 61	Filtro2	Mix W+Ti	0	90,3	0,4	0,34	0,112092098	1,345511055
Amostra 62	Filtro2	Mix W+Ti	0	89,7	0,4	0,29	0,101743807	0,787210264
Amostra 63	Filtro2	Mix W+Ti	0	91,4	0,4	0,58	0,29015233	2,476489451
Amostra 64	Filtro1	Mix W+Ti	5	75,9	1,1	9,61	0,354072556	15,57660425
Amostra 65	Filtro1	Mix W+Ti	5	76,7	1,3	8,97	0,271519792	14,55420901
Amostra 66	Filtro1	Mix W+Ti	5	76,6	1,4	8,23	0,206971364	14,27513222
Amostra 67	Filtro1	Mix W+Ti	5	75,6	1,4	9,34	0,2731573	15,65520361
Amostra 68	Filtro1	Mix W+Ti	5	71,1	1,4	11,4	0,361101312	20,62306718
Amostra 69	Filtro2	Mix W+Ti	5	86,3	1,2	1,25	1,101990032	3,086972627
Amostra 70	Filtro2	Mix W+Ti	5	85,6	1,4	1,99	1,430623852	4,161381982
Amostra 71	Filtro2	Mix W+Ti	5	82,6	1,6	-4,5	2,308727748	8,017630573
Amostra 72	Filtro2	Mix W+Ti	5	82,9	1,5	4,35	2,280909629	7,631893605
Amostra 73	Filtro2	Mix W+Ti	5	80	1,7	7,26	3,027858743	11,69523407
Amostra 74	Filtro1	Mix W+Ti	10	67,7	0,4	-14	0,68485087	24,82786539
Amostra	Filtro1	Mix W+Ti	10	67,4	-	-	0,651924828	25,01022591

75					0,5	13,9		
Amostra 76	Filtro1	Mix W+Ti	10	74,2	1,3	-8,9	0,280677474	16,64915013
Amostra 77	Filtro1	Mix W+Ti	10	71,7	1,2	11,1	0,409795378	19,84087952
Amostra 78	Filtro1	Mix W+Ti	10	67,3	1,1	-13	0,507656356	24,62516396
Amostra 79	Filtro2	Mix W+Ti	10	79,5	1,8	6,61	2,853955128	11,73886707
Amostra 80	Filtro2	Mix W+Ti	10	76,8	1,9	8,22	3,222695694	14,84448046
Amostra 81	Filtro2	Mix W+Ti	10	76,8	1,8	8,23	3,230176189	14,82100199
Amostra 82	Filtro2	Mix W+Ti	10	76,2	1,8	8,08	3,193894176	15,23522563
Amostra 83	Filtro2	Mix W+Ti	10	73,2	1,5	-11	3,82092026	19,35494252
Amostra 84	Filtro1	Mix W+Ti	15	63,3	0,2	15,7	0,859716845	29,43530533
Amostra 85	Filtro1	Mix W+Ti	15	64,3	0,1	14,9	0,768738258	28,16251764
Amostra 86	Filtro1	Mix W+Ti	15	64,8	0,5	14,1	0,659125305	27,35224671
Amostra87	Filtro1	Mix W+Ti	15	65,2	0,5	14,2	0,66429973	27,03796035
Amostra 88	Filtro1	Mix W+Ti	15	64,2	0,7	-14	0,624802334	27,83829377
Amostra 89	Filtro2	Mix W+Ti	15	74,9	1,8	9,82	3,569096718	17,34179921
Amostra 90	Filtro2	Mix W+Ti	15	72,1	1,6	11,1	3,84086007	20,35470953
Amostra 91	Filtro2	Mix W+Ti	15	72,6	1,6	10,4	3,690454005	19,49835634
Amostra 92	Filtro2	Mix W+Ti	15	70,1	1,2	11,6	3,964604694	22,25824791
Amostra 93	Filtro2	Mix W+Ti	15	69,9	1,1	12,3	4,098507385	22,85042888
Amostra 94	Filtro1	Mix W+Ti	30	61	0,5	15,8	0,904701818	31,5021412
Amostra 95	Filtro1	Mix W+Ti	30	62,2	0,1	15,3	0,828966404	30,20947037
Amostra 96	Filtro1	Mix W+Ti	30	63	0,4	14,1	0,694982831	28,9323314
Amostra 97	Filtro1	Mix W+Ti	30	62,7	0,3	14,5	0,72530549	29,34023176
Amostra 98	Filtro1	Mix W+Ti	30	61,6	0,4	14,3	0,701244903	30,26893622
Amostra 99	Filtro2	Mix W+Ti	30	71,9	1,6	10,9	3,790090165	20,37912167
Amostra 100	Filtro2	Mix W+Ti	30	71,4	1,8	10,5	3,699641796	20,56745731
Amostra 101	Filtro2	Mix W+Ti	30	72,4	1,7	10,2	3,648466644	19,54410909
Amostra 102	Filtro2	Mix W+Ti	30	69,8	1,2	11,1	3,866609364	22,28857555
