

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

MARCIA REGINA WERNER SCHNEIDER ABDALA

(Organizadora)

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Atena Editora

2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant'Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

C569 Ciência e engenharia de materiais 4 [recurso eletrônico] / Marcia Regina Werner Schneider Abdala. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018. – (Ciência e Engenharia de Materiais; v. 4)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-85107-64-2

DOI 10.22533/at.ed.642182910

1. Engenharia. 2. Materiais I. Abdala, Marcia Regina Werner Schneider. II. Série.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Você já percebeu a importância dos materiais na sua vida diária? Os materiais estão provavelmente mais imersos na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Diferentes segmentos como habitação, saúde, transportes, segurança, informação/comunicação, vestuário, entre outros, são influenciados em maior ou menor grau pelos materiais.

De fato a utilização dos materiais sempre foi tão importante que os períodos antigos eram denominados de acordo com os materiais utilizados pela sociedade primitiva, como a Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc.

A humanidade está em constante evolução, e os materiais não são exceções. Com o avanço da ciência e da tecnologia a cada dia surgem novos materiais com características específicas que permitem aplicações pormenorizadas e inovação nas mais diferentes áreas.

Todos os dias centenas de pesquisadores estão atentos ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento dos existentes de forma a integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras.

Estamos entrando em uma nova era caracterizada por novos materiais que podem tornar o futuro mais fácil, seguro e sustentável. O campo da Ciência e Engenharia de Materiais aplicada está seguindo por novos caminhos. A iminente escassez de recursos está exigindo inovações e ideias criativas.

Nesse sentido, este livro evidencia a importância da Ciência e Engenharia de Materiais, apresentando uma coletânea de trabalhos, composta por quatro volumes, que permitem conhecer mais profundamente os diferentes materiais, mediante um exame das relações entre a sua estrutura, as suas propriedades e o seu processamento.

Considerando que a utilização de materiais e os projetos de engenharia mudam continuamente e que o ritmo desta mudança se acelera, não há como prever os avanços de longo prazo nesta área. A busca por novos materiais prossegue continuamente...

Boa leitura!

Marcia Regina Werner Schneider Abdala

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO COMPARATIVO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE ENTRE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM TECIDOS DE ALTO DESEMPENHO	
<i>Helen Fernandes de Sousa</i>	
<i>Eval Oliveira Miranda Junior</i>	
<i>Ana Claudia Rangel da Conceição</i>	
<i>Victor Antunes Silva Barbosa</i>	
<i>Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto</i>	
<i>Mirtânia Antunes Leão</i>	
CAPÍTULO 2	15
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM TECIDO HÍBRIDO DE KEVLAR-CARBONO: INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	
<i>Eval Oliveira Miranda Junior</i>	
<i>Helen Fernandes de Sousa</i>	
<i>Ana Claudia Rangel da Conceição</i>	
<i>Victor Antunes Silva Barbosa</i>	
<i>Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto</i>	
<i>Mirtânia Antunes Leão</i>	
CAPÍTULO 3	25
FRICTION AND WEAR OF NANOCOMPOSITES POLYSTYRENE / KAOLINITE	
<i>José Costa de Macêdo Neto</i>	
<i>Ana Emília Guedes</i>	
<i>Nayra Reis do Nascimento</i>	
<i>João Evangelista Neto</i>	
<i>Waldeir Silva Dias</i>	
<i>Bruno Mello de Freitas</i>	
<i>Solenise Pinto Rodrigues Kimura</i>	
<i>Eduardo Rafael Barreda</i>	
CAPÍTULO 4	33
INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CAULIM E DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NO ÍNDICE DE FLUIDEZ DE COMPÓSITOS PEAD/CAULIM	
<i>Márcio Alves de Lima</i>	
<i>Gilmara Brandão Pereira</i>	
<i>Ezequiel de Andrade Silva</i>	
<i>Cirlene Fourquet Bandeira</i>	
<i>Roberto de Oliveira Magnago</i>	
<i>Sérgio Roberto Montoro</i>	
CAPÍTULO 5	40
ESTUDO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL EM LAMINADOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	
<i>Sérgio Renan Lopes Tinô</i>	
<i>Ana Claudia de Melo Caldas Batista</i>	
<i>Raphael Siqueira Fontes</i>	
<i>Eve Maria Freire de Aquino</i>	
CAPÍTULO 6	48
ANÁLISE MECÂNICA DE ESTRUTURAS SANDUÍCHES COM DIFERENTES NÚCLEOS	
<i>Vanessa Cristina Da Costa Oliveira</i>	
<i>Vanessa Maria Yae Do Rosário Taketa</i>	
<i>Carmen Gilda Barroso Tavares Dias</i>	

CAPÍTULO 7 58

MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS POR FIBRAS DE ALGODÃO CONTÍNUAS E ALINHADAS

César Tadeu Nasser Medeiros Branco
Wassim Raja El Banna
Deibson Silva da Costa
Roberto Tetsuo Fujiyama

CAPÍTULO 8 66

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E RESÍDUO DE COURO APLICADO COMO ISOLANTE TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Maria Alessandra Bacaro Boscoli
Fernando Sérgio Okimoto
Saulo Guths
Guilherme Dognani
Eduardo Roque Budemberg
Ado Eloizo Job

CAPÍTULO 9 82

ANÁLISE COMPARATIVA DE UM MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FIBRA DE PIAÇAVA DO AMAZONAS.

Waldeir Silva Dias
Bruno Mello de Freitas
José Costa de Macedo Neto
Guilherme Moreira dos Santos
Solenise Pinto Rodrigues Kimura
Sarah Elisa Medeiros
João Christian Paixão Fonseca

CAPÍTULO 10 92

ANALYSIS OF THE STIFFNESS OF DOWEL LAMINATED TIMBER (DLT) PANELS MADE WITH LAMELLAS OF PINUS TAEDA AND ELLIOTTII WITH DOWELS OF PELTOGYNE SPP., LEGUMINOSAE

Marcos Cesar de Moraes Pereira
Carlito Calil Junior

CAPÍTULO 11 98

NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO VERDE: COMPORTAMENTO MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira
Renato Lemos Cosse
Joyce Batista Azevedo
Tatianny Soares Alves
Renata Barbosa

CAPÍTULO 12 108

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira
Marisa Cristina Guimarães Rocha
Joaquim Teixeira de Assis
Jessica Verly
Ana Lúcia Nazareth da Silva
Luiz Carlos Bertolino

CAPÍTULO 13 123

COMPATIBILIZAÇÃO E EFEITO DA DEGRADAÇÃO TERMO-HIDROLÍTICA EM BLENDS PS/PCL

Danilo Diniz Siqueira
Dayanne Diniz de Souza Moraes

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira
Edcleide Maria Araújo
Danielly Campos França
Elieber Barros Barbosa
Amanda Dantas Oliveira

CAPÍTULO 14..... 139

MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE CARBETO DE SILÍCIO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Sandriely Sonaly Lima Oliveira
Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira
Bruna Aline Araújo
Keila Machado de Medeiros
Hélio de Lucena Lira
Edcleide Maria Araújo

CAPÍTULO 15..... 150

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA PELO MÉTODO SBS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE SUA APLICAÇÃO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA

