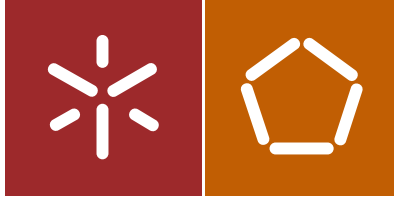




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rui Daniel Vilaça Fernandes

Nano coloração – revestimento de substratos
têxteis com cristais fotónicos



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rui Daniel Vilaça Fernandes

Nano coloração – revestimento de substratos
têxteis com cristais fotónicos

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Química Têxtil

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor António Pedro Garcia de Valadares
Souto

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

Este trabalho traduz-se na conclusão da minha Dissertação de Mestrado, trabalho realizado no Laboratório de Acabamentos Funcionais II do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho.

Gostaria de deixar os meus agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a sua realização e que me sempre deram apoio.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador e coordenador, o Professor Doutor António Pedro Souto, pelo apoio, ensinamentos, pela paciência e a sua disponibilidade sempre que solicitada.

Gostaria de agradecer também ao Doutor Andrea Zille, por toda a disponibilidade, apoio e sugestões sempre que solicitadas.

A todos os colegas do grupo de investigação, Patrícia, Inês, Ana Isabel, Sofia, Isabel, Xinyu, Derya e Lu'u pela camaradagem e amizade, em especial à Engenheira Marta Fernandes, por todas as discussões que ajudaram o desenrolar deste trabalho, e ao Engenheiro Pedro Gomes, que me apoiou sempre que precisei, pela sua ínfima sabedoria (qualquer que fosse o tópico!) e por todo o companheirismo demonstrado dentro e fora do local de trabalho.

A todos os colegas do Mestrado em Química Têxtil, que estiveram presentes ao longo destes dois anos.

À Eng. Ângela Silva e à Dra. Anabela Pereira pelo apoio prestado no Laboratório de Caracterização e no Laboratório de Ultimeção, respetivamente.

À Mestre Natália Homem, colega de desabafos, pelo apoio prestado no Laboratório de Química.

Ao Departamento de Engenharia Têxtil e ao Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil por deixar realizar este trabalho nos seus laboratórios.

À minha namorada, Liliane, a razão de eu ter realizado este Mestrado, pelo seu apoio incondicional ao longo deste ano complicado e trabalhoso, como decerto compreende, e que sem ela nada disto era possível.

E por fim, a toda a minha família e a todos os meus amigos que sempre me apoiaram em tudo o que fiz e sei que vão estar sempre lá quando precisar.

A todos, o meu sincero obrigado.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

A indústria têxtil é considerada uma das indústrias mais poluentes a nível mundial. A procura de novos métodos mais ecológicos de processamento de substratos têxteis é de interesse contínuo e de permanente investigação. Uma das principais preocupações ecológicas é o elevado consumo de água utilizada em processamento têxtil e seus efluentes, que contêm uma alta carga de produtos químicos tóxicos para o ambiente. Sendo o tingimento um dos processos com maior consumo de água, devido às quantidades necessárias para a preparação do banho de corante e respetivas lavagens para remoção do corante em excesso que não tenha reagido/penetrado na fibra, é necessário arranjar uma alternativa ecológica. A coloração de substratos têxteis através da cor estrutural (interação física de luz com materiais que possuem variação nanoestrutural no índice de refração) pode ser a solução para este problema, pois o consumo de água é drasticamente reduzido, sendo apenas necessário água para a síntese dos cristais fotónicos, a partir dos quais a cor é conseguida. Através desta técnica é possível obter uma ampla gama de cores (consoante o tamanho dos cristais) com um brilho que não é possível obter com corantes tradicionais. Esta técnica também permite obter substratos têxteis com iridescência, uma propriedade característica dos cristais fotónicos, onde a cor do substrato muda consoante o ângulo de observação e o ângulo de incidência da luz.

Assim sendo, este trabalho teve como objetivos principais (i) sintetizar cristais fotónicos com diferentes tamanhos, (ii) testar diferentes técnicas de deposição dos cristais, (iii) utilizar biopolímeros para melhorar a adesão e uniformidade dos cristais aos substratos e (iv) melhorar a solidez à lavagem e à fricção dos substratos revestidos.

Em relação ao primeiro objetivo, foram sintetizados cristais fotónicos de poli(estireno-metilmetacrilato-ácido acrílico), com tamanhos entre os 170 e os 250 nm, através de uma reação de polimerização, alterando as condições reacionais. Em relação ao segundo objetivo, foram testados dois métodos de deposição diferentes, por deposição gravitacional e por *dip-drawing*. O método por *dip-drawing* foi o método onde se obtiveram melhores resultados de uniformidade, obtendo-se uma variada gama de cores (violeta, azul, verde, amarelo e vermelho), aquando da deposição dos cristais em tecidos de poliamida 6,6. Quanto ao terceiro objetivo, foi utilizada uma solução 15.00 g/L de quitosano como biopolímero. Este biopolímero também foi utilizado no quarto objetivo, onde infelizmente não foi possível obter melhorias de solidez significativas.

Palavras-chave: cor estrutural; cristais fotónicos; iridescência; nanopartículas.

Abstract

The textile industry is considered one of the most polluting industries in the world. The search for new, greener methods of processing textile substrates is of continuous interest and ongoing research. One of the main ecological concerns is the high consumption of water used in textile processing and its effluents, which contain a high load of environmentally toxic chemicals. As dyeing is one of the most water consuming processes, due to the quantities required for the preparation of the dyebath and its washings to remove excess of not reacted/penetrated dye, an ecological alternative need to be found. Coloring of textile substrates by structural coloration (physical interaction of light with materials having nanostructural refractive index variation) may be the solution to this problem, as water consumption is drastically reduced, where water is only needed for the synthesis of photonic crystals from which color is achieved. Through this technique it is possible to obtain a wide range of colors (depending on the size of the crystals) with a brightness that is not possible to achieve with traditional dyes. This technique also provides iridescence to textile substrates, a characteristic property of photonic crystals, where the color of the substrate changes depending on the viewing angle and the angle of incidence of light.

Therefore, the main objectives of this work were (i) to synthesize photonic crystals with different sizes, (ii) to test different crystal deposition techniques, (iii) to use biopolymers to improve crystal adhesion and uniformity to substrates and (iv) to improve the washing and rubbing fastness of the coated substrates.

Regarding the first objective, poly (styrene-methylmethacrylate-acrylic acid) photonic crystals were synthesized, with sizes between 170 and 250 nm, through a polymerization reaction, by changing the reaction conditions. Regarding the second objective, two different deposition methods were tested, by gravitational deposition and by dip-drawing. The dip-drawing method was the method with the best uniformity results, obtaining a wide range of colors (violet, blue, green, yellow and red) when depositing crystals in polyamide 6,6 fabrics. As for the third objective, a 15.00 g/L solution of chitosan was used as biopolymer. This biopolymer was also used in the fourth objective, where, unfortunately, no significant fastness improvements were obtained.

Keywords: structural color; photonic crystals; iridescence; nanoparticles.

Índice

Abreviaturas, Siglas e Fórmulas Químicas.....	vii
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	x
Comunicações.....	xi
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Metodologia.....	2
1.4. Estrutura da dissertação.....	3
2. Enquadramento teórico.....	4
2.1. Conceitos teóricos.....	4
2.1.1. Tingimento.....	4
2.1.2. Radiação plasmática.....	4
2.2. Estado da arte.....	6
2.2.1. Enquadramento ecológico e ambiental.....	6
2.2.2. Cristais fotónicos.....	7
2.2.3. A Luz e a Cor.....	9
2.2.4. Técnicas de produção de cristais fotónicos.....	10
2.2.5. Tipos de estruturas de cristais fotónicos.....	13
2.2.6. Deposição de cristais fotónicos em substratos têxteis.....	16
3. Materiais e Métodos Experimentais.....	19
3.1. Materiais.....	19
3.2. Preparação das nanoesferas compositas monodispersas de P(St-MMA-AA).....	19
3.3. Tingimento de poliamida 6,6.....	19
3.4. Ativação por radiação plasmática descarga de barreira dielétrica (DBD).....	20

3.5.	Deposição de PC pelo método de sedimentação gravitacional	20
3.6.	Deposição de PC pelo método de <i>Dip-drawing</i>	20
3.7.	Aplicação de revestimento com biopolímeros	21
3.8.	Espetrofotometria de refletância.....	21
3.9.	Solidez à lavagem doméstica e industrial	21
3.10.	Solidez à fricção	22
3.11.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) and Microscopia Eletrónica de Transmissão de Varrimento (METV)	22
3.12.	Microscopia Ótica	22
3.13.	Análise de Medição de Brilho.....	22
3.14.	Espetroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR)	23
3.15.	Fotografias	23
4.	Apresentação dos resultados	24
5.	Conclusões	39
	Bibliografia.....	41

Abreviaturas, Siglas e Fórmulas Químicas

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AA	Ácido acrílico
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (Reflexão Total Atenuada)
BCC	<i>Body centered cubic</i> (cúbica centrada no corpo)
cm	Centímetro
-COOH	Grupo ácido carboxílico
DBD	Descarga de barreira dielétrica
dH ₂ O	Água destilada
FCC	<i>Face centered cubic</i> (cúbica centrada na face)
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
g	Gramas
IOPCs	<i>Inverse opal photonic crystals</i> (cristais fotônicos de opala invertida)
kg	Quilograma
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolt
L	Litro
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz)
METV	Microscopia Eletrónica de Transmissão de Varrimento
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
mm	Milímetro
mM	Milimolar
MMA	Metilmetacrilato
NaCl	Cloreto de sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
-NH ₂	Grupo amina
nm	Nanómetro
-OH	Grupo hidróxilo
PA	Poliámidas

PBG	<i>Photonic band gap</i> (Fenda de Banda Fotónica)
PC	<i>Photonic Crystal</i> (Cristal Fotónico)
PCB	<i>Photonic crystal bead</i> (cristal fotónico esférico)
PE	Polietileno
PET	Poliéster
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PSt	Poliestireno
P(St-MMA-AA)	Poli(estireno-metilmetacrilato-ácido acrílico)
PTFE	Politetrafluoretileno
PTN	Pressão e temperatura normais
PVA	Álcool polivinílico
rpm	Rotações por minuto
SiO ₂	Óxido de silício
-SO ₃	Grupo Sulfónico
s.p.f.	Sobre peso de fibra
St	Estireno
UV	Ultravioleta
% (m/m)	Percentagem em massa
% (v/v)	Percentagem em volume
ΔE	Diferença de cor
μm	Micrómetro

Índice de Figuras

Figura 1 – Nanoestruturas fotônicas típicas em seres vivos: (A) Grade 1D pode ser encontrada em algumas flores de plantas, como as espécies <i>Hibiscus trionum</i> e <i>Tulipa</i> ; (B) periodicidade 1D na forma de multicamadas amplamente existentes em alguns insetos, pássaros, peixes, folhas de plantas, bagas, algas, (C) alguma periodicidade discreta 1D pode ser encontrada em borboletas Morpho e certas folhas de plantas iridescentes; (D) superfícies naturais com grades 2D são usadas para anti-reflexo e autolimpeza por alguns insetos noturnos, como mariposas e algumas borboletas; (E) periodicidade 2D natural na forma de vazios cilíndricos que estão embutidos num meio sólido de alto índice de refração, como aqueles encontrados nos pêlos iridescentes de certos vermes marinhos - <i>Afrodite</i> ; (F) esferas fechadas de materiais sólidos geram a iridescência de opalas e foram descobertas recentemente nos besouros - <i>Pachyrhynchus argus</i> ; (G) nanoestruturas análogas de opalas inversas geram a iridescência de várias espécies de borboletas exóticas, como a <i>Parides sesostris</i> . (Zhao <i>et al.</i> , 2012).....	9
Figura 2 – Exemplos de alguns processos de refletância de luz, a) refletância convencional de um substrato tingido, b) interferência de filme fino; c) interferência de multicamadas e d) difração em estruturas 3D. (adaptado da referência Hu, 2016).....	10
Figura 3 – Exemplos de diferentes tipos de pedra preciosa natural de opala.(Rong, Ji and Yang, 2013)	12
Figura 4 – Espectro de ATR-FTIR de estireno, metil metacrilato (MMA), ácido acrílico (AA) e poli(estireno-metil metacrilato-ácido acrílico) (P(St-MMA-AA)).	25
Figura 5 - Imagem de METV das nanoesferas de P(St-MMA-AA) sintetizadas (magnificação x200000): a) 90°C, 300 rpm; b) 80°C, 300 rpm (reação de controle); c) 70°C, 300 rpm; d) 60°C, 300 rpm e) 80°C, 400 rpm e f) 80°C, 200 rpm.	26
Figura 6 - Deposição por sedimentação gravitacional utilizando a suspensão coloidal da mistura reacional.	27
Figura 7 - Diferentes cores estruturais obtidas através da deposição de PCs com diferentes tamanhos, por sedimentação gravitacional utilizando uma solução diluída 1:20.	27
Figura 8 - Diferentes cores obtidas com o método de <i>dip-drawing</i> . PA não revestida (canto superior esquerdo) e PA revestida com várias cores estruturais, violetas (≈ 170 nm), azuis (≈ 190 nm), verdes (≈ 210 nm), amarelos (≈ 230 nm) e vermelhos (≈ 250 nm) (canto inferior direito).	30
Figura 9 - Imagens de microscópio ótico (ampliação de 100x) de a) tecido de PA não revestido e de tecido de PA revestido com nanoesferas de P(St-MMA-AA) de vários tamanhos: b) 170 nm, c) 190 nm, d) 210 nm, e) 230 nm e f) 250 nm.....	30
Figura 10 - Micrografias de MEV do tecido de PA (magnificação x10000) a) por revestir e b) e revestido com nanoesferas de 190 nm; (c) estrutura hexagonalmente compacta (hpc) no plano {111} e (d) arranjo quadrado no plano {100}, nas superfícies fora do plano (magnificação x50000).	31
Figura 11 – Micrografias de MEV do tecido de PA revestido com nanoesferas de 250 nm com magnificação x10000 (a) e x20000 (b).....	32