Amostra 103	Filtro2	Mix W+Ti	30	70,4	1,4	10,7	3,773280138	21,52731288
Amostra 104	Filtro1	W	0	89,2	0,2	0,49	0,093112896	0,681615728
Amostra 105	Filtro1	W	0	88,2	0,2	-0,5	0,059072628	0,365239647
Amostra 106	Filtro1	W	0	89,1	0,3	0,44	0,143168181	0,542033209
Amostra 107	Filtro1	W	0	88,1	0,2	0,46	0,124784106	0,487442304
Amostra 108	Filtro1	W	0	87,6	0,2	0,52	0,062654171	0,984073168
Amostra 109	Filtro2	W	0	90,7	0,6	0,75	0,317353461	1,803801541
Amostra 110	Filtro2	W	0	91	0,5	0,72	0,323946532	2,091841294
Amostra 111	Filtro2	W	0	89,7	0,5	0,42	0,153788596	0,737902433
Amostra 112	Filtro2	W	0	90	0,5	0,5	0,200824355	1,05848949
Amostra 113	Filtro2	W	0	90	0,5	0,47	0,175087486	1,090229334
Amostra	Filtro1	W	5	80,9	-	-	0,200648788	10,30895727

114					1,3	7,39		
Amostra 115	Filtro1	W	5	76,9	1,2	9,38	0,327959399	14,66351936
Amostra 116	Filtro1	W	5	75,5	1,3	10,2	0,343696125	16,29137195
Amostra 117	Filtro1	W	5	74,6	1,4	10,3	0,324895511	17,00621651
Amostra 118	Filtro1	W	5	72,9	1,6	10,8	0,296878889	18,75230652
Amostra 119	Filtro2	W	5	84,6	1,5	3,99	2,162384306	6,136953642
Amostra 120	Filtro2	W	5	82,2	1,5	-5,5	2,604060192	8,909736247
Amostra 121R	Filtro2	W	5	84,4	1,7	0,97	0,925468536	4,858096335
Amostra 122	Filtro2	W	5	82,5	1,5	4,98	2,455046078	8,325635111
Amostra 123	Filtro2	W	5	83,3	1,6	4,04	2,162143973	7,173736823
Amostra 124	Filtro1	W	10	72,4	1,1	11,6	0,451766045	19,58593883
Amostra 125	Filtro1	W	10	73,6	-1	11,6	0,46542605	18,5866565
Amostra 126	Filtro1	W	10	70,5	1,1	12,6	0,487213672	21,69252406
Amostra 127	Filtro1	W	10	72	1,4	11,1	0,356883157	19,5970457
Amostra 128	Filtro1	W	10	72,3	1,5	10,7	0,302261097	19,19887757
Amostra 129	Filtro2	W	10	77,3	1,7	8,49	3,294185104	14,59512932
Amostra 130	Filtro2	W	10	78,3	1,7	7,31	3,031754004	13,13734753
Amostra 131R	Filtro2	W	10	82,1	1,5	4,96	2,45181711	8,614946314
Amostra 132	Filtro2	W	10	73,8	1,5	10,7	3,761986303	18,71635381
Amostra 133R	Filtro2	W	10	78,5	2,5	6,05	2,636164357	12,32237802
Amostra 134	Filtro1	W	15	62,3	0,1	16,9	0,86917265	30,95033118
Amostra 135	Filtro1	W	15	61,6	0	16,7	0,843568692	31,41398096
Amostra 136R	Filtro1	W	15	70,3	1,6	11,6	0,344201799	21,36257709
Amostra 137	Filtro1	W	15	65	0,8	15,1	0,635640741	27,67105889
Amostra 138	Filtro1	W	15	68	1,4	12,9	0,43811378	23,97865926
Amostra 139	Filtro2	W	15	71,8	1,4	12,2	4,044021523	21,14991017
Amostra 140R	Filtro2	W	15	74,6	-3	9,04	3,285759423	17,248713
Amostra 141R	Filtro2	W	15	76	1,7	8,52	3,307033657	15,67172613
Amostra 142	Filtro2	W	15	70,3	1,3	12,1	4,032906623	22,31378274
Amostra 143R	Filtro2	W	15	74,3	1,9	9,69	3,530883324	17,73567309
Amostra 144	Filtro1	W	30	61,3	0,1	15,9	0,8312752	31,28060262
Amostra 145	Filtro1	W	30	61,7	0,6	-15	0,670229359	30,45343002
Amostra 146R	Filtro1	W	30	64,1	0,5	15,6	0,717619056	28,68087516
Amostra 147	Filtro1	W	30	64	-1	13,4	0,529802894	27,71899168
Amostra 148	Filtro1	W	30	66,2	1,1	-13	0,501488559	25,53070504
Amostra 149	Filtro2	W	30	69,4	1,8	12,1	3,98404132	23,08830656