Edvânia Trajano Teófilo
Gabriel Lucena de Oliveira
Radamés da Silva Teixeira
Francisco Diassis Cavalcante da Silva
Rosiane Maria da Costa Farias
Romualdo Rodrigues Menezes

CAPÍTULO 16..... 161

SINERGISMO ENTRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE FIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

CAPÍTULO 17..... 177

ADSORÇÃO DO POLI (3-OCTILTIOFENO) EM ÓXIDO DE ZINCO PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

Guilherme Arielo Rodrigues Maia
Guilherme José Turcatel Alves
Bianca Vanjura Dias
Gideã Taques Tractz
Leticia Fernanda Gonçalves Larsson
Everson do Prado Banczek
Sandra Regina Masetto Antunes
Paulo Rogério Pinto Rodrigues

SOBRE A ORGANIZADORA..... 186

SINERGISMO ENTRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE FIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais Porto
Alegre – RS

Annelise Kopp Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais Porto
Alegre – RS

RESUMO: Dentre os nanomateriais, as fibras são as nanoestruturas unidimensionais que mais têm chamado atenção, devido a sua: flexibilidade, propriedades ópticas e sua grande interação com outras áreas da ciência. A principal técnica empregada na síntese das fibras é o *electrospinning*, pois produz fibras/nanofibras com excelentes propriedades, como: elevada área superficial e porosidade. Posto isto, este trabalho pretende sintetizar fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 por *electrospinning*. Através da preparação de soluções precursoras contendo: ácido acético glacial, propóxido de titânio, polivinilpirrolidona 10% e ácido túngstico. As fibras obtidas foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min. A fotoatividade e o fotocromismo das amostras foi observado mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila e por colorimetria, respectivamente.

Segundo os resultados obtidos, a amostra de TiO_2/WO_3 800 °C foi mais eficiente na degradação do corante alaranjado de metila e na reflexão das cores. Percebe-se a ocorrência de uma sincronização entre as características químicas e físicas destes óxidos, além da formação de um maior número de vacâncias, sendo esta última um fator determinante para a existência da cor.

Palavras Chave: Dióxido de Titânio (TiO_2), Trióxido de Tungstênio (WO_3), *Electrospinning*.

ABSTRACT: Among the nanomaterials, fibers are the one - dimensional nanostructures that have attracted the most attention due to its flexibility, optical properties and its great interaction with other areas of science. The main technique used in fiber synthesis is *electrospinning*, as it produces fibers/nanofibers with excellent properties, such as: high surface area and porosity. Therefore, this work intends to synthesize TiO_2 and TiO_2/WO_3 fibers by *electrospinning*. Through the preparation of precursor solutions containing: glacial acetic acid, titanium propoxide, 10% polyvinylpyrrolidone and tungstic acid. The obtained fibers were heat treated between 650 °C and 800 °C, with a 1 hour threshold and a heating rate of 1.4 °C/min. Photoactivity and photochromism of the samples were observed by degradation assays of 125 mL of a 20 ppm solution of the methyl

orange dye and by colorimetry, respectively. According to the results obtained, the TiO_2/WO_3 800 °C sample was more efficient in the degradation of the methyl orange dye and color reflection. The occurrence of a synchronization between the chemical and physical characteristics of these oxides, besides the formation of a greater number of vacancies, the latter being a determining factor for the existence of the color.

KEYWORDS: Titanium Dioxide (TiO_2), Tungsten Trioxide (WO_3), Electrospinning.

1 | INTRODUÇÃO

O fotocromismo é um fenômeno reversível de mudança de cor, que ocorre em certos materiais quando recebem algum tipo de radiação eletromagnética, que pode ser: radiação ultravioleta, visível ou infravermelho (GONÇALVES, 2013; QUINTANILHA et al., 2014)

Os primeiros relatos envolvendo alterações de cor em materiais foi descrita na década de 1950, quando observou-se que o WO_3 na presença de H_2SO_4 (0,1 molar) exibia a cor azul. Entretanto somente em 1969 essa informação chamou a atenção de estudiosos, desde então, vários produtos têm sido investigados, tanto materiais orgânicos como inorgânicos: óxidos metálicos, complexos metálicos de valência variável, moléculas, polímeros conjugados, híbridos orgânicos e inorgânicos, entre outros (XING et al., 2014). Estes materiais fotocromáticos apresentam interessantes possibilidades de aplicações tecnológicas, pois alteram de forma reversível e visível sua cor, alterando suas propriedades ópticas, como consequência dos fenômenos de oxidação ou redução.

As propriedades ópticas compreendem a resposta de um material quando submetido a radiação eletromagnética e, em particular, a luz visível (CALLISTER, 2002).

O comportamento óptico de um material sólido é o resultado de suas interações com a radiação eletromagnética com comprimentos de onda dentro da região visível do espectro (CALLISTER, 2002). Quando a luz atinge a superfície de um objeto, um ou mais fenômenos correspondentes à cor podem ocorrer, que são: transmissão, absorção e reflexão (ZOLLINGER, 2001). Diversos mecanismos têm sido recomendados para descrever o efeito fotocromico, sendo os mais reconhecidos: dupla inserção de íons e elétrons, *small polaron* e formação de centros de cor via vacâncias de O_2 . Como este trabalho analisou o fotocromismo do ponto de vista da formação de centros de cores, através da geração de vacâncias de O_2 , relatamos abaixo uma pequena definição explicando como o fotocromismo é analisado através deste mecanismo.

- Formação de centros de cor através de vacâncias O_2 - Neste processo, o fotocromismo se manifesta através da geração de centros de absorção óptica. Esses centros são formados pela dissociação de moléculas de H_2O , ou de moléculas orgânicas contendo O_2 e H_2 adsorvidos em sua superfície. Estas moléculas são adicionadas ao material durante a sua preparação e são fornecedores de elétrons e prótons, os quais

irão originar os centros de absorção óptica no óxido (SOBRINHO, 2015; GALVÃO et al., 2003).

As vacâncias ou sítios vazios na rede é o mais simples dos defeitos pontuais, onde um átomo é retirado do local normalmente preenchido. As vacâncias podem surgir durante a solidificação, por excitação térmica em elevadas temperaturas, pela adição de solutos e impurezas, por processos de oxidação ou redução que causam uma alteração na estequiometria metal/ânion do composto, ou devido a vibrações atômicas que causam as mudanças de posições dos átomos de seus locais normais na rede (CHIANG et al., 1997).

Dentro do que foi abordado, a realização desta pesquisa se justifica pela necessidade do desenvolvimento de processos que visem a sustentabilidade. Pois, ainda que se tenha obtido melhorias nos processos de descontaminação de efluentes industriais através da fotocatalise heterogênea, vários trabalhos ainda vêm sendo desenvolvidos tratando deste assunto. Este contexto nos levou a investigar as propriedades fotocromicas de fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 através de testes colorimétricos correlacionando estes resultados com a sua atividade fotocatalítica. Notou-se a existência de certo sinergismo entre *óxidos de titânio e tungstênio quando ativados opticamente*.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

O protocolo e os parâmetros utilizado na produção das fibras de TiO_2 foram baseados no trabalho de (ALVES, 2008). A metodologia para a síntese do TiO_2/WO_3 foi adaptada a partir dos trabalhos de (ALVES, 2008; SOBRINHO, 2015; OLIVEIRA, 2012).