Figura 12 - Tecido de poliamida 6,6 com nanoesferas de 190 nm a diferentes ângulos de observação, 45° (linha a) e 90° (linha b), com diferentes ângulos de incidência de luz, 70° (a1, b1), 45° (a2, b2) e 30° (a3, b3).....	32
Figura 13 – Amostra de poliamida 30x20 cm com cristais depositados, seca em râmola a 60°C.....	33
Figura 14 – Deposição de cristais fotônicos em tecido de poliamida a diferentes temperaturas de secagem a) 80°C, b) 100°C, c) 120°C e d) 140°C.	33
Figura 15 – Amostras de poliamida revestidas com quitosano, com os cristais depositados, com concentração de a) 10.00 g/L, b) 15.00 g/L e c) 25.00 g/L.....	34
Figura 16 – Teste de solidez à fricção da amostra a) sem quitosano antes do teste, b) sem quitosano após teste a seco (esquerda) e a húmido (direita), c) com quitosano 15.00 g/L antes do teste e d) com quitosano 15.00 g/L após teste a seco (esquerda) e a húmido (direita).	35
Figura 17 – Teste de solidez à lavagem doméstica e industrial da amostra a) sem quitosano antes do teste, b) sem quitosano após teste, c) com quitosano 15.00 g/L antes do teste e d) com quitosano 15.00 g/L após teste. ...	35
Figura 18 – Teste de solidez à lavagem doméstica e industrial da amostra a) sem quitosano e revestida com PVA antes do teste, b) sem quitosano e revestida com PVA após o teste, c) com quitosano e revestida com PVA antes do teste e d) com quitosano e revestida com PVA após o teste.....	36
Figura 19 – Teste de solidez à lavagem doméstica e industrial com revestimento de glutaraldeído. a) impregnação durante 1 minuto, com foulardagem, antes do teste b) impregnação durante 1 minuto, com foulardagem, após teste c) impregnação durante 1 hora, com foulardagem, antes do teste d) impregnação durante 1 hora, com foulardagem, após teste e) impregnação durante 1 hora, sem foulardagem, antes do teste e f) impregnação durante 1 hora, sem foulardagem, após teste.....	37

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes condições reacionais testadas na síntese de P(St-MMA-AA) (reação de controlo a negrito).24	
Tabela 2 – Diferentes valores de pH testados em amostras com diferentes números de passagens no plasma. 28	
Tabela 3 - Valores de ΔE obtidos da comparação entre amostras não ativadas e ativadas com diferentes números de passagens.....	29
Tabela 4 - Medidas de brilho especular (UG) do tecido de PA por revestir e revestida, a ângulos de 20°, 60° e 85°.	31
Tabela 5 – Resultados de solidez de todas as amostras testadas.	38

Comunicações

Parte do trabalho aqui descrito foi apresentado sob a forma de comunicação oral:

"Influence of chemical reaction conditions in P(St-MMA-AA) synthesis: variation in nanoparticle size, color and deposition methods", Rui D.V. Fernandes, Pedro Gomes, Andrea Zille, António Souto. 2nd International Congress of Innovative Textiles - ICONTEX 2019. Çorlu, Tekirdag, Turquia, 17 e 18 de Abril de 2019.

o qual será publicado numa revista de *peer-review*.

1. Introdução

O primeiro capítulo deste trabalho pretende explicitar a motivação, os objetivos propostos nesta dissertação e a subsequente metodologia de investigação desenvolvida. Além disso, também é apresentada a estrutura da dissertação.

1.1. Motivação

A indústria têxtil é caracterizada pelo alto consumo de água e como um dos maiores produtores industriais de águas residuais. Os efluentes têxteis representam problemas ambientais graves, uma vez que contêm águas residuais altamente coloridas e de alta condutividade elétrica, resultantes do tratamento prévio das fibras, do branqueamento, de banhos de tingimento, de banhos de acabamentos e de processos de estamparia, cada um com as respetivas águas de lavagem, que podem também conter tensoativos consoante os níveis de lavagem exigidos.

Existem mais de 1.000.000 de tipos de corantes comercialmente disponíveis, com mais de 7.000 toneladas de corante produzidas anualmente, os quais podem ser classificados tendo em conta a sua estrutura, corantes aniónicos (diretos, ácidos e reativos), catiónicos (básicos) e não-iónicos (dispersos). (Saeed and Abbas, 2012) Em solução aquosa, corantes aniónicos carregam uma carga total negativa devido à presença de grupos sulfónicos ($-SO_3$), enquanto corantes catiónicos carregam uma carga total positiva devido à presença de grupos contendo aminas protonadas ou enxofre.

Por exemplo, estima-se que 10 a 15% dos corantes sejam enviados no efluente durante o processo de tingimento com corantes reativos. (Al-Ghouti *et al.*, 2003) As operações de tingimento são uma preocupação ambiental primária para a indústria têxtil por uma série de razões: o tingimento é um processo com um consumo intensivo em água (o banho de corante reativo e o primeiro enxaguamento representam 6 a 30 L de efluente por kg de tecido (Mbolekwa, 2007)); grandes quantidades de sal são frequentemente necessárias para melhorar a adsorção do corante no material têxtil (atingindo o valor de 80 g/L de Na_2SO_4 ou NaCl); muitos corantes contêm metais pesados (por exemplo crómio e cobre), quer como componente do corante quer como contaminante, deste modo o corante não fixado é libertado para o efluente em doses elevadas, bem como sais e metais. Os compostos dos efluentes do tingimento são potencialmente problemáticos devido aos seus efeitos tóxicos e carcinogénicos na vida aquática (a presença de cor reduz a diversidade aquática, bloqueando a passagem da luz pela água) e nos seres

humanos. (Gül, 2013) Em alguns casos, menos de 1 ppm de concentração de corante produz uma óbvia coloração na água.

1.2. Objetivos

Este projeto tem como objetivo principal permitir obter coloração de substratos sem recorrer a corantes e a pigmentos, de modo a evitar a produção de grandes volumes de efluentes. Para isso é necessário a síntese de cristais fotônicos, através dos quais é obtida a cor estrutural (cor formada por interferências de luz entre materiais), por meio de uma reação de polimerização, onde a temperatura e a velocidade de agitação irão influenciar o tamanho das nanopartículas obtidas e, conseqüentemente, a sua cor final (tamanhos diferentes produzem cores diferentes). Estes cristais serão aplicados em vários substratos têxteis, testando diferentes técnicas de coloração, ativados por plasma, de modo a aumentar a adsorção ou modificação superficial das fibras. Irão ser utilizados biopolímeros (nomeadamente quitosano) como revestimento, antes e depois da aplicação dos cristais fotônicos, para melhorar a adesão e uniformidade/distribuição dos cristais no substrato e para melhorar a solidez à lavagem e à fricção, respetivamente.

1.3. Metodologia

Para o bom desenvolvimento deste trabalho, numa primeira etapa, irá ser realizada uma revisão bibliográfica para obter conhecimento sobre a síntese de cristais fotônicos, de que modo poderíamos obter cristais com tamanhos diferentes e que métodos utilizar para a sua deposição em substratos têxteis. De acordo com a literatura, um dos métodos mais utilizados para síntese de cristais fotônicos, e o qual se adequa mais a este trabalho, é através de uma reação de polimerização à base de estireno (St), ácido acrílico (AA) e metilmetacrilato (MMA), onde o tamanho dos cristais pode ser modificado consoante as condições reacionais utilizadas. Assim, irão ser testadas várias condições de síntese do polímero P(St-MMA-AA), para a obtenção de cristais com vários tamanhos, caracterizados por METV e ATR-FTIR. Também irão ser avaliados dois métodos de deposição distintos, auxiliados por ativação plasmática do substrato, onde aquele apresentar melhores resultados irá ser caracterizado por MEV e utilizado para os testes seguintes de *up-scale* com revestimento de biopolímeros, antes e depois da deposição dos cristais. Estas amostras irão ser posteriormente avaliadas pelas normas regulamentadas de solidez à lavagem doméstica e industrial e solidez à fricção.

1.4. Estrutura da dissertação

O trabalho apresentado está organizado em cinco capítulos, considerando a pesquisa bibliográfica realizada, o trabalho experimental desenvolvido e a discussão dos resultados obtidos e principais conclusões e trabalhos futuros. Os capítulos seguintes pretendem apresentar informações mais detalhadas do trabalho, bem como sobre a execução experimental, resultados obtidos e respetiva discussão e principais conclusões. Em mais detalhes:

Segundo capítulo – Enquadramento Teórico

Este capítulo surge como resultado da revisão da literatura, incluindo conceitos e conhecimentos sobre assuntos importantes para a compreensão deste estudo.

Terceiro capítulo – Materiais e Métodos Experimentais

Os Materiais e Métodos Experimentais apresentam uma descrição detalhada dos materiais, técnicas, condições testadas e equipamentos utilizados.

Quarto capítulo – Apresentação dos resultados

Neste capítulo são apresentados os dados relevantes obtidos, na forma de figuras e tabelas, com a respetiva descrição, uma discussão dos resultados obtidos e algumas conclusões preliminares do trabalho desenvolvido.

Quinto capítulo – Conclusões

Neste último capítulo, apresentamos as principais conclusões do trabalho desenvolvido, as perspetivas futuras e possibilidades de trabalhos a desenvolver.

2. Enquadramento teórico

2.1. Conceitos teóricos

2.1.1. Tingimento

O tingimento pode ser descrito como um processo no qual a fibra têxtil absorve as moléculas de corante a partir da solução de tingimento, em condições tais que permitam que o substrato as retenha no seu interior e evite a sua saída para a solução a partir da qual foram absorvidas.

A transferência do corante da solução de tingimento até ao interior das fibras pode ser dividida em quatro etapas fundamentais:

- > 1ª etapa – ocorre a difusão do corante na solução de tingimento (velocidade de difusão dependente da agitação da solução);
- > 2ª etapa – ocorre a adsorção do corante à superfície da fibra (condicionada pelas cargas elétricas presentes em solução aquosa);
- > 3ª etapa – ocorre difusão do corante da superfície para o interior da fibra (etapa mais lenta de todo o processo);
- > 4ª etapa – possibilidade de ocorrer uma eventual reação do corante com a fibra (depende do sistema fibra-corante em questão). (Araújo and Castro, 1986)

Os processos de tingimento mais utilizados são o tingimento por esgotamento (descontínuo) ou o tingimento por impregnação (contínuo ou semi-contínuo). No tingimento por esgotamento o substrato está permanentemente em contato com toda a solução de tingimento, sendo o corante gradualmente adsorvido/absorvido pelas fibras. Neste processo é necessário um controlo rigoroso da agitação, temperatura, pH e concentração dos agentes auxiliares de modo a que se obtenham tintos igualados e com boa penetração. No tingimento por impregnação o tecido passa num balseiro contendo um reduzido volume de solução de tingimento, passando de seguida entre dois rolos espremedores recobertos com borracha que, através da pressão exercida, removem o excesso de solução. O passo seguinte consiste na fixação do corante à fibra, que pode ser efetuado por *steam* (vaporização), termosol (tratamento térmico a alta temperatura) ou *dry-cure* (tratamento térmico posterior).