Amostra 150R	Filtro2	W	30	69,7	1,2	12,9	4,192044569	23,34724609
Amostra 151	Filtro2	W	30	64,3	1,5	13,5	4,264339432	28,23756009
Amostra 152	Filtro2	W	30	65,6	1,7	11,3	3,866321482	26,08304622
Amostra	Filtro2	W	30	69,4	-	-	4,072837041	23,22453444

153R					1,2	12,2		
Amostra 154	Filtro 1 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	85,5	3,6	6,69	4,038369955	8,625276807
Amostra 155	Filtro 1 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	85,9	4,5	8,62	4,579613045	10,5296961
Amostra 156	Filtro 1 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	85,8	4,7	9,21	4,732273941	11,17702107
Amostra 157	Filtro 1 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	86,9	4,9	9,82	4,883936512	11,58094124
Amostra 158	Filtro 1 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	86	4,9	9,69	4,8518756	11,61338021
Amostra 159	Filtro 2 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	87	1,3	2,08	0,619072445	2,782444968
Amostra 160	Filtro 2 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	87,8	3,5	6,85	1,247225832	7,381964508
Amostra 161	Filtro 2 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	87,1	-3	5,77	1,129687826	6,373178171
Amostra 162	Filtro 2 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	87,3	3,3	6,4	1,204087277	6,973126989
Amostra 163	Filtro 2 s/exposição	Mix W+Mo+Ti	0	88,1	3,7	7,66	1,342833249	8,183507805
Amostra 164	Filtro 1_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	73,5	2,7	2,78	2,699062583	15,64223769
Amostra 165	Filtro 1_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	68,1	1,5	2,58	2,511485238	20,77538447
Amostra 166	Filtro 1_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	69,6	1,8	2,9	2,669562585	19,39479827
Amostra 167	Filtro 1_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	71,3	-2	2,21	2,391417777	17,56519855
Amostra 168	Filtro 1_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	70,6	-2	4,02	3,125672655	18,60121501
Amostra 169	Filtro 2_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	80,1	-2	5,04	1,180416596	10,23682568
Amostra 170	Filtro 2_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	81,5	2,3	5,73	1,273104349	9,407879676
Amostra 171	Filtro 2_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	78,3	1,9	4,99	1,208249533	11,76456119
Amostra 172	Filtro 2_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	78,8	1,7	5,19	1,292031585	11,39500768
Amostra 173R	Filtro 2_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	5	80,3	-1	7,58	1,860870251	11,35325944
Amostra 174	Filtro 1_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	66,6	1,1	3,4	2,857331135	22,32020833
Amostra 175	Filtro 1_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	63,5	-0	2,55	2,494745676	25,29733188
Amostra 176	Filtro 1_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	67,6	0,3	3,73	3,003482639	21,38367134