A Tabela 1 apresenta a massa molar dos principais reagentes utilizados na síntese das fibras por *electrospinning*.

Composto	Massa molar
Propóxido de titânio (IV) [98%]	284,22 g/mol
Ácido acético glacial	60,05 g/mol
Polivinilpirrolidona (PVP)	1.300 g/mol
Álcool etílico	58,08 g/mol
Ácido túngstico (H_2WO_4)	249,85 g/mol

Tabela 1. Massa molar dos principais reagentes utilizados na síntese das fibras.

As principais etapas para a produção das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 compreenderam:

i) Preparação das soluções precursoras (sem aquecimento):

Solução de TiO_2 – Foram misturados 2,5 mL de propóxido de titânio (TiP); 2 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). Esta solução foi obtida através da mistura de 10 g do polímero (PVP) em um béquer contendo 100 mL de álcool etílico, sem aquecimento e, sob constante agitação magnética, até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido.

Solução de TiO_2/WO_3 – À solução contendo titânio preparada previamente foram adicionados 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de H_2WO_4 , que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos.

ii) *Electrospinning*

Para a obtenção de fibras pelo processo de *electrospinning*, uma seringa plástica de 5 mL foi conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox de 1 mm de diâmetro interno e preenchida com a solução precursora de TiO_2 ou de TiO_2/WO_3 . A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e o coletor cilíndrico rotativo revestido por uma folha de papel alumínio foi de 12 cm. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV entre a agulha e o coletor. Uma bomba de infusão (KD Scientific) controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram coletadas a cada 30 minutos, durante o período de 4 horas para cada formulação (ALVES, 2008).

O equipamento utilizado para a síntese das fibras por *electrospinning* está demonstrado na Figura 1.

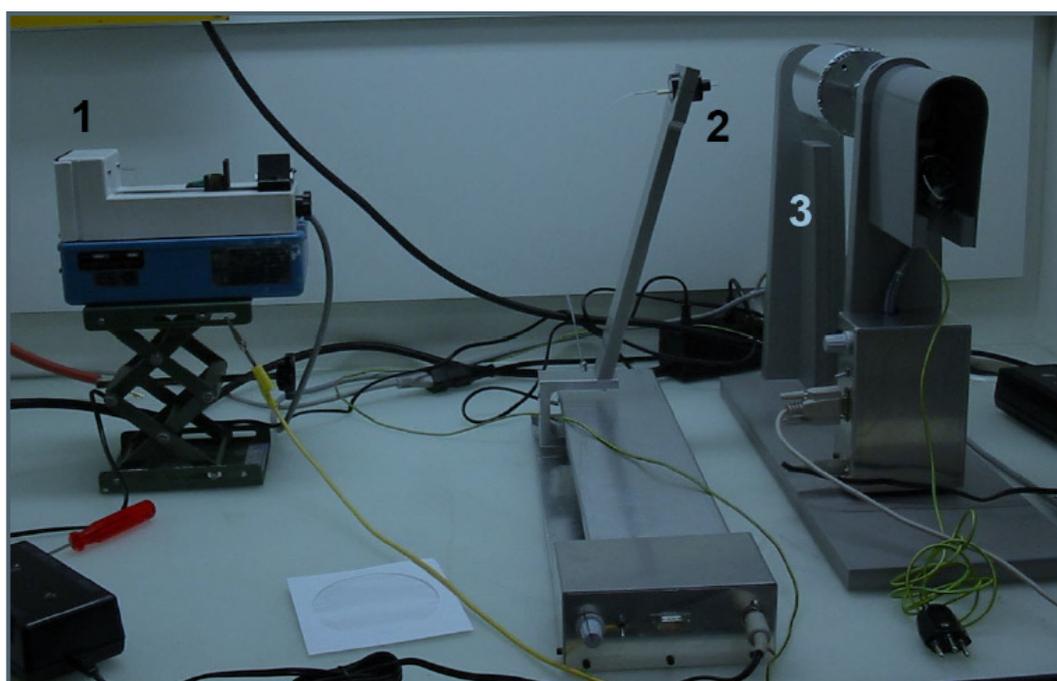


Figura 1. Equipamento para a síntese das fibras por *electrospinning*. (1) Bomba de infusão, (2) Conjunto seringa e agulha e (3) Coletor cilíndrico (ALVES, 2008).

iii) Tratamento térmico das fibras obtidas por *electrospinning*

O processo de sinterização das fibras ocorreu em um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, à temperatura de 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Os parâmetros processuais adotados foram; patamar de 60 minutos e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/min.

2.2 Métodos de caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, avaliação da atividade fotocatalítica, através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, sob iluminação UV.

Para a identificação das fases presentes foi utilizado um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação CuK α , operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05°/min e, com um passo de 1 segundo em uma faixa de 5 a 75 °.

A microestrutura foi identificada através de um MEV JSM 6060 que opera numa tensão de 0,1 a 30kV, podendo ser destinado às observações convencionais de imagem em elétrons secundários (SEI).

A atividade fotocatalítica das fibras de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ foi avaliada mediante o acompanhamento na alteração da concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV. O processo foi realizado em um reator fotocatalítico cuja radiação foi fornecida por 12 lâmpadas UV-A de 8 W (modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*). Os outros componentes do reator fotocatalítico compreenderam; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Antes do início de cada ensaio foi coletada uma alíquota de 4 mL da solução, definida como amostra inicial de referência (absorbância indicativa de concentração igual a 100% alaranjado de metila; tempo de reação de zero minutos). Esta primeira alíquota foi retirada antes da aplicação do sistema de luz, da circulação de água e do borbulhamento de ar.

Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras de TiO₂ ou de TiO₂/WO₃ foram adicionadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transportada para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura (30 °C). Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UV. Após o início do ensaio, com sistema de luz UV ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2 μ m e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, com acessório UMA).

O fotocromismo foi determinado através de testes colorimétricos. O equipamento utilizado foi um colorímetro (Colorium 2) com geometria óptica de 45°/0°, uma esfera

integradora $d/8^\circ$ e área de medição de 13 mm. A medição da cor refletida pela amostra simula um observador a 10° . Realiza-se a calibração do aparelho antes de dar início à análise, tendo dois pontos como referência, o zero e o branco padrão. Os dados são registrados pelo *software i7* que acompanha o equipamento.