2.1.2. Radiação plasmática

A tecnologia de plasma assumiu uma grande importância entre todos os processos de modificação de superfícies têxteis disponíveis. (Zille, Oliveira and Souto, 2015) Trata-se de um método seco, ecológico e adequado para o trabalhador, que permite a alteração da superfície sem modificar as propriedades

dos diferentes materiais. (Seki *et al.*, 2010) O plasma é um gás ionizado eletricamente e contém um número significativo de partículas eletricamente carregadas que não estão ligadas a um átomo ou molécula, assim como sob a forma de radicais livres. As cargas elétricas livres tornam o plasma num condutor elétrico, internamente interativo e fortemente responsivo a campos eletromagnéticos. Embora existam muitos tipos de plasma na natureza (estima-se que os plasmas são mais de 99% da matéria que compõe o universo visível), os plasmas também podem ser efetivamente produzidos em laboratório e na indústria. Para a modificação da superfície dos polímeros, a potência é geralmente obtida a partir de um campo elétrico. Isto é responsável pela aceleração dos eletrões, que colidem com átomos ou moléculas produzindo novas partículas carregadas, como iões, moléculas atómicas, radicais livres, eletrões e fotões.

Em termos de classificação de diferentes tipos de plasma podemos classificá-los, de um modo simplista, em duas categorias, térmico e não-térmico. (Xi *et al.*, 2008)

Plasma térmico pode ser gerado artificialmente nomeadamente através de descargas elétricas, laser e descargas de micro-ondas. As temperaturas atingidas são extremamente elevadas (alguns milhares de graus Celsius), são caracterizados pela condição de equilíbrio térmico entre todas as diferentes espécies contidas no gás, pelo que nenhum material têxtil seria capaz de aguentar tais temperaturas. Plasmas não-térmicos são aqueles em que o equilíbrio termodinâmico entre os eletrões e as partículas de massa mais elevadas (átomos ou moléculas neutras, iões e fragmentos de moléculas neutras) não é atingido. A temperatura dos eletrões é mais elevada que a temperatura de outras partículas, sendo assim um método adequado para a modificação e processamento de superfícies de materiais têxteis, pois a sua maioria são polímeros sensíveis à temperatura. (Morent *et al.*, 2008) Já se demonstrou que tais formas de descarga têm a principal vantagem de induzir modificações químicas e morfológicas superficiais significativas, melhorando assim a hidrofiliabilidade e tornando as fibras mais acessíveis a várias espécies químicas, sem alterar as propriedades do material. (Oliveira *et al.*, 2010)

Para este projeto iremos utilizar a tecnologia de descarga de barreira dielétrica (DBD) no ar, que é uma das fontes mais eficientes de plasma atmosférico não-térmico e tem atraído interesse crescente para aplicações industriais devido à sua escalabilidade para grandes sistemas. (Zille, Oliveira and Souto, 2015) No plasma DBD, os elétrodos são cobertos por uma camada dielétrica que acumula a carga transportada na sua superfície. A camada dielétrica tem duas funções: limita a quantidade de carga transportada por uma única micro descarga e distribui a carga por toda a área do elétrodo.

2.2. Estado da arte

2.2.1. Enquadramento ecológico e ambiental

Todos os anos, 6 milhões de toneladas de 8 mil produtos químicos diferentes são utilizados em unidades de processamento têxtil. (Kant, 2012) Para mencionar alguns em processamento têxtil, a limpeza envolve álcalis, o branqueamento requer químicos agressivos, agentes de reticulação envolvem auxiliares derivados de formaldeído, o tingimento é realizado usando corantes sintéticos não biodegradáveis contendo grupos azo ou metais pesados, e finalmente a etapa de acabamento envolve o uso de produtos químicos que podem conter antimónio e bromo. Esses produtos químicos perigosos representam sérias ameaças à saúde dos trabalhadores das unidades de processamento. (Laura *et al.*, 2015) Além disso, os restos desses produtos químicos em águas residuais causam poluição ambiental. Desde as últimas décadas, o uso de produtos químicos não tóxicos, ecológicos e menos perigosos é enfatizado para reduzir os riscos à saúde dos trabalhadores que operam em unidades de processamento e para evitar riscos ambientais. Nos últimos anos, o uso de produtos químicos biodegradáveis e menos tóxicos está a aumentar no processamento de têxteis a molhado, utilizando produtos químicos “verdes” como alternativa, tendo sido adaptados para melhor biodegradabilidade e para reduzir a toxicidade de efluentes descarregados de unidades de processamento. Como parte de uma abordagem mais ecológica, é melhor evitar a produção de resíduos do que planejar e adotar estratégias de tratamento para descartá-los. (Gulzar *et al.*, 2018)

O impacto ambiental das fibras naturais e sintéticas tradicionalmente usadas foi reduzido pela utilização de fibras orgânicas ou ecológicas, como seda orgânica, lã orgânica, algodão orgânico, cânhamo, fibra de juta, bambu e fibra de abacaxi. Apesar do uso destas fibras orgânicas representar apenas cerca de 1% da produção total de fibras a nível mundial, existe uma necessidade cada vez maior do uso destas fibras, promovendo uma produção ecológica e sustentável, produção essa que tem aumentado todos os anos (de acordo com o *Organic Cotton Market Report* de 2018). Como alternativa verde, a aceitação do uso de fibras verdes, reagentes verdes, solventes verdes e agentes de acabamento verde está em ascensão, especialmente em países tecnicamente avançados. Desenvolvimentos recentes em operações de unidades têxteis levaram ao processamento bem organizado com parâmetros otimizados para tingimento e impressão, bioprocessamento, envolvimento de metodologias de reutilização e reciclagem, avanços bem-vindos para tornar o processamento têxtil mais ecológico e sustentável. (Gulzar *et al.*, 2018)

Como discutido anteriormente, o processamento têxtil a molhado depende muito do uso excessivo de produtos químicos tóxicos e nocivos na forma de agentes solubilizantes, agentes de limpeza,

lubrificantes, antiespumantes e tensoativos, etc. (Ozturk *et al.*, 2016) Os produtos à base de formaldeído são frequentemente mutagénicos, carcinogénicos e tóxicos que levantam graves preocupações de segurança para os consumidores e trabalhadores da indústria têxtil. O efluente de águas residuais de indústrias têxteis que contêm substâncias químicas não utilizadas polui o ecossistema.

Na indústria têxtil, o gás natural e a eletricidade são as principais fontes de energia consumidas. A energia é usada principalmente para fins de aquecimento e arrefecimento, geração de vapor em caldeiras, iluminação e operações mecânicas. A maior parte da energia térmica é consumida para aquecer o banho de corante durante o processo de tingimento. A conversão de energia é possível adotando novas tecnologias e outras fontes de combustível (a estilha de madeira (Nunes *et al.*, 2019)), modificações mecânicas e desenvolvimentos químicos sustentáveis.

O processamento têxtil a molhado requer uma enorme quantidade de água em cada etapa de cada processo, desde tratamentos preparatórios até aos produtos finais acabados, sendo usada como agente de lavagem e limpeza, para geração de vapor e como meio para preparar soluções de produtos químicos. O processamento de 1 kg tecido utiliza cerca de 50 a 100 L de água. (Gulzar *et al.*, 2018) Em países não desenvolvidos (onde existe pouca regulação governamental acerca do tratamento de efluentes) com elevadas produções, os efluentes de águas residuais contendo corantes não fixados, agentes de lavagem, agentes de acabamento e outros sais auxiliares orgânicos ou inorgânicos são lançados para áreas abertas no final do processamento, colocando em risco as plantas, a saúde humana e o ecossistema, pois diminuem a dissolução do conteúdo de oxigénio (DO) e aumentam o pH, os sólidos suspensos totais (SST), os sólidos totais dissolvidos (STD), a carência química de oxigénio (CQO) e a carência biológica de oxigénio (CBO). (Kant, 2012) Consequentemente, forma-se uma bioacumulação que torna o ambiente tóxico. No entanto, em Portugal existem leis que obrigam as unidades têxteis a aplicar técnicas básicas de tratamento de água, como filtração por membranas, aeração, floculação e filtração, para recuperar a qualidade da água antes de a descartar para a conduta municipal para um tratamento final.

2.2.2. Cristais fotónicos

As cores são produzidas a partir de vários princípios tais como absorção ótica (pigmento), emissão (por exemplo diodo emissor de luz (LED)), interferência (bolha de sabão ou coloração arco-íris num disco compacto (CD do inglês *compact disc*) ou dispersão (por exemplo céu azul ou pôr-do-sol vermelho). (Saito, 2011)

Na natureza, a produção de cor é realizada por meio de corantes/pigmentos ou meios estruturais. A coloração obtida pela utilização de corantes/pigmentos resulta da absorção de comprimentos de onda

da luz incidente e da reflexão espectral seletiva. (Gonul Yavuz *et al.*, 2018) A coloração estrutural envolve materiais que são, eles mesmos, incolores, mas possuem estruturas de tamanho nanométrico, com índices de refração que mudam periodicamente, capazes de criar cores por meio da dispersão coerente da luz. As cores estruturais são geralmente iridescentes, muito brilhantes, profundamente saturadas, livres de desvanecimento solar e resistentes a descoloração a longo prazo. A cor estrutural é muito frequente em animais, nomeadamente em besouros, (Seago *et al.*, 2009) cefalópodes, (Mäthger *et al.*, 2009) borboletas, (Chung *et al.*, 2012) pavões, (Yoshioka and Kinoshita, 2002) etc., e é geralmente usada como sinal para alertar seus inimigos através da mímica ou enganar seus inimigos naturais através de camuflagem, para transmitir informações, sinalização ou escolha de parceiros. (Vignolini *et al.*, 2012) Embora existam muitos mecanismos para produzir cores, a maioria das colorações na natureza deve-se à cor por absorção dos comprimentos de onda complementares da radiação incidente pelo pigmento ou à cor estrutural. (Zhao *et al.*, 2012)

Os cristais fotónicos são um tipo conhecido de nanomateriais fotónicos com redes ordenadas espacialmente que exibem cores estruturais brilhantes. Devido ao arranjo periódico dos materiais dielétricos, uma propriedade surpreendente conhecida como fenda da banda fotónica (PBG do inglês *photonic band gap*) aparece. Isto faz com que a luz de certos comprimentos de onda localizadas na PBG sejam proibidas de se propagar através dos cristais fotónicos. Devido a esta função distinta, os materiais de cristais fotónicos, especialmente aqueles com uma PBG sintonizável, encontraram importantes aplicações em antenas micro-ondas eficientes, microlasers, ressonadores de baixa perda, fibras óticas, chaves, sensores, dispositivos de exibição, (Zhao *et al.*, 2012) impressão sem tintas, (Singh *et al.*, 2010) tela plana refletiva, sensores de gás, tintas, papéis fotónicos e cosméticos. (O'Brien *et al.*, 2010) (Bonifacio *et al.*, 2010)

A cor estrutural dos cristais fotónicos depende da fenda fotónica, que é determinada pela rede cristalina e seu período. (Zhang, Sun and Yang, 2009) Os animais na natureza criaram muitos tipos de nanoestruturas fotónicas que podem formar cores estruturais, desde grades fotónicas nanoestruturadas unidimensionais (1D) ou multicamadas de cristais coloidais tridimensionais (3D) (Figura 1).

Avanços neste campo levaram a um enorme aumento de atividades na fabricação de materiais fotónicos com nanoestruturas desejadas, mostrando uma grande promessa para aplicações em vários tipos de dispositivos. (Seelig *et al.*, 2003) Os dispositivos mais simples são estruturas 1D consistindo em camadas alternadas de materiais de alto e baixo índice de refração. Ao selecionar cuidadosamente a espessura das camadas alternadas e os índices de refração dos materiais, a estrutura pode ser desenhada para refletir uma gama selecionada de comprimentos de onda. Estruturas 2D foram estudadas para integração

em silício. Estruturas de guia de onda 2D, consistindo em colunas periódicas de matrizes 2D de um material dielétrico, conseguiram demonstrar que a luz pode ser guiada eficientemente em torno de uma dobra de 90°. (Zijlstra *et al.*, 1999) Além de dispositivos passivos, como guias de onda, há também um interesse significativo em dispositivos formados a partir de estruturas periódicas 2D em materiais óticamente ativos.