Amostra 177	Filtro 1_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	62,7	0,7	3,38	2,924006373	26,18751993
Amostra 178	Filtro 1_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	65,6	0,5	4,26	3,206920836	23,46099316
Amostra 179	Filtro 2_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	77,8	1,5	5,69	1,426512764	12,46462996
Amostra 180	Filtro 2_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	79,4	1,8	6,54	1,507490327	11,50280835
Amostra 181	Filtro 2_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	77,2	1,4	6,24	1,540751632	13,23944863
Amostra 182	Filtro 2_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	75,4	-1	6,18	1,628631923	14,83135193
Amostra 183R	Filtro 2_5 min exp.	Mix W+Mo+Ti	10	79,2	1,5	5,78	1,440856967	11,24022242
Amostra 184	Filtro 1_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	66,5	1,1	3,98	3,09070908	22,51173916
Amostra 185	Filtro 1_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	62,5	0,3	3,65	3,005469475	26,40864442
Amostra 186	Filtro 1_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	65,2	0,1	4,23	3,210560697	23,81510865
Amostra 187	Filtro 1_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	62,5	0,7	3,93	3,144347959	26,4739759
Amostra 188	Filtro 1_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	65,3	0,4	4,85	3,424516967	23,86239301
Amostra 189	Filtro 2_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	73,5	2,7	2,78	0,478672566	15,81169504
Amostra 190R	Filtro 2_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	75,6	1,4	7,61	1,783063538	15,24178795
Amostra 191	Filtro 2_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	69,6	1,8	2,9	0,736341787	19,61745396
Amostra	Filtro 2_15 min	Mix W+Mo+Ti	15	71,3	-2	2,21	0,459687214	17,80050842

192	exp.							
Amostra 193R	Filtro 2_10 min exp.	Mix W+Mo+Ti	15	78,3	1,1	6,86	1,72237716	12,60010317
Amostra 194	Filtro 1_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	62,1	0,2	4,55	3,344251036	26,97869159
Amostra 195	Filtro 1_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	58,1	1,6	4,05	3,280951511	30,86197823
Amostra 196	Filtro 1_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	57,8	1,8	4,49	3,460012706	31,21029638
Amostra 197	Filtro 1_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	58,2	1,8	4,22	3,361210443	30,76994313
Amostra 198	Filtro 1_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	61,4	0,9	5,14	3,593081913	27,81739923
Amostra 199	Filtro 2_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	73,9	1,4	7,67	1,792235057	16,8260542
Amostra 200R	Filtro 2_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	68,1	1,5	2,58	0,72433851	21,02680432
Amostra 201	Filtro 2_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	73,6	0,8	7,7	1,905640336	17,08850198
Amostra 202	Filtro 2_30 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	72,2	0,4	7,52	1,966446667	18,29918031
Amostra 203R	Filtro 2_15 min exp.	Mix W+Mo+Ti	30	70,6	-2	4,02	0,954620343	18,75788101