O *software i7* registra várias informações para cada análise. As mais úteis para definir o índice de cor são as do sistema CIE- $L^*a^*b^*$. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a^* (vermelho e verde) e b^* (amarelo e azul). O L^* define a luminescência variando entre 0 a 100%. Os valores negativos de a^* indicam a influência do verde, valores positivos de a^* indicam a influência do vermelho. Os valores negativos de b^* indicam a influência do azul e os valores positivos de b^* indicam a influência do amarelo. No eixo L^* , 0% representa preto (ausência total de luz refletida) e 100% representa branco (reflexão total).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fases Presentes

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a $650^\circ C$, $700^\circ C$, $750^\circ C$ e $800^\circ C$. Tanto as fibras de TiO_2 , quanto as fibras de TiO_2/WO_3 STT apresentaram-se amorfas. As fibras de TiO_2 tratadas até a temperatura de $700^\circ C$ tiveram somente a presença da fase anatase (JCPDS 01-078-2486), com o primeiro pico característico em $2\theta = 25,271^\circ$. As fibras de TiO_2 que receberam tratamento térmico a partir de $750^\circ C$, manifestaram além da presença da fase anatase a formação da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442). O primeiro pico característico da fase rutilo aparece em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$.

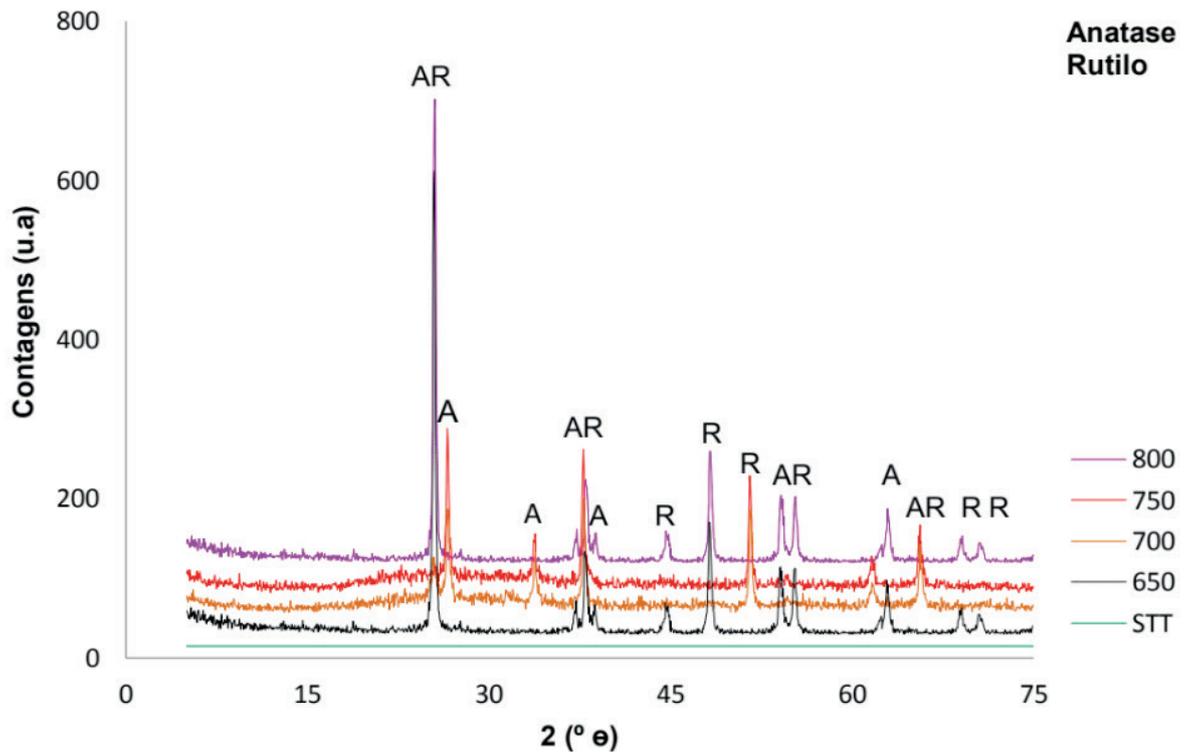


Figura 2: Resultados de difração de raios X das fibras de TiO_2 STT e as tratadas entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Para as fibras tratadas até a temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO_2 com picos característicos em $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. Para o WO_3 foi detectada a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393), com primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 23^\circ$, para as fibras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$. As fibras tratadas a partir de $700\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram para o TiO_2 além das fases anatase e brookita também a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), esta última com o primeiro pico característico em $2\theta = 27,294^\circ$.

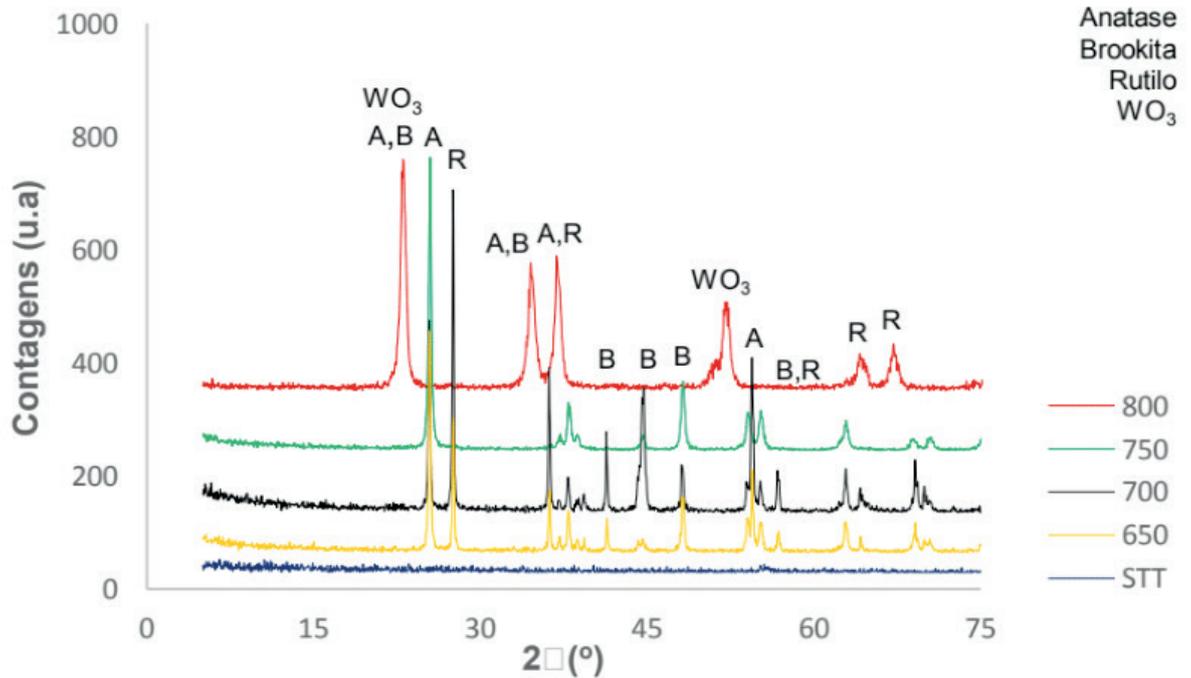


Figura 3: Resultados de difração de raios X das fibras de TiO_2/WO_3 STT e as tratadas entre 650 °C até 800 °C.