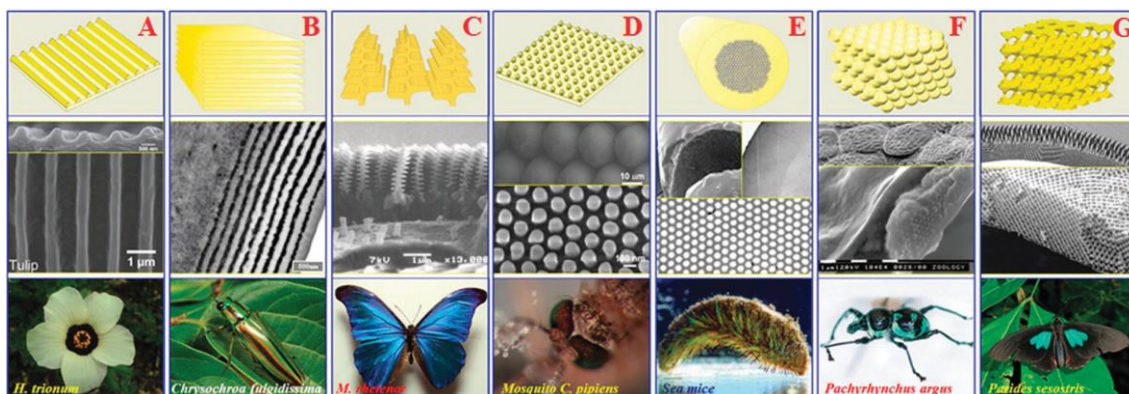


Figura 1 – Nanoestruturas fotônicas típicas em seres vivos: (A) Grade 1D pode ser encontrada em algumas flores de plantas, como as espécies *Hibiscus trionum* e *Tulipa*; (B) periodicidade 1D na forma de multicamadas amplamente existentes em alguns insetos, pássaros, peixes, folhas de plantas, bagas, algas, (C) alguma periodicidade discreta 1D pode ser encontrada em borboletas Morpho e certas folhas de plantas iridescentes; (D) superfícies naturais com grades 2D são usadas para anti-reflexo e autolimpeza por alguns insetos noturnos, como mariposas e algumas borboletas; (E) periodicidade 2D natural na forma de vazios cilíndricos que estão embutidos num meio sólido de alto índice de refração, como aqueles encontrados nos pêlos iridescentes de certos vermes marinhos - *Afrodite*; (F) esferas fechadas de materiais sólidos geram a iridescência de opalas e foram descobertas recentemente nos besouros - *Pachyrhynchus argus*; (G) nanoestruturas análogas de opalas inversas geram a iridescência de várias espécies de borboletas exóticas, como a *Parides sesostris*. (Zhao *et al.*, 2012)

2.2.3. A Luz e a Cor

Ao contrário da cor obtida por absorção seletiva de comprimentos de onda da luz incidente, usualmente obtida com a utilização com os corantes ou pigmentos, a cor estrutural é produzida por interações físicas de luz com biomateriais que possuem uma variação nanoestrutural no índice de refração na ordem do comprimento de onda visível. (Liu *et al.*, 2016) Estes materiais nanoestruturados podem ser encontrados na natureza em animais, insetos e frutas, sendo utilizados para sinalização e comunicação. (Huang *et al.*, 2018) A cor estrutural surge principalmente da luz refletida seletivamente por uma estrutura física texturizada periodicamente interagindo com a luz incidente, como dispersão, espalhamento (*scattering*), interferência e difração. (Zhou *et al.*, 2015) A maioria das cores estruturais encontradas na natureza são originadas de cinco processos óticos fundamentais e suas combinações: interferência de filme fino, interferência de multicamadas, efeito de grade de difração, cristais fotônicos e dispersão de luz (Figura 2). (Yavuz *et al.*, 2017) A cor estrutural tem uma variedade de potenciais

aplicações devido à sua elevada resistência à descoloração; (Gonul Yavuz *et al.*, 2018) além disso, a iridescência obtida por cores estruturais não pode ser reproduzida por pigmentos e a coloração livre de pigmento é preferível do ponto de vista ecológico. (Nucara, Greco and Mattoli, 2015)

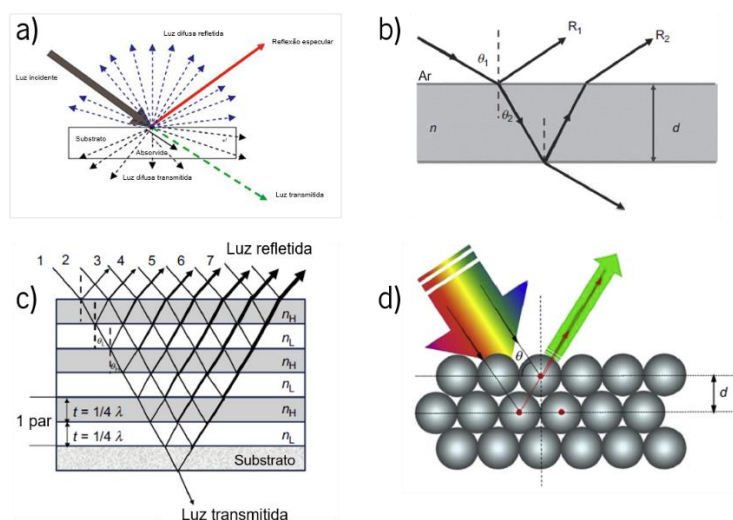


Figura 2 – Exemplos de alguns processos de refletância de luz, a) refletância convencional de um substrato tingido, b) interferência de filme fino; c) interferência de multicamadas e d) difração em estruturas 3D. (adaptado da referência Hu, 2016)

Como referido anteriormente, os cristais fotónicos são materiais altamente ordenados que possuem uma constante dielétrica periodicamente modulada, estrutura altamente periódica e redes cristalinas ordenadas espacialmente, capazes de confinar e controlar a propagação da luz devido à existência da PBG, uma banda de frequências onde a propagação de luz no cristal fotónico é proibida. (Liu *et al.*, 2017) A escala de comprimento em que a variação ocorre é de algumas centenas de nanómetros, o que corresponde ao comprimento de onda da luz nas regiões UV-visível e infravermelho. Como os cristais comuns, onde há uma variação periódica no potencial do cristal, em materiais com PBG o índice de refração ou a constante dielétrica do meio varia periodicamente. Quanto maior a diferença nos índices de refração entre os dois materiais do cristal fotónico, maior será o efeito no comportamento da luz. Em situações extremas, a luz é proibida de se propagar em qualquer direção e existe uma fenda ou intervalo de banda fotónico.

2.2.4. Técnicas de produção de cristais fotónicos

Uma grande quantidade de trabalho está a ser desenvolvido na área de cristais fotónicos 3D. Diversas técnicas foram desenvolvidas num esforço para produzir matrizes periódicas de materiais dielétricos que podem exibir uma PBG. Algumas técnicas de síntese são bastante elaboradas, incluindo

litografia multicamadas, litografia holográfica de feixes múltiplos, (Seelig *et al.*, 2003) métodos de interferência ótica (Kondo *et al.*, 2003) e produção das chamadas estruturas de opala invertida. (Zhao *et al.*, 2014)(Chen *et al.*, 2008) Vários métodos têm sido propostos para a obtenção de estruturas 3D ótimas com propriedades de cristais fotônicos, a partir de SiO₂ ou polímero (principalmente poliestireno (PSt), poli (metil metacrilato) (PMMA) ou poli (estireno – metil metacrilato - ácido acrílico) (P(St–MMA–AA))) esférico. (Gao, Rigout and Owens, 2017)(Tan *et al.*, 2016) Estas técnicas incluem:

- Sedimentação gravitacional, onde a amostra está contida dentro de um fluido, onde se pode obter uma matriz policristalina que pode chegar aos milímetros de espessura. Entre as forças que unem as partículas coloidais, a sedimentação é uma das mais importantes. A sedimentação em um campo gravitacional parece ser a abordagem mais simples para a formação de matrizes cristalinas em 3D a partir de esferas coloidais. O sucesso deste método depende do controlo rigoroso de vários parâmetros, como a dimensão e a densidade das esferas coloidais, bem como a taxa de sedimentação. Após a deposição, é necessário aumentar a estabilidade mecânica, gerando opalas de alta qualidade para diâmetros menores que 400 nm. A principal desvantagem do método de sedimentação é que ele tem muito pouco controle sobre a morfologia da superfície superior e o número de camadas das matrizes cristalinas 3D;

- Automontagem coloidal, onde as esferas coloidais monodispersas se agrupam espontaneamente em matrizes periódicas sob certas circunstâncias. (Seelig *et al.*, 2003) A automontagem possui algumas limitações; por exemplo, esferas coloidais agrupam-se tipicamente numa matriz cúbica centrada na face (FCC do inglês *face-centered cubic*) fechada, enquanto que uma rede do tipo diamante se calcularia que tivesse uma maior probabilidade de produzir um intervalo de banda fotónico omnidirecional.

- Automontagem sob confinamento físico, onde a montagem coloidal conduzida por centrifugação e sedimentação pode ser ainda mais reforçada por confinamento, por exemplo, usando substratos com padrão epitaxial ou padrões de relevo de superfície. Por exemplo, PCs coloidais podem ser formados sob confinamento físico, numa célula prensada entre dois substratos. Ao injetar a suspensão coloidal na célula sob pressão, filmes com níveis relativamente baixos de defeitos são formados. Neste método, esferas coloidais (independentemente das suas propriedades de superfície e volume) com um diâmetro variando de 50 nm a 1 mm podem ser obtidas numa estrutura altamente ordenada. A aplicação de ultrasom contínuo durante a infiltração pode melhorar ainda mais a qualidade estrutural do filme de PC coloidal;

- Deposição Vertical. É um dos métodos mais utilizados, também conhecido por automontagem induzida por evaporação de aquecimento isotérmico, que é baseada na evaporação do líquido (geralmente etanol ou água) forçando as esferas a rearranjar no menisco formado entre o substrato vertical, a suspensão coloidal e o ar. (Ko and Shin, 2007) Neste método, um substrato planar é colocado verticalmente ou em ângulo numa suspensão de esferas coloidais. À medida que a interface solvente-ar se move ao longo da superfície do substrato, seja por evaporação do solvente, por extração mecânica lenta do substrato ou pela remoção controlada do líquido com uma bomba peristáltica, as forças capilares na interface líquido-ar direcionam a montagem de esferas no substrato. Durante a formação de uma monocamada de esferas, as esferas são inicialmente atraídas para a interface substrato-solvente através das forças de imersão capilar, mediadas pelo menisco do solvente. Isto é seguido pela evaporação do solvente levando a um fluxo convectivo de partículas dentro da suspensão restante em direção à camada de partículas que irá estar mais seca. Este método fornece controlo preciso sobre a espessura, com qualidade cristalina superior das estruturas, mesmo para diâmetros maiores que 1 μm , no caso de esferas poliméricas.