3.2 Análise Microestrutural

A Figura 4 a-c apresenta (a) fotografia das fibras tratadas termicamente a 700 °C, (b) MEV das fibras de TiO_2 tratadas a 700 °C e (c) MEV das fibras de TiO_2/WO_3 tratadas termicamente a 700 °C, com ampliação de 20 μm e de 5 μm , respectivamente. Através da análise destas imagens é possível observar que as fibras de TiO_2 , parecem ser compostas de um aglomerado de partículas primárias, extremamente dispersas e sem uma orientação preferencial. As fibras de TiO_2/WO_3 exibiram morfologia similar as fibras de TiO_2 , contudo a sua superfície parece menos porosa e pouco uniforme (SOARES et al., 2018). O EDS acoplado ao MEV identificou a presença de átomos de titânio e tungstênio em diferentes regiões das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , respectivamente.

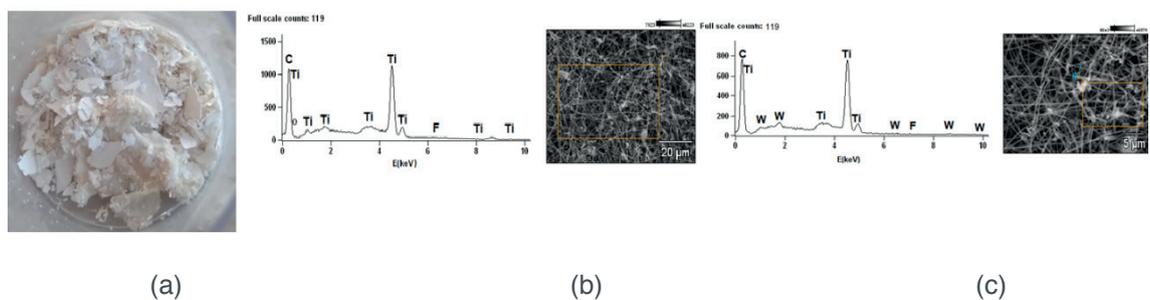


Figura 4. (a) Fotografia das fibras de TiO_2 tratadas a 700 °C, (b) MEV das fibras de TiO_2 tratadas termicamente a 700 °C e (c) MEV das fibras de TiO_2/WO_3 tratadas termicamente a 700 °C.

3.3 Desempenho Fotocatalítico do Padrão TiO_2 – P25 e das Fibras sintetizadas

A Figura 5 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de TiO_2 e do padrão TiO_2 -P25, na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A. Analisando os gráficos, percebe-se que ambas fibras sintetizadas degradaram o corante alaranjado de metila. As fibras de TiO_2 mais fotoativas foram as tratadas a 650 °C. Elas degradaram aproximadamente 35% do corante em 135 minutos de irradiação UV. As fibras tratadas a 700 °C e 750 °C, respectivamente, tiveram um comportamento similar, degradando 33% do corante, em 135 minutos de irradiação UV. Mesmo as fibras tratadas a 800 °C, que apresentaram menor eficiência fotocatalítica, 27%, também superaram a eficiência fotocatalítica do padrão P25 (26%).

O decréscimo observado na fotoatividade das fibras, é possivelmente a formação da fase rutilo, que surge a partir de tratamentos acima de 700 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras sintetizadas (ALVES, 2008).

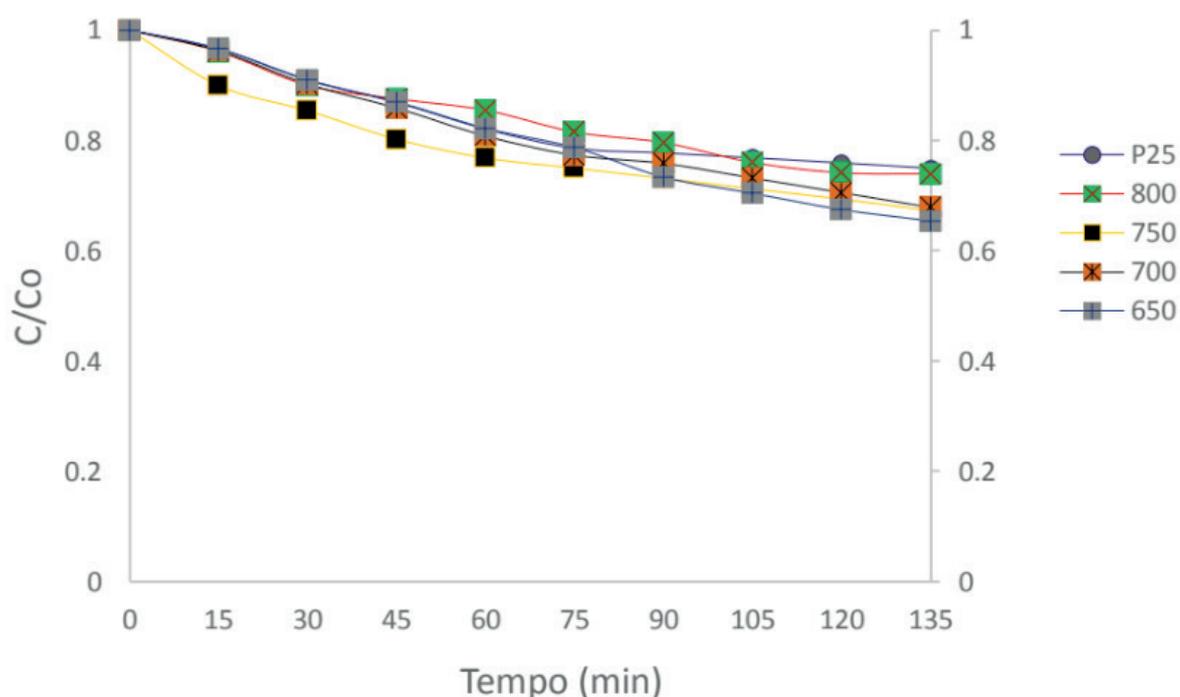


Figura 5. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença do padrão TiO_2 -P25 e das fibras de TiO_2 .

A Figura 6 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de TiO_2/WO_3 e do padrão TiO_2 P25 na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A.

Observa-se que a presença de WO_3 nas fibras de TiO_2/WO_3 aumentou consideravelmente a eficiência fotocatalítica das fibras, pois as que foram tratadas a 800 °C foram capazes de degradar aproximadamente 100% do corante. Possivelmente, devido ao menor *band gap* do WO_3 (2,5-2,8 eV) (WATANABE et al., 2013) em relação

ao TiO_2 (3,0-3,2 eV FELTRIN et al., 2013), a posição da banda de valência e da banda condução do WO_3 em relação ao TiO_2 , que inibe a recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, aumentando a eficiência do processo, ao surgimento da fase brookita, que dentre as formas alotrópicas do TiO_2 é a que possui menor *gap* (2,96 eV FELTRIN et al., 2013) (OLIVEIRA, 2012; JIANYU et al., 2013) e principalmente a formação de vacâncias de O_2 . O aumento na temperatura de tratamento térmico aumentou o número de defeitos (vacâncias de O_2) na rede cristalina do TiO_2 . A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O_2 adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica (MUCCILLO, 2008) conferindo ao TiO_2 estabilidade da fase estrutural, responsável pelo aumento da condutividade para o íon oxigênio.

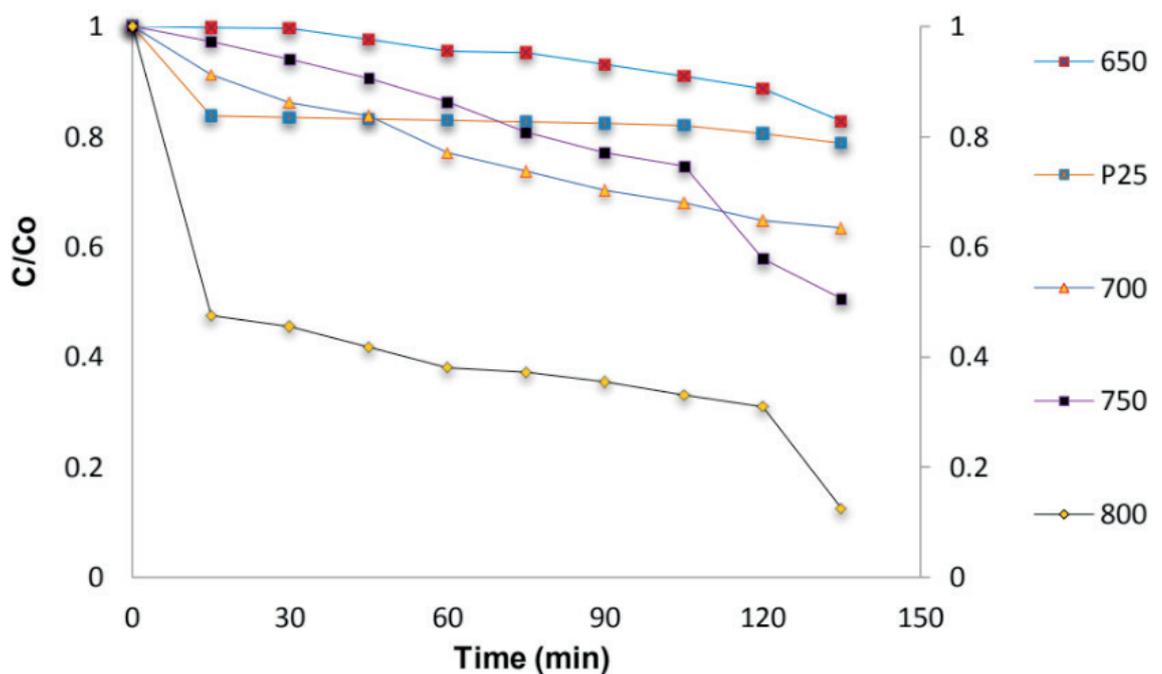


Figura 6. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença das fibras de TiO_2/WO_3 .

3.4 Fotocromismo observado no padrão P25 e nas fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3

As coordenadas colorimétricas registradas para cada amostra foram obtidas com base no sistema CIE-L*a*b*, onde de acordo com os valores negativos ou positivos das coordenadas a*(variação entre verde e vermelho) e b*(variação entre amarelo e azul) foram expressas as cores dos materiais (SILVA et al., 2007; LI et al., 2016).

O fotocromismo de todas as amostras foi determinado por colorimetria e descrito com base na formação de centros de cor, por meio da geração de vacâncias de O_2 .

Todas as fibras apresentam-se brancas antes e depois do teste colorimétrico. Durante a colorimetria as fibras de TiO_2 e do padrão TiO_2 -P25 apresentaram a cor azul - escuro. Segundo Thomazini (2015), isto ocorre pelo fato do TiO_2 exibir até a

temperatura de 800 °C influência da coloração escura (preto, marrom - avermelhado, marrom - amarelado, azul - escuro, cinza), e também por estarem associadas a saturação e ao brilho. A saturação avalia a pureza da cor na amostra. Ex: Vermelho e rosa: o vermelho é a cor pura, e o rosa é a cor vermelho com uma porção de branco. O brilho é a tonalidade mais clara ou mais escura. Ex: azul - claro, verde - escuro, etc.

A Tabela 2 revela que durante a análise colorimétrica, todas as fibras de TiO_2 refletiram a cor azul escuro, resultado dos valores positivos de a^* (influência do vermelho) e negativos de b^* (influência do azul). Já as fibras de TiO_2/WO_3 refletiram a cor amarelo – esverdeado durante o teste colorimétrico, resultado dos valores negativos de a^* (influência do verde) e positivos de b^* (amarelo).

Todas as amostras sintetizadas foram aprovadas, pois o desvio de cor total (DE) entre o padrão e a amostra foi inferior a tolerância (1,5). Os valores positivos de ΔH (Tabela 2) indicam que o deslocamento das cores ocorre no sentido anti-horário das tonalidades (SOARES et al., 2018).

Amostras	Coordenadas colorimétricas						
	a^*	b^*	L^*	ΔE^*ab	ΔH	DE	Cor refletida
Fibras TiO_2 650 °C	1,47	-12,51	83,33	2,32	0,5	0,3	Azul-escuro
Fibras TiO_2 700 °C	3,29	-2,68	61,42	2,43	0,2	0,5	Azul-escuro
Fibras TiO_2 750 °C	1,56	-14,54	92,14	2,89	0,6	0,5	Azul-escuro
Fibras TiO_2 800 °C	4,14	-8,21	86,76	2,66	0,8	0,3	Azul-escuro
Fibras TiO_2/WO_3 650 °C	-3,13	1,45	59,73	3,79	0,1	0,1	Amarelo-esverdeado
Fibras TiO_2/WO_3 700 °C	-4,42	10,37	96,26	3,22	0,2	0,4	Amarelo-esverdeado
Fibras TiO_2/WO_3 750 °C	-3,48	11,46	84,69	3,51	0,4	0,2	Amarelo-esverdeado
Fibras TiO_2/WO_3 800 °C	-5,18	5,99	85,47	3,59	0,2	0,2	Amarelo-esverdeado
Padrão TiO_2 -P25	6,45	-2,23	83,13	0,98	0,6	0,2	Azul-escuro

Tabela 2. Coordenadas colorimétricas observada nas fibras tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

A Figura 7 apresenta o gráfico em 3 dimensões das coordenadas colorimétricas do padrão TiO_2 -P25 e das fibras de TiO_2 baseado no sistema CIE- $L^*a^*b^*$. O gráfico é o resultado dos registros de valores positivos de a^* (influência do vermelho) e negativos de b^* (influência do azul). Sendo assim, o padrão TiO_2 -P25 e as fibras de TiO_2 refletiram a cor azul-escuro.

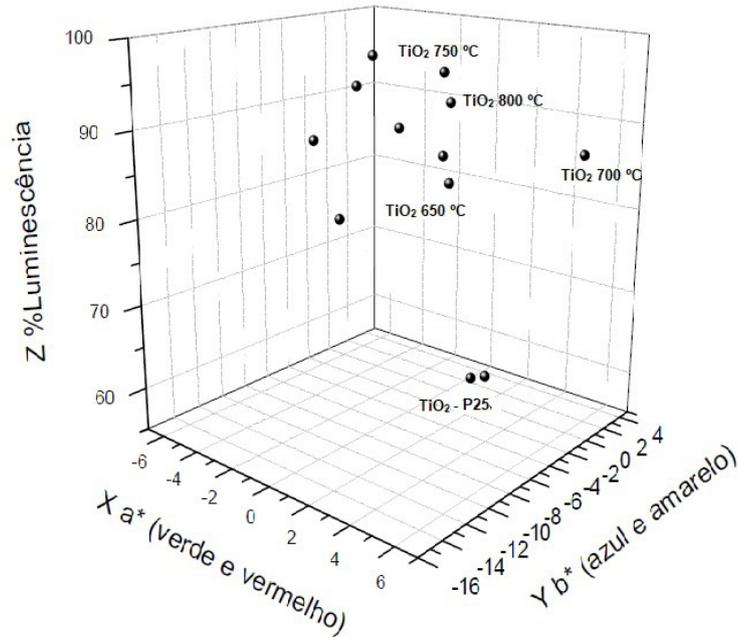


Figura 7. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas do padrão TiO₂-P25 e das fibras de TiO₂.