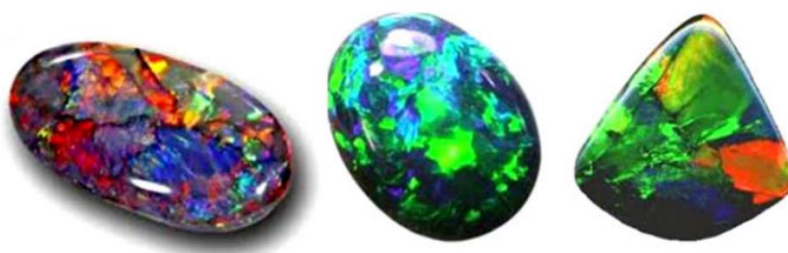


Figura 3 – Exemplos de diferentes tipos de pedra preciosa natural de opala. (Rong, Ji and Yang, 2013)

Tal como a pedra preciosa natural opala (Figura 3), estas difratam a luz visível e o infravermelho próximo como resultado dos diâmetros submicrométricos dos colóides. (Marlow *et al.*, 2009) Como referido anteriormente, cristais coloidais com uma periodicidade na escala de metade do comprimento de onda da luz visível manifestam-se como cores estruturais, semelhantes às opalas naturais. (Lee *et al.*, 2013) As nanoestruturas automontadas com grandes áreas ou formas desenhadas podem ser preparadas com baixo custo. Além disso, dependendo das interações entre as partículas coloidais, as estruturas coloidais podem ser afetadas dramaticamente e moduladas pela aplicação de um campo externo adicional. Embora os cristais coloidais tenham apenas uma pseudo PBG, não possuem uma PBG completa devido aos defeitos de cristal gerados durante o processo de montagem que não podem ser evitados e o baixo índice de refração das esferas coloidais, a estrutura periódica é boa o suficiente para certos tipos de fenómenos óticos quânticos. (Li and Song, 2014)

Mais recentemente obtiveram-se estruturas fotônicas através de processos de autoclonação, (Yajima *et al.*, 2017) litografia holográfica, (Wu, Zhang and Yang, 2019) e automontagem coloidal e de copolímero em bloco. (Appold and Gallei, 2019) A automontagem coloidal é o método mais confiável devido aos baixos custos de produção de PCs em grandes áreas, (Hou, Li and Song, 2018) e à ampla gama de formas que podem ser obtidas. (Chen *et al.*, 2017) Estas estruturas mostraram aplicações em sensores, (Tan *et al.*, 2016)(Martín-Palma and Kolle, 2019) gravação a laser, (Yue and Kurokawa, 2019) díodos emissores de luz (LEDs) (Wu, Zhang and Yang, 2019) e dispositivos eletrônicos. (Nucara, Greco and Mattoli, 2015)

Embora muitos dispositivos óticos de PCs estruturais tenham sido reportados, esta área de pesquisa ainda enfrenta muitos desafios. Ainda é um desafio fabricar PCs de grandes dimensões com uma *stopband* bem definida, devido à dificuldade em alcançar PCs com propriedades combinadas de montagem em látex homogeneamente bem ordenada, sem quebras em grandes áreas, fração de vazios reduzida e espessura suficiente. Isto é de especial importância para melhorar a resolução e a sensibilidade dos dispositivos baseados em PCs e a extensão das aplicações dos PCs para vários filtros óticos avançados. Reduzir a dependência do ângulo da cor de difração é particularmente importante para obter ângulos de visão amplos. Além disso, para fazer dispositivos óticos/elétricos usando PCs, os PCs sintéticos precisam de ser modelados na forma de cristal microfotônico com arquiteturas planarizadas óticamente funcionais. Neste caso, o material do PC deve ser suficientemente sustentável para controlar eficientemente a difração em escalas de tempo rápidas, o que ainda é um grande desafio. Além disso, o *pseudogap* só inibe a emissão espontânea numa determinada direção. PCs com PBG completo e estrutura altamente ordenada numa área grande é o objetivo a longo prazo. (Li and Song, 2014)

2.2.5. Tipos de estruturas de cristais fotônicos

As esferas de cristais fotônicos (PCB do inglês *photonic crystal beads*) coloidais podem ser dispostas com estruturas diferentes, tais como *closed-packed*, *non-closed-packed* ou opala inversa esférica.

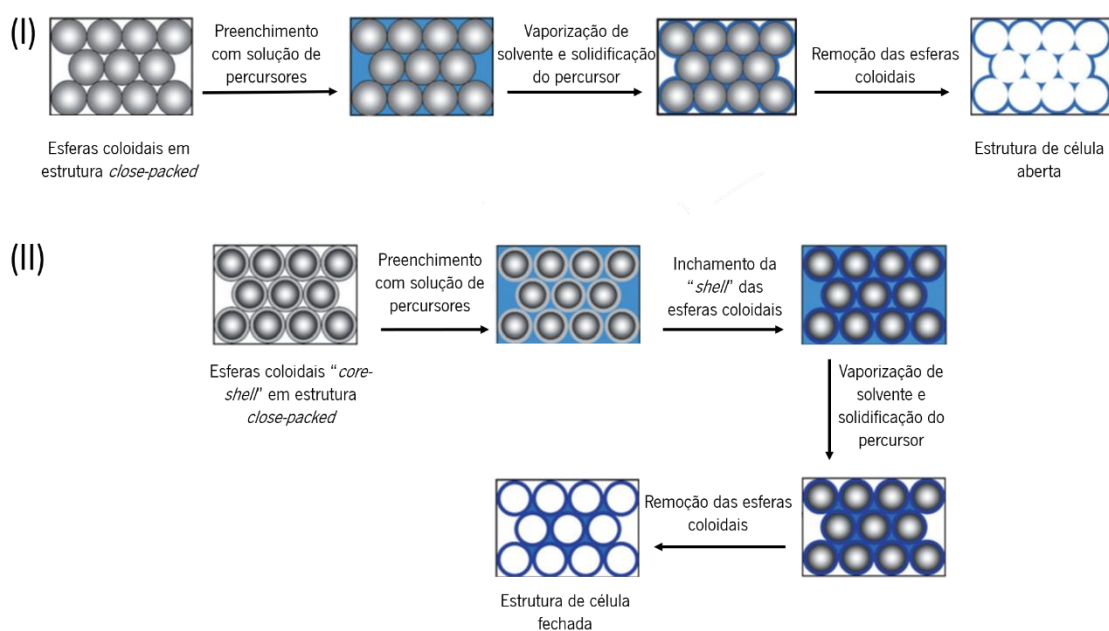
Close-packed PCBs coloidais são essencialmente conjuntos de cristais coloidais esféricos. A cristalização induzida por evaporação de nanopartículas coloidais é a abordagem mais popular para formar PCBs a partir de modelos de gotículas. (Zhao *et al.*, 2006)(Rastogi *et al.*, 2008) Intrinsecamente, a montagem coloidal induzida por evaporação pode ser considerada como um processo de concentração, no qual a fração de volume dos blocos de construção aumenta gradualmente de um valor baixo para um máximo (74%). (Zhao *et al.*, 2014) Neste processo, as forças capilares fornecem uma força compressiva que

provoca o arranjo das nanopartículas coloidais. As forças capilares “fecham” assim as nanopartículas na sua configuração esférica final, e as forças de van der Waals juntam as nanopartículas posteriormente. PCBs com uma estrutura coloidal cristalina *non-closepacked* podem ser fabricados por modelos de gotículas de água ou óleo que contenham nanopartículas coloidais. (Hu *et al.*, 2009) (Ge *et al.*, 2009) Quando algumas nanopartículas coloidais eletricamente carregadas são encapsuladas numa gotícula de água pura com uma concentração relativamente alta, ocorre uma repulsão interpartículas significativa no espaçamento interpartículas, e a configuração mínima de energia faz com que as nanopartículas coloidais se montem numa estrutura *non-close-packed* FCC ou cúbica central (BCC do inglês *body-centered cubic*) em modelos de gotículas. Devido ao arranjo periódico das nanopartículas, os modelos de gotículas foram transmitidos com a propriedade PBG. Embora a matriz de cristal coloidal possa ser estável por um longo tempo, esta poderá ficar desordenada com a introdução de impurezas iónicas. (Chen *et al.*, 2008)

Esferas de opala inversas (ou cristais fotónicos de opala inversa (IOPCs do inglês *inverse opal photonic crystals*)) podem ser fabricadas por replicação de molde ou co-montagem. (Chen *et al.*, 2008) No processo de replicação, os materiais dos quais a amostra de opala inversa final deve consistir são preenchidos nos espaços vazios livres dos moldes. Esses materiais preenchidos para fabricação de filmes de opala inversa incluem nanopartículas ultrafinas (que são muito menores que os canais vazios livres), precursores de óxido de metal, soluções pré-poliméricas de hidrogéis, etc. No entanto, durante a fabricação das esferas de opala inversa com materiais rígidos, os moldes das esferas de cristal coloidal devem ser totalmente incorporados nos materiais rígidos para obter um preenchimento completo, impossibilitando assim libertação de esferas de opala inversa nos materiais. (Zhao *et al.*, 2010) Em contraste, os materiais de hidrogel macios podem ser rasgados sem destruir os moldes das esferas de cristal coloidal, pelo que as esferas híbridas podem ser separadas do hidrogel mesmo quando estão completamente embebidas. Após a gravação das nanopartículas, poderiam ser obtidas esferas de hidrogel de opala inversa com uma geometria esférica perfeita.

Até agora, metais, semicondutores, polímeros e compósitos com estrutura opala inversa foram reportados. (Chen *et al.*, 2008) No entanto, a maioria dos IOPCs relatados tem estruturas de células abertas (ou seja, todas as cavidades estão interligadas). Os IOPCs de células abertas têm uma séria desvantagem, pois as suas baixas propriedades mecânicas restringem bastante as suas aplicações. Em comparação com as estruturas de células abertas, as estruturas de células fechadas (ou seja, todas as cavidades são isoladas e separadas por uma fase sólida contínua) têm maior resistência mecânica e os IOPCs com estruturas de células fechadas terão grande potencial de aplicação em muitos campos, tais

como aeroespacial, isolamento térmico e absorção de energia. É, portanto, desejável preparar IOPCs de células fechadas para melhorar as propriedades mecânicas e aumentar o seu campo aplicações. No entanto, é bastante difícil preparar os IOPCs com estruturas de células fechadas pelo método convencional. Nos métodos convencionais, os IOPCs são geralmente preparados usando esferas coloidais de estrutura *close-packed* (como poliestireno ou esferas de sílica) como modelo. Como mostrado no Esquema 1-I, os precursores penetram primeiro no vazio do molde; de seguida os precursores são solidificados; finalmente o molde é removido. Pode concluir-se que os precursores não podem entrar nos pontos de contacto mútuo das esferas moldadas por *close-packed*, pelo que apenas podem ser formadas estruturas de células abertas após a remoção do molde. Como resultado, relatos sobre a fabricação de IOPCs de células fechadas são raros, sendo assim desejável desenvolver um método simples para preparar os IOPCs de células fechadas.



Esquema 1 (I) Desenho esquemático do método convencional para preparar IOPCs, uma estrutura de célula aberta pode ser formada. (II) Desenho esquemático para preparar IOPCs, onde uma estrutura de célula fechada pode ser formada. (adaptado da referência Chen *et al.*, 2008)

Como mencionado anteriormente, o método de automontagem é uma maneira amplamente usada de sintetizar artificialmente cristais fotônicos devido ao seu baixo custo, economia de tempo e facilidade de operação, em comparação com o complexo processo de fabricação e aparatos caros da litografia física tradicional. No entanto, a montagem de cristais fotônicos em grandes áreas de superfície é prejudicada com a inevitável formação de fissuras que podem diminuir o desempenho do sistema. Fissuras na

organização de cristais fotônicos são causadas principalmente por tensões de tração geradas durante o processo de automontagem. (Shi *et al.*, 2016) Num processo típico de fabricação, com a evaporação do solvente, a linha de contato trifásica (ar-solvente-substrato) começa a retrair-se e as esferas de látex agregam-se, impulsionadas pelas interações fracas. Enquanto isso, a força de adesão do substrato aumenta, e as tensões também são impostas devido ao encolhimento das esferas de látex durante o processo de secagem. Muitos métodos já foram desenvolvidos para obter cristais fotônicos livres de fissuras. (Shi, et al., 2016)

2.2.6. Deposição de cristais fotônicos em substratos têxteis

A flexibilidade dos tecidos, textura, estrutura das fibras/fios e rugosidade, que conferem uma aparência flutuante e complicada à superfície dos tecidos, torna a produção de cores estruturais nestes materiais muito mais complexa do que em superfícies suaves, compactas e uniformes. (Gonul Yavuz *et al.*, 2018) Devido a essas limitações, muito poucos artigos foram publicados sobre a automontagem de cristais fotônicos e a sua aplicação em têxteis flexíveis. A maioria dos estudos tem-se concentrado em tecidos de seda e poliéster, descartando a hipótese de aplicação em algodão e outros substratos celulósicos. (Yavuz *et al.*, 2017)

Assim, é essencial uma aderência eficaz do revestimento de matrizes para os cristais fotônicos de modo a que o tecido funcione como esperado. Uma vez que as fibras de algodão são negativamente carregadas devido à presença de grupos carboxilo e hidróxilo é frequentemente necessário funcionalizar a sua superfície com cargas catiónicas. O quitosano é o derivado desacetilado da quitina e representa uma alternativa interessante aos compostos comumente usados para funcionalizar o algodão devido à presença de grupos amino protonados.

Yavuz reportou a coloração estrutural na superfície do tecido de algodão usando cristais fotônicos coloidais automontados, (Gönül Yavuz *et al.*, 2018) onde o tecido é capaz de exibir uma iridescência diferente em diferentes ângulos de visão mudando para um comprimento de onda mais curto à medida que o ângulo de visão aumenta de 0° a 90°. Os cristais fotônicos coloidais foram eficientemente depositados pela técnica de automontagem eletrostática num tecido de algodão revestido com quitosano. A reticulação promovida pelo glutaraldeído permite uma ligação química durável e maior durabilidade da lavagem entre tecidos de algodão, quitosano e cristais fotônicos.