A Figura 8 apresenta o gráfico em 3 dimensões das coordenadas colorimétricas do padrão TiO₂-P25 e das fibras de TiO₂/WO₃ com base no sistema CIE-L*a*b*. O gráfico é o resultado dos registros de valores negativos de a* (influência do verde) e positivos de b* (amarelo). Sendo assim, as fibras de TiO₂/WO₃ refletiram a cor amarelo-esverdeado.

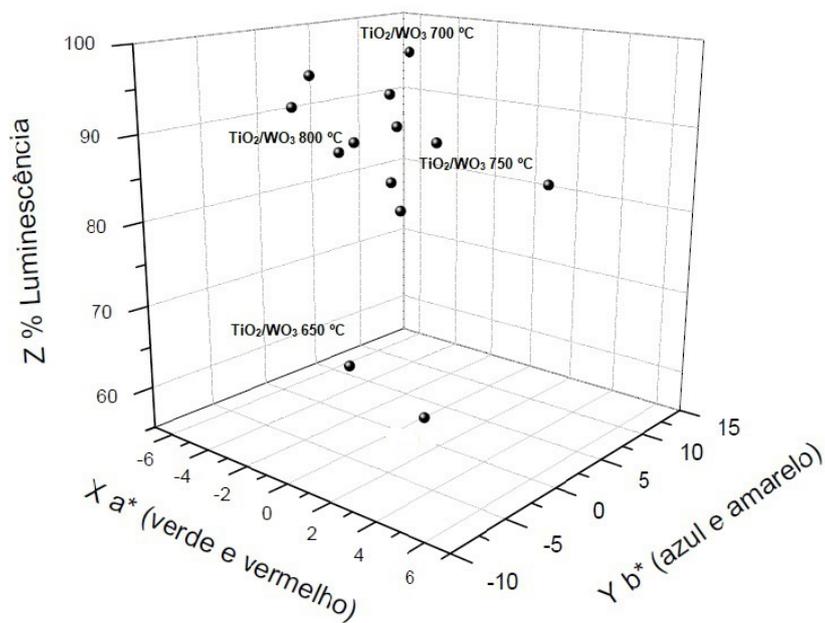


Figura 8. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas das fibras de TiO₂/WO₃.

A Figura 9 apresenta as curvas de reflectância do padrão TiO₂-P25 e das fibras

sintetizadas por *electrospinning*. Como o padrão TiO_2 P25 e as fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 manifestaram predominantemente as cores azul, azul, amarelo, respectivamente. Para fins de explanação foram escolhidas, uma amostra de cada fibra sintetizada e tratada a 700°C . O padrão TiO_2 -P25 as fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 exibiram uma diferença de cor crescente entre 400 e 700 nm. Inicialmente, a 400 nm refletiram: 31,84%, 71,93%, 39,26% respectivamente. E a 700 nm alcançaram máxima reflexão em: 82,73%, 89,90% e 92,30%, respectivamente.

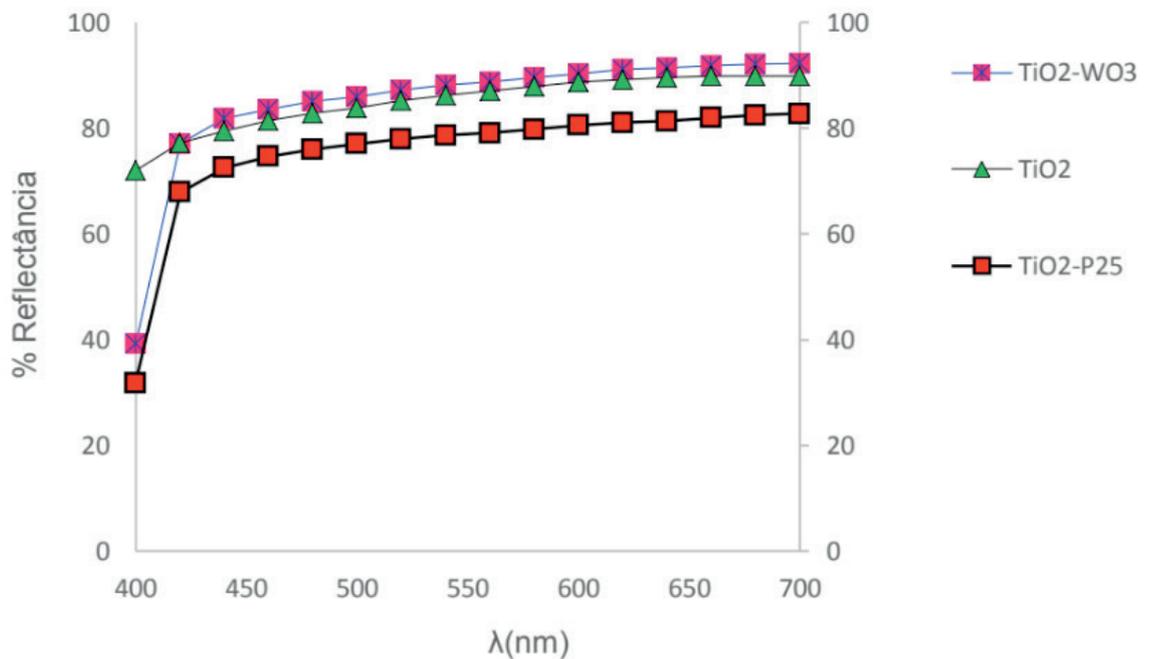


Figura 9. Curvas de reflectância do padrão TiO_2 P25 e das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 .