Para obter uma ótima deposição em substratos têxteis pode ser utilizada a tecnologia de plasma. (Zille, Oliveira and Souto, 2015) A tecnologia de plasma assumiu uma grande importância entre todos os processos de modificação de superfícies têxteis disponíveis, para melhorar a aderência com PCs e

biopolímeros, sendo um método ecológico e amigável para o trabalhador para conseguir a alteração da superfície sem modificar as propriedades do volume de diferentes materiais. O plasma sob pressão atmosférica é um método alternativo e competitivo em termos de custos para tratamentos químicos a molhado, permitindo o processamento contínuo e uniforme das superfícies das fibras. (Zille *et al.*, 2015) Tal como foi mencionado nos conceitos teóricos, a descarga plasmática é amplamente utilizada para melhorar a molhabilidade e/ou hidrofiliabilidade de numerosos materiais têxteis. (Ramaprasad, Rao and Sanjeev, 2011) Diversos estudos foram publicados nos últimos anos sobre o aumento da hidrofiliabilidade em várias fibras, como o poliéster (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE), seda, poliamida (PA), cânhamo, aramida, fibras de carbono, lã, celulose, couro, entre outros. Os tratamentos de plasma para introduzir grupos funcionais hidrofílicos, como COOH, OH e NH₂, são inquestionavelmente os mais estudados nos últimos anos. Investigadores reportaram a modificação de fibras de aramida, (Jia *et al.*, 2011) (Freitas, Ferreira and Costa, 2006) lã e poliamida 6 (Canal *et al.*, 2007) usando plasma. O grupo de investigação onde este projeto está inserido reportou a utilização de plasma para avaliar a eficiência antimicrobiana de nanopartículas de prata em substratos de poliamida, (Zille *et al.*, 2015) aumentar a adesão de óxido de grafeno no poliéster, (Molina *et al.*, 2015) deposição de microcápsulas com extrato de aloé vera em cosmetotêxteis (Nascimento Do Carmo, Zille and Souto, 2017) e reutilização do efluente de tingimento em fibras de poliamida modificadas. (Oliveira *et al.*, 2016)

Atualmente, é dada uma grande atenção aos biopolímeros devido à sua biocompatibilidade, funções biológicas e, conseqüentemente, à potencial aplicação nos campos biomédico e farmacêutico. (Rydzkowski and Thakur, 2019) Consciente do impacto ambiental produzido pelos polímeros sintéticos, o uso de materiais biológicos (biopolímeros) mais rentáveis e ecologicamente corretos, como amido, soro de leite ou quitosano, poderia ser uma solução para substituir gradualmente os polímeros sintéticos, reduzindo assim a sua pegada de emissões de carbono. (Montano, Smits and Garcia, 2018)

Em vista destas preocupações ecológicas e ambientais, os biopolímeros naturais são os únicos produtos adequados e renováveis que têm o potencial de se tornar um recurso fundamental no desenvolvimento de produtos têxteis bioativos sustentáveis. (Shahid and Mohammad, 2013) Recentemente, o uso de biopolímeros naturais tem sido preferido para modificações em substratos têxteis. Geralmente, os polissacarídeos naturais utilizados para o acabamento funcional de têxteis estão abundantemente disponíveis como resíduos e são ecológicos. (Hamed, Özogul and Regenstein, 2016) Conseqüentemente, uma variedade de tecnologias ambientalmente benignas está a expandir-se rapidamente para suas aplicações versáteis na indústria têxtil. Os biopolímeros derivados de rações agrícolas ou recursos alimentares marinhos têm várias vantagens, como disponibilidade abundante, biocompatibilidade e

Enquadramento Teórico

biodegradabilidade e, portanto, segurança ecológica. No acabamento têxtil, a incorporação de polissacarídeos naturais é um conceito novo, introduzido nos últimos anos. Isso foi provocado pelo reconhecimento de que as suas propriedades únicas podem ser aplicadas a diferentes áreas de aplicação, como desodorizante, aroma, repelente de insetos, retardador de fogo, bloqueio UV, resistência à água e acabamentos antimicrobianos que se tornaram populares recentemente. O quitosano é um biopolímero de polissacarídeo tecnologicamente importante. É principalmente obtido por desacetilação alcalina da quitina, sendo quimicamente composto por unidades de glucosamina e N-acetilglucosamina ligadas por ligações β -1-4 glicosídicas. Ser não-tóxico, biodegradável, biocompatível e resistente a micróbios tem lhe dado um enorme potencial numa ampla gama de áreas científicas, como biomédica, alimentícia, agrícola, cosmética, têxtil, farmacêutica e outras indústrias. (Kumar, 2000)

Recentemente Xiaodi Shi revestiu substratos de algodão com polidopamina, (Shi *et al.*, 2019) um derivado de proteína de mexilhão, para obter cor estrutural com maior solidez e resistência mecânica.

Assim os objetivos deste projeto são sintetizar cristais poli(estireno–metil metacrilato–ácido acrílico) (P(St–MMA–AA)), com diferentes tamanhos (controlados pelos parâmetros da reação), utilizar radiação plasmática para aumentar a hidrofiliabilidade das fibras, aplicar os cristais em vários substratos têxteis com diversas técnicas, utilizando biopolímeros como revestimento, para melhorar a adesão e uniformidade/distribuição de cristais fotônicos no substrato, e melhorar a sua solidez à lavagem e à fricção.

3. Materiais e Métodos Experimentais

3.1. Materiais

Estireno (St), metil metacrilato (MMA), ácido acrílico (AA), dodecilsulfato de sódio, bicarbonato de amónio, persulfato de sódio, quitosano, glutaraldeído e álcool polivinílico (PVA) (Mw 100.000) foram comprados na Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA, e usados sem qualquer purificação adicional (grau de pureza superior a 98%). O corante Telon Black AMF foi obtido na DyStar. Para a deposição das nanopartículas de P(St-MMA-AA) utilizaram-se dois tecidos de poliamida 6,6 (PA 6,6) (ambos tafetá), um tecido comercial de cor preta (coordenadas de cor L*:20.20; a*: 0.23; b*: -0.87), com 61.50 g/m², 67 fios à teia e 47 fios à trama, 5.60 Tex e 3.00 Tex respetivamente, e um tecido de PA branca, com 110 g/m², 50 fios à teia e 32 fios à trama, 9.00 Tex e 16.00 Tex respetivamente.

3.2. Preparação das nanoesferas compostas monodispersas de P(St-MMA-AA)

As nanoesferas monodispersas compósitas de latex de P(St-MMA-AA) foram sintetizadas por copolimerização livre de emulsão como descrito na bibliografia. (Wang *et al.*, 2006) Resumidamente, St (20.00 g), MMA (1.00 g), AA (1.00 g), água destilada (dH₂O, 100.00 g), dodecilsulfato de sódio (0-0.004 g), e bicarbonato de amónio (0.50 g) foram adicionados sequencialmente a um balão de 3 tubuladuras, equipado com uma entrada para N₂ gasoso, um condensador de refluxo e um agitador magnético. A mistura reacional foi aquecida, num banho de óleo, inicialmente a 70°C durante 30 min. De seguida adicionou-se uma solução aquosa de persulfato de sódio (Na₂S₂O₈, 0.48 g dissolvidas em 15.00 g dH₂O). A reação de polimerização foi realizada a diferentes temperaturas, 60, 70, 80 e 90°C durante 5 horas a 300 rpm, de modo a obter um latex homogéneo com partículas monodispersas. Também se realizaram testes com diferentes velocidades de agitação, 200, 300 e 400 rpm, a uma temperatura constante de 80°C. As nanoesferas resultantes de P(St-MMA-AA) foram usadas sem purificação adicional.

3.3. Tingimento de poliamida 6,6¹

Tecido de poliamida 6,6 branca (86.00 g), 110 g/m², 50 fios à teia e 32 fios à trama, foi tingido por esgotamento, com o corante ácido Telon Black AMF a 4% s.p.f. (3.50 g), numa razão de banho 1:20, a pH 4-5, durante 90 minutos a 98°C. No final do processo, deixou-se arrefecer durante 30 minutos até

¹ O tingimento da poliamida 6,6 com corante preto (ou a utilização da poliamida comercial já obtida de cor preta) é necessário para se obter uma cor estrutural intensa, pois o substrato irá absorver todos os comprimentos de onda, refletindo apenas a cor produzida pelos cristais fotónicos.

aos 60°C, lavando-se de seguida com um detergente não-iónico (Diadavin UN) a quente e posteriormente em água corrente a frio.

3.4. Ativação por radiação plasmática descarga de barreira dielétrica (DBD)

O tratamento com plasmático DBD foi realizado numa máquina protótipo semi-industrial (Softal Electronics GmbH / Universidade do Minho) trabalhando à temperatura ambiente e à pressão atmosférica ao ar, utilizando um sistema de elétrodo metálico revestido com cerâmica e contra-elérodos revestidos com silicone com uma distância de abertura de 3 mm e produzindo a descarga em alta voltagem 10 kV e baixa frequência 40 kHz. A máquina foi operada nos parâmetros fixos otimizados de 1 kW de potência e velocidade de 5 m/min.

3.5. Deposição de PC pelo método de sedimentação gravitacional

Uma amostra do tecido de poliamida 6,6 (3x3 cm) foi colocada numa placa de petri, à qual se adicionou a solução da mistura reacional (15% m/m), até ficar totalmente preenchida até ao topo. Também foram efetuados testes utilizando uma solução diluída na proporção de 1:20. As placas de petri foram colocadas numa estufa a 40°C, permitindo a evaporação da água e assim obter cor estrutural no tecido de poliamida.

3.6. Deposição de PC pelo método de *Dip-drawing*²

Uma amostra do tecido de poliamida 6,6 (3x3 cm) foi mergulhada diretamente na solução da mistura reacional (15% m/m), colocada numa placa de petri e seca a 40°C. Também foram efetuados testes utilizando uma solução diluída na proporção de 1:20, onde a amostra foi mergulhada e seca (a 40°C numa placa de petri) cinco vezes (número necessário até se observar uma boa cor estrutural com iridescência).

² Para este método de deposição, procedeu-se à substituição do substrato de poliamida 6,6 (110 g/m², 9.00 Tex à teia e 16.00 Tex à trama) tingida de cor preta pelo substrato de poliamida 6,6 comercial preto (61.50 g/m², 5.60 Tex à teia e 3.00 Tex à trama), dado que este substrato ao ser mais plano permitiu que as esferas se organizassem numa estrutura mais ordenada e consequentemente produzir uma cor estrutural mais forte e iridescente.

3.7. Aplicação de revestimento com biopolímeros

Prepararam-se várias soluções de quitosano³, com diferentes concentrações, 10.00, 15.00 e 25.00 g/L, às quais se adicionou 1% (v/v) de ácido acético glacial para promover a dissolução do quitosano na água destilada. Aplicou-se o quitosano antes e depois da deposição dos cristais fotônicos, para melhorar a uniformidade e solidez à lavagem e fricção, respetivamente. Também foram preparadas soluções de PVA a 15.00 g/L e glutaraldeído 20 mM, sendo aplicadas apenas depois da deposição dos cristais, com o objetivo de comparar com as amostras preparadas com quitosano. As amostras foram impregnadas com as respetivas soluções, passaram no foulard com uma taxa de expressão de 80% e foram secas na râmola a 100°C durante 3 minutos.

3.8. Espectrofotometria de refletância

A cor dos tecidos foi analisada num espectrofotómetro de refletância difusa Datacolor SF 600 Plus CT, usando o iluminante padrão de luz D65. Foram efetuadas medições em quatro posições diferentes em cada amostra. Foram utilizadas como amostras padrão as amostras que não foram ativadas por radiação plasmática e como partida as amostras ativadas por radiação plasmática, retirando-se posteriormente os respetivos ΔE .

3.9. Solidez à lavagem doméstica e industrial

Para determinar a solidez dos cristais à lavagem doméstica e industrial utilizou-se um método que permite a determinação da solidez dos tintos têxteis de qualquer natureza e em qualquer estado de transformação. Neste ensaio é utilizado um provete a avaliar que é colocado em contacto com o tecido testemunho multifibra. O provete é lavado em condições apropriadas de temperatura, alcalinidade e ação abrasiva. A norma utilizada foi a NP EN ISO 105-C06 que foi realizada num aparelho Washtec-P. O provete com o testemunho foi colocado dentro de um copo apropriado para o aparelho, onde se utilizou uma solução 4g/L de detergente ECE (150 mL), 10 esferas de aço para a ação abrasiva, a 40°C durante 30 minutos. Não foi efetuado qualquer ajuste de pH nem adicionado perborato de sódio nos ensaios efetuados (tal como descrito no ensaio A1S da norma descrita). A alteração de cor do provete e o manchamento do testemunho foram avaliados com o auxílio da escala de cinzentos.