Os resultados observados nas amostras comprovam que o fotocromismo e a fotocatalise são fenômenos que estão correlacionados através da ocorrência de efeitos semelhantes, pois ao mesmo tempo que modifica a cor do material também degrada o corante alaranjado de metila. Esta sincronidade verificada ocorre em razão de alguns fatores, que são:

- a. A química e a física destes materiais (TiO_2 e WO_3) quando ativados opticamente são similares. Os gráficos de fotocatalise e de reflectância corroboram as afirmações supracitadas, pois as amostras mais eficazes em refletir a luz incidente foram aquelas obtidas através da mistura entre o TiO_2 e o W (TiO_2/WO_3).
- b. Ocorrência de fenômenos semelhantes, como a radiação eletromagnética, usualmente UV-A, imprescindível para ativar o material opticamente e fotocataliticamente. Esta radiação precisa ultrapassar o *band gap* do material em questão, resultando na formação de pares elétron/lacuna; a necessidade da existência de um comprimento de onda específico, que precisa ser igual ou menor a determinado pela equação de Planck, que fornecerá a energia que excitará o material em questão no caso da fotocatalise (FELTRIN et al., 2013)

e refletirá uma determinada cor no caso do fotocromismo; a migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando buracos (*electron hole*) positivos na banda de valência, quando irradiados com luz a um nível de energia superior ao *band gap* das amostras, que degradará o corante e refletirá/absorverá a luz, modificando a cor do material. Pois, no fotocromismo os elétrons da banda de valência, ocupada somente pelos orbitais $2p$ do O, são promovidos para a banda de condução, ocupada pelos orbitais $5d$ do W, formando pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Os sítios de W^{6+} capturam os elétrons que são promovidos à banda de condução, ocasionando a redução dos íons. Já as lacunas, são capazes de dissociar moléculas de H_2O ou moléculas orgânicas doadoras de prótons, que se encontram adsorvidas na superfície das partículas. A reflexão/absorção da luz modifica a cor do material gerando lacunas de O_2 , carregadas positivamente, que capturam os elétrons fotoexcitados (SOBRINHO, 2015). E na fotocatalise quando a luz irradiada atinge um nível de energia superior ao *band gap*, os elétrons movem-se da banda de valência para a banda de condução e simultaneamente são gerados buracos (*electron hole*) positivos na banda de valência (FELTRIN et al., 2013).

- c. Geração de vacâncias de O_2 . Em quase todos os condutores de íons oxigênio a condução ocorre através de consecutivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes da estrutura cristalina. O que faz deste, um parâmetro muito importante para obter-se alta condutividade. A concentração das vacâncias de O_2 , que podem ser nativas (condutores intrínsecos) ou inseridas através de substituições parciais (condutores extrínsecos), determinam as posições atômicas de rede (MUCCILLO, 2008). Neste trabalho a geração de vacâncias de O_2 tiveram um papel determinante nos bons resultados obtidos em fotocatalise e em colorimetria. Pois a fotoatividade do TiO_2 na degradação do corante alaranjado de metila e na reflectância das diferentes cores não apresentou tanta eficiência quanto as amostras que continham H_2WO_4 . A presença do precursor de tungstênio (H_2WO_4), associado a elevação da temperatura e a redução do *band gap* das amostras aumentou o número de vacâncias de O_2 na estrutura cristalina do TiO_2 . A ação conjunta destes fatores conferiu ao TiO_2 estabilidade da fase estrutural, responsável pelo aumento da condutividade para o íon oxigênio. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O_2 adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica (MUCCILLO, 2008).

4 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos foram possíveis devido a sincronicidade entre as propriedades químicas e físicas do TiO_2 com o W que expressam variações entre as diferentes cores. As propriedades fotocromáticas e fotocatalíticas das amostras

sintetizadas estão correlacionadas pela ocorrência de fenômenos semelhantes, como: radiação eletromagnética, imprescindível para ativar o material opticamente e fotocataliticamente; presença de um comprimento de onda específico, que excitará o material em questão no caso da fotocatalise e refletirá uma determinada cor no caso do fotocromismo, as mudanças que ocorrem no intervalo de *band gap* dos semicondutores e a geração de vacâncias de O₂.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2008. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.
- CALLISTER, W.D.JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 482-491. 2002.
- CHIANG, Y.M; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics. Principles for Ceramics Science and Engineering**. John Wiley & Sons, Inc. p. 101-105. 1997.
- FELTRIN, J.S, DE NONI, M.N; BERNARDIN, A.M; HOTZA, D; LABRINCHA, J. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade**. Cerâmica. v.59. n°. 352, p. 620-632. 2013.
- GALVÃO, J.R; SCARMINIO, J. **Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições**. Química Nova. v.26, n°4, p. 488-492. 2003.
- GONÇALVES, A. M. F. **Desenvolvimento de Tintas Fotocrômicas para Aplicação em Embalagens Inteligentes**. 2013, 82p. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Ciências e Tecnologia) - Universidade Nova de Lisboa.
- JIANYU, G; WENHOG, P; CHANGZHU, J.Z. **Novel one-step preparation of tungsten loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity for pollutant degradation and hydrogen production**. Catalysis Communication. v.36, n°5, p.89-93. 2013.
- LI, H; WU, H; XIAO, J; SU, Y; ROBICHAUD, J; BRUNING, R; DJAOUED, Y. **A hierarchically porous anatase TiO₂ coated-WO₃ 2D IO bilayer film and its photochromic properties**. Chemical Communications. v.52, p. 892-895. 2016.
- MUCCILLO, E.N.S. **Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão**. Cerâmica. v.54, p. 129-144. 2008.
- OLIVEIRA, H.G. **Eletrodos Porosos Contendo TiO₂ e WO₃: Propriedades Eletroquímicas e Atividade Fotocatalítica Para Remoção do Corante Rodamina 6G e do Hormônio 17 α -Etinilestradiol em Solução Aquosa**. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- QUINTANILHA, R.C; ROCHA, I; VICHESSE, R.B; LUCHT, E; NAIDEK, K; WINNISCHOFER, H; VIDOTTI, M. **Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho**. Química Nova. v.37, n°4, p. 677-688. 2014.
- SILVA, R; A; PETTER, C.O; SCHNEIDER, I.A.H. **Color loss evaluation of artificially stained agates**. REM: Revista Escola de Minas, Minas Gerais, v.60, p. 477-482. 2007.

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

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

THOMAZINI, E.F. **Síntese e Caracterização de Óxidos Termocrômicos para Aplicação em Dispositivos Optoeletrônicos.** 2015. 45p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Londrina.

WATANABE, H; FUJIKATA, K; OAKI, Y; IMAI, H. **Band Gap expansion of tungsten oxide quantum dots synthesized in sub-nano porous silica.** Chemical Communications. v.49, nº76, p. 8477-8479. 2013.

XINGQI, F; CHUNYANG, J; SHANLIN, W; XIAOLONG, W; JIANLIANG, X; LONGJIANG, D. **Electrosynthesis and characterization of a novel electrochromic film based on poly (4,4_-di(N-carbazolyl)triphenylamine).** Synthetic Metals. v.188, p. 104– 110. 2014.

XINGGI, F; CHUNYANG, J; ZHONGQUAN, W; XIAOLONG, W; JIANLIANG, X; LONGJIANG, D. **Hybrid electrochromic film based on polyaniline and TiO₂ nanorods array.** Organic Electronics. v.15, p. 2702–2709. 2014.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry Synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments.** 3^a edition (Wiley-VCH,Weinheim, 2001).

SOBRE A ORGANIZADORA:

Marcia Regina Werner Schneider Abdala: Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Possui experiência na área de Educação a mais de 06 anos, atuando na área de gestão acadêmica como coordenadora de curso de Engenharia e Tecnologia. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se a atuação como professora de ensino superior atuando em várias áreas de graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Atuou como inspetora de Aviação Civil, nas áreas de infraestrutura aeroportuária e segurança operacional em uma instituição federal.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-64-2