³ Selecionou-se o quitosano como biopolímero para revestir o substrato de poliamida 6,6 pela sua vertente ecológica e porque o quitosano em solução aquosa tem carga positiva e as esferas possuem carga negativa.

3.10. Solidez à fricção

Para determinar a solidez dos cristais à fricção foi utilizada a norma NP EN ISO 105-X12, realizada num crockmeter. Para avaliação da cor foi utilizada a escala de cinzentos segundo a norma ISO 105-A02. Este método permite determinar a resistência dos tintos à ação do peso e fricção localizada que provocará manchamento do testemunho de 100% algodão.

3.11. Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) and Microscopia Eletrónica de Transmissão de Varrimento (METV)

Análise morfológica dos PCs e dos tecidos revestidos com PCs foram executados por MEV e METV com uma pistola de emissão de campo de alta resolução (FEG-SEM), NOVA 200 Nano SEM, FEI Company. As amostras dos tecidos revestidos com PCs foram cobertas com um filme fino de Au-Pd (80-20% em peso) utilizando um aplicador de alta resolução, 208HR Cressington Company, acoplado a um Controlador de Espessura de Alta Resolução, MTM-20 Cressington.

3.12. Microscopia Ótica

As imagens de microscópio ótico foram obtidas num microscópio Leica DM750 M com câmara incorporada Leica MC 170 HD. Foram tiradas imagens com magnificações de 10x e 20x com lentes Hi Plan Epi.

3.13. Análise de Medição de Brilho

O brilho especular observado numa amostra é o fator de refletância luminosa relativo na direção do espelho. O brilho especular do tecido comercial de poliamida preta não revestido e revestido com PCs foi medido com um medidor micro-TRI-gloss BYK-Gardner (modelo GB-4520) nos ângulos incidentes de 20°, 60° e 85°. Os campos de medição para os ângulos de 20°, 60° e 85° foram 9 x 9 mm, 9 x 18 mm e 7 x 42 mm, respetivamente. O medidor de brilho multi-angular foi calibrado com um padrão de brilho preto (GB-4522; 20°: 92; 60°: 95; 85°: 99) embutido no suporte. Para cada ângulo e amostra, o brilho especular foi gravado.

3.14. Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR)

As análises de infravermelho das nanoesferas foram efetuadas num aparelho Nicolet Avatar 360 FTIR (Madison) com um acessório horizontal de Reflexão Total Atenuada. As medições foram efetuadas a 45 scans com 4 cm^{-1} de resolução espectral, na faixa dos 400-4000 cm^{-1} . Todas as medições foram efetuadas em triplicado.

3.15. Fotografias

Fotos digitais dos tecidos revestidos com PCs foram tiradas com uma câmara digital Canon EOS 750D. As imagens foram adquiridas numa câmara de luz sob uma fonte de luz D65. No caso das fotografias multi-ângulo, a amostra foi ajustada em diferentes ângulos, enquanto a câmara foi mantida à mesma distância (50 cm). Nenhum ajuste de pixels, cor, brilho ou contraste foi aplicado às imagens. As imagens apresentadas são partes de imagens maiores selecionadas sem obscurecer, eliminar ou deturpar qualquer informação presente no original.

4. Apresentação dos resultados

Foram sintetizadas com sucesso nanoesferas de latex compósitas de P(St-MMA-AA) de vários tamanhos, através da alteração da temperatura e da velocidade de agitação da mistura reacional (Tabela 1). O tamanho das nanoesferas foi confirmado por espectroscopia de infravermelho (Figura 4) e METV (Figura 5).

Tabela 1 - Diferentes condições reacionais testadas na síntese de P(St-MMA-AA) (reação de controlo a negrito).

Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Tamanho (nm)
90	300	170 ±3.9
80	300	190 ±4.5
70	300	210 ±2.8
60	300	250 ±5.1
80	400	190 ±4.5
80	200	170 ±4.9

A síntese de P(St-MMA-AA) a 80°C e 300 rpm (aprox. 190 nm) foi usada como controlo dos parâmetros reacionais de modo a avaliar as diferenças obtidas quando alterada a temperatura/velocidade de agitação. Assim, observou-se que a temperaturas mais altas (90°C) podem ser obtidas nanoesferas mais pequenas, com tamanhos a rondar os 170 nm. À medida que a temperatura baixou obtiveram-se nanopartículas maiores, cerca de 210 nm para 70°C e 250 nm para 60°C. Quanto à velocidade de agitação, um aumento de velocidade para as 400 rpm não alterou significativamente o tamanho das esferas. Por outro lado, quando se baixou a velocidade para as 200 rpm foram observadas partículas mais pequenas (cerca de 170 nm).

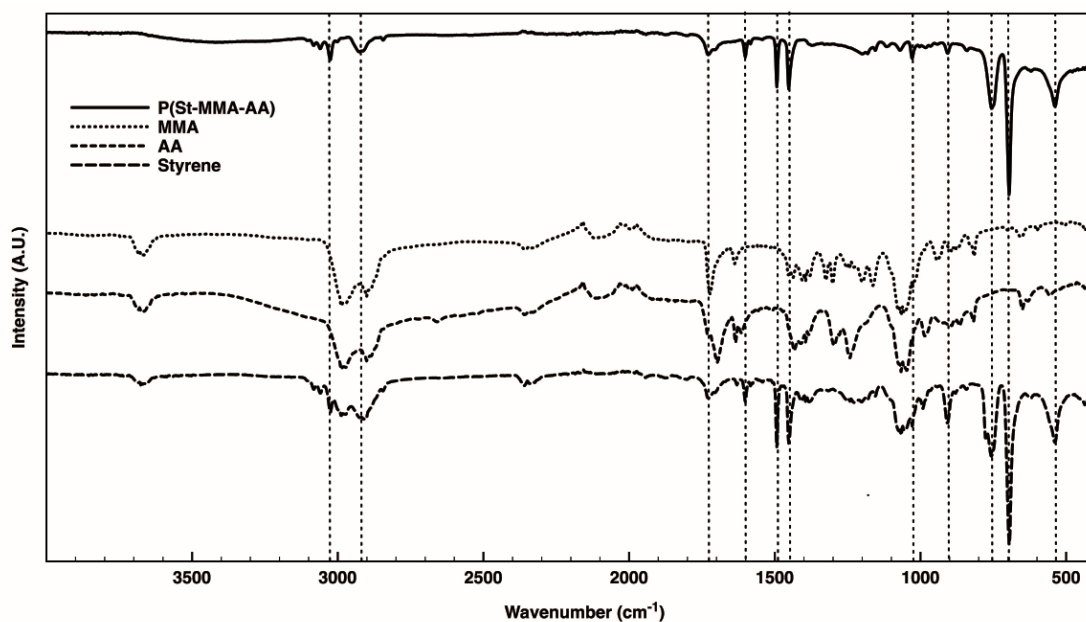


Figura 4 – Espectro de ATR-FTIR de estireno, metil metacrilato (MMA), ácido acrílico (AA) e poli(estireno-metil metacrilato-ácido acrílico) (P(St-MMA-AA)).

O pequeno pico a 1728 cm^{-1} indica a presença de grupos carboxílicos na superfície das nanoesferas de P(St-MMA-AA). O pico a 1601 cm^{-1} está associado às vibrações C=C do anel de benzeno do estireno enquanto que os picos a 1493 e 1452 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações de corte (*scissoring*) do CH_2 e com o alongamento assimétrico de CH_3 ou deformação das ligações C-H dos grupos metil. Os picos a 1028 cm^{-1} e 756 cm^{-1} foram atribuídos às vibrações simétricas C-O-C e às vibrações rotacionais (*rocking*) e de flexão (*bending*) do CH_2 do MMA, respetivamente.

Após a síntese do polímero, foi efetuada a deposição sobre o tecido de PA. Para se obter uma cor estrutural verdadeira, ou seja, sem interferências de outros fatores colorísticos, é necessário utilizar como um substrato de cor preta, que irá absorver todos os comprimentos de ondas, refletindo apenas a cor produzida pelos cristais. (Zhou *et al.*, 2016) Assim sendo, um tecido de poliamida 6,6 branco foi tingido de preto com o corante ácido Telon Black AMF, tal como descrito nos métodos experimentais.

Apresentação dos Resultados

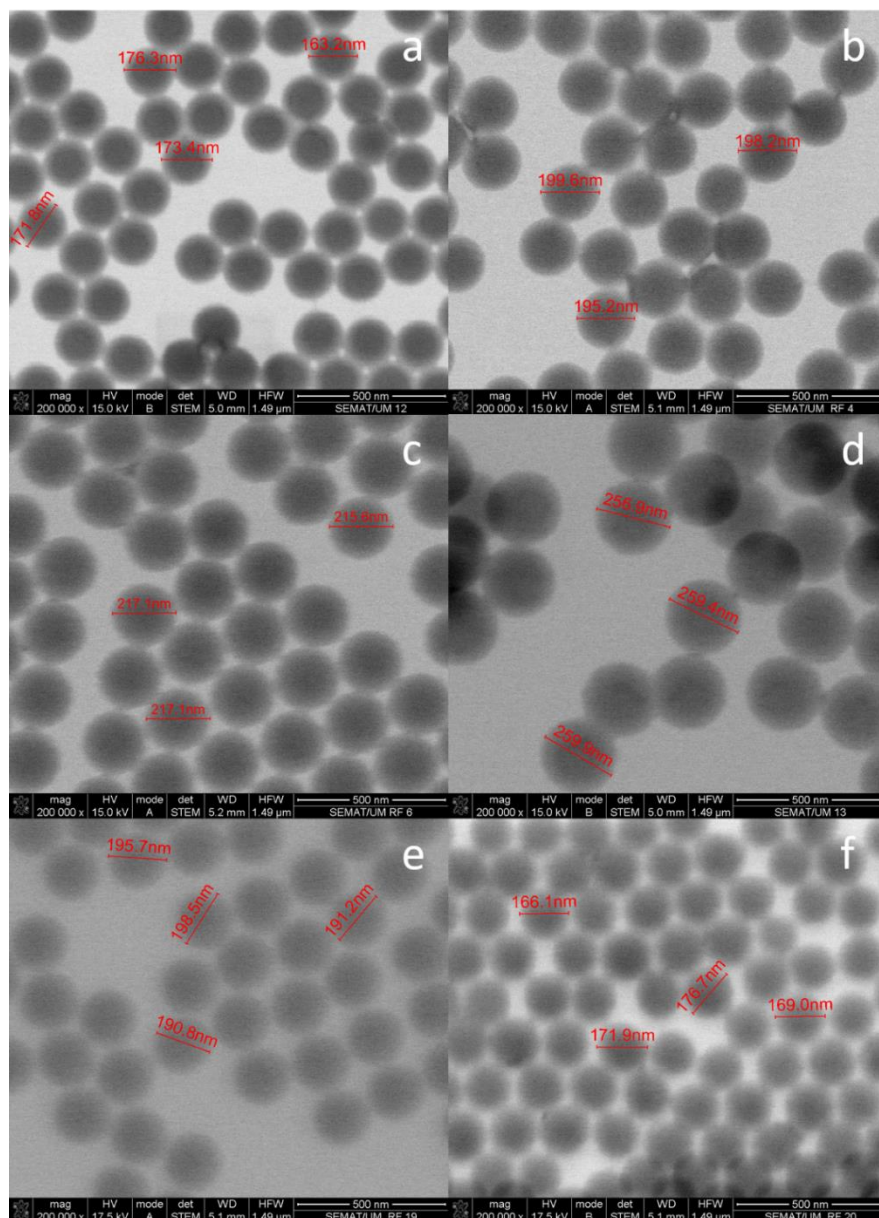


Figura 5 - Imagem de METV das nanoesferas de P(St-MMA-AA) sintetizadas (magnificação x200000): a) 90°C, 300 rpm; b) 80°C, 300 rpm (reação de controle); c) 70°C, 300 rpm; d) 60°C, 300 rpm e) 80°C, 400 rpm e f) 80°C, 200 rpm.

Numa primeira instância, utilizou-se o método de sedimentação gravitacional com uma suspensão coloidal da mistura reacional. Após a secagem, observou-se a formação de um espesso filme branco na superfície do tecido (Figura 6), sem cor estrutural ou iridescência, devido à elevada concentração da suspensão (15% m/m).

Assim, a solução da mistura reacional foi diluída (numa razão 1:20) e testada novamente. Nesta diluição, observou-se coloração estrutural, mas a superfície da estrutura auto-organizada apresentou uma distribuição desigual com várias fissuras e irregularidades (Figura 7). Para superar estas limitações, a deposição foi realizada usando o método de *dip-drawing*.

Apresentação dos Resultados



Figura 6 - Deposição por sedimentação gravitacional utilizando a suspensão coloidal da mistura reacional.

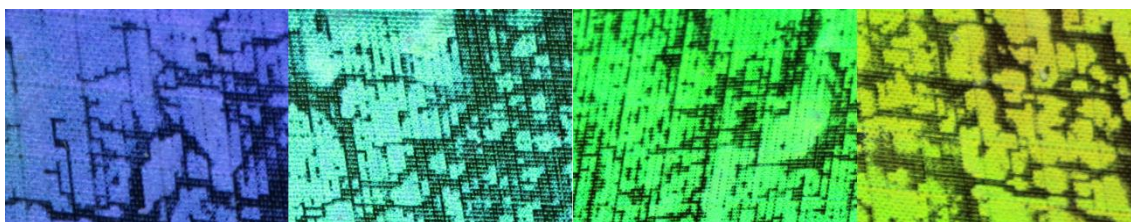


Figura 7 - Diferentes cores estruturais obtidas através da deposição de PCs com diferentes tamanhos, por sedimentação gravitacional utilizando uma solução diluída 1:20.

Inicialmente os testes de deposição por *dip-drawing* foram realizados com a solução diluída 1:20, pois foi a concentração que apresentou melhores resultados no método de deposição testado anteriormente. A esta concentração a amostra precisou de ser mergulhada e seca 5 vezes até se observar uma boa cor estrutural.

Ao mesmo tempo que eram testadas diferentes concentrações na deposição por *dip-drawing*, o tecido de poliamida foi submetido a tratamento de radiação plasmática (DBD em condições PTN ao ar), onde se obtiveram amostras com várias passagens, mais especificamente 1, 3 e 5 passagens apenas de um lado do tecido e 1, 3 e 5 passagens em ambos os lados do tecido.









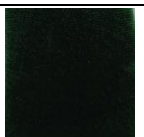

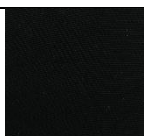
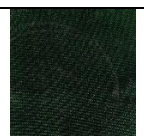
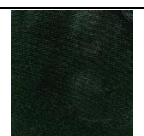
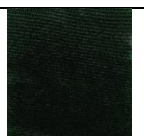
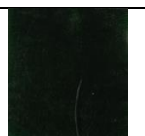

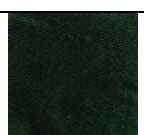
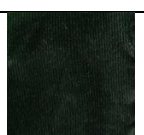
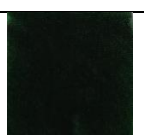


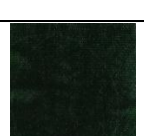
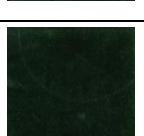

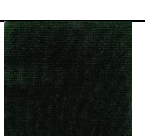








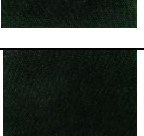
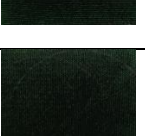
Após ativação plasmática foram depositados cristais fotônicos, com um tamanho de 210 ± 2.8 nm (cor verde). De modo a testar qual a influência da radiação plasmática e do pH sobre a deposição dos cristais fotônicos, utilizando-se a solução diluída a 1:20 para a deposição por *dip-drawing* (Tabela 2).

A diluição da mistura reacional apresentou um pH de 4.78. De modo a testar outros valores de pH prepararam-se outras amostras, uma mais ácida (pH 3.63), uma a pH neutro (6.96) e uma mais básica (pH 8.99). Utilizou-se ácido acético glacial para baixar o pH e carbonato de sódio a 10% para aumentar o pH.

Apresentação dos Resultados

Observando todas as amostras concluiu-se numa primeira fase que todas as amostras a pH neutro e básico apresentavam uma cor estrutural fraca (i.e. não estavam tão verdes como as restantes), ou seja, pH superiores a 7 não favorecem a deposição dos cristais na poliamida.

Tabela 2 – Diferentes valores de pH testados em amostras com diferentes números de passagens no plasma.

		pH			
Plasma*	Sem cristais	3.63	4.78	6.96	8.99
Sem Plasma					
1p1					
1p2					
3p1					
3p2					
5p1					
5p2					

*1p1 – 1 passagem apenas num lado do tecido; 1p2 - 1 passagem nos 2 lados do tecido; 3p1 – 3 passagens apenas num lado do tecido; 3p2 - 3 passagens nos 2 lados do tecido; 5p1 – 5 passagens apenas num lado do tecido; 5p2 - 5 passagens nos 2 lados do tecido.

Apresentação dos Resultados

Quanto aos outros valores de pH, comparando as amostras que não foram ativadas por radiação plasmática, a de pH 3.63 apresenta uma cor estrutural ligeiramente melhor do que a de pH 4.78. Quanto às amostras que foram ativadas por plasma, todas elas apresentam resultados muito próximos, comparáveis à amostra de pH 3.63 que não foi ativada. Para tentar perceber quais as diferenças entre as amostras ativadas por plasma, estas foram analisadas por espectrofotometria de refletância, da qual se efetuou uma comparação entre as amostras ativadas e a amostra que não foi ativada por plasma, retirando-se assim os respetivos valores de ΔE (Tabela 3).

Através dos dados obtidos não foi possível concluir se o número de passagens no plasma tem um efeito significativo na deposição dos cristais fotônicos e, conseqüentemente, na cor estrutural final.

Tabela 3 - Valores de ΔE obtidos da comparação entre amostras não ativadas e ativadas com diferentes números de passagens.

	<i>pH</i>			
<i>Plasma*</i>	3.63	4.78	6.96	8.99
<i>1p1</i>	14.766	12.141	5.503	6.638
<i>1p2</i>	14.180	13.151	10.748	11.123
<i>3p1</i>	14.704	16.367	9.978	8.373
<i>3p2</i>	12.884	12.302	13.079	9.073
<i>5p1</i>	11.783	14.113	10.946	6.95
<i>5p2</i>	12.671	12.414	11.767	10.108

*1p1 – 1 passagem apenas num lado do tecido; 1p2 - 1 passagem nos 2 lados do tecido; 3p1 – 3 passagens apenas num lado do tecido; 3p2 - 3 passagens nos 2 lados do tecido; 5p1 – 5 passagens apenas num lado do tecido; 5p2 - 5 passagens nos 2 lados do tecido.

A obtenção de valores elevados de ΔE pode ser justificada pela pouca uniformidade/distribuição dos cristais fotônicos, a área analisada poderia não ter quantidades iguais/equiparáveis de cristais. Esta má uniformidade pode dever-se à estrutura do tecido, a qual apresenta alguma rugosidade, o que é desfavorável para a deposição dos cristais.

Estes resultados levaram à escolha de outro tecido de poliamida, a qual foi obtida comercialmente já tingida em preto. Este tecido apresenta uma estrutura mais fina, sem rugosidades, com um toque mais suave, a qual poderá ser mais indicada para a deposição de PCs.

De forma a obter uma cor estrutural mais forte, decidiu-se não fazer qualquer diluição da mistura reacional. Isto provou ser a melhor opção porque a cor estrutural e a iridescência foram melhoradas, economizando tempo e energia. Mergulhando apenas uma vez a amostra na solução concentrada (15%

Apresentação dos Resultados

m/m) obteve-se uma boa cor estrutural com boa uniformidade. Devido às pequenas variações de tamanhos obtidos durante as repetições da síntese para cada temperatura e cada velocidade de agitação foi possível obter diferentes tons para cada cor obtida (Figura 8).



Figura 8 - Diferentes cores obtidas com o método de *dip-drawing*. PA não revestida (canto superior esquerdo) e PA revestida com várias cores estruturais, violetas (≈ 170 nm), azuis (≈ 190 nm), verdes (≈ 210 nm), amarelos (≈ 230 nm) e vermelhos (≈ 250 nm) (canto inferior direito).

A deposição na superfície do tecido PA foi confirmada por microscopia ótica (Figura 9) e por MEV (Figura 10). A análise de MEV confirmou a deposição de PCs na superfície do tecido, numa matriz fechada (*closed-pack*) bem organizada. Essa matriz pode ser classificada como uma distribuição hexagonal compacta (hcp). Nesta configuração, cada nanopartícula está rodeada por outras seis nanopartículas no mesmo plano $\{111\}$ (Figura 10c). No entanto, também pode ser observado um arranjo quadrado no plano $\{100\}$, nas superfícies inclinadas fora do plano (Figura 10d).

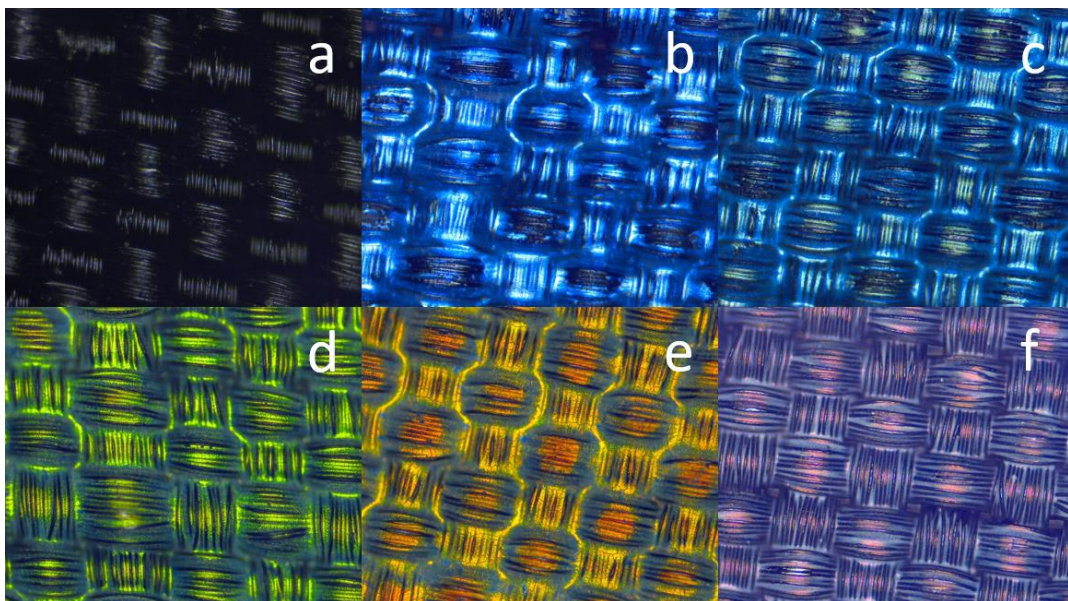


Figura 9 - Imagens de microscópio ótico (ampliação de 100x) de a) tecido de PA não revestido e de tecido de PA revestido com nanoesferas de P(St-MMA-AA) de vários tamanhos: b) 170 nm, c) 190 nm, d) 210 nm, e) 230 nm e f) 250 nm.

Apresentação dos Resultados

O brilho especular das amostras revestidas com PCs de diferentes tamanhos foi medido (Tabela 4). Todas as amostras apresentaram um brilho superior ao brilho do tecido de PA não revestido. As cores vermelhas (250 nm) são mais difíceis de obter devido à temperatura reacional utilizada (60°C) ser baixa, ocorrendo agregação das partículas durante a sua síntese. Isto pode explicar o baixo ou nenhum brilho especular e a falta de iridescência destas amostras. A análise de MEV destas amostras mostrou que as nanopartículas estavam depositadas no tecido com muito pouca organização (Figura 11), ou seja, quanto menor a organização das nanoesferas menor o brilho e iridescência.

Tabela 4 - Medidas de brilho especular (UG) do tecido de PA por revestir e revestida, a ângulos de 20°, 60° e 85°.

	20°	60°	85°
<i>PA não revestida</i>	0.1	0.4	1.1
<i>PA revestida (170 nm)</i>	0.2	1.9	4.5
<i>PA revestida (190 nm)</i>	0.3	1.9	3.6
<i>PA revestida (210 nm)</i>	0.4	1.6	2.9
<i>PA revestida (230 nm)</i>	0.6	2.7	4.5
<i>PA revestida (250 nm)</i>	0.1	0.9	2.0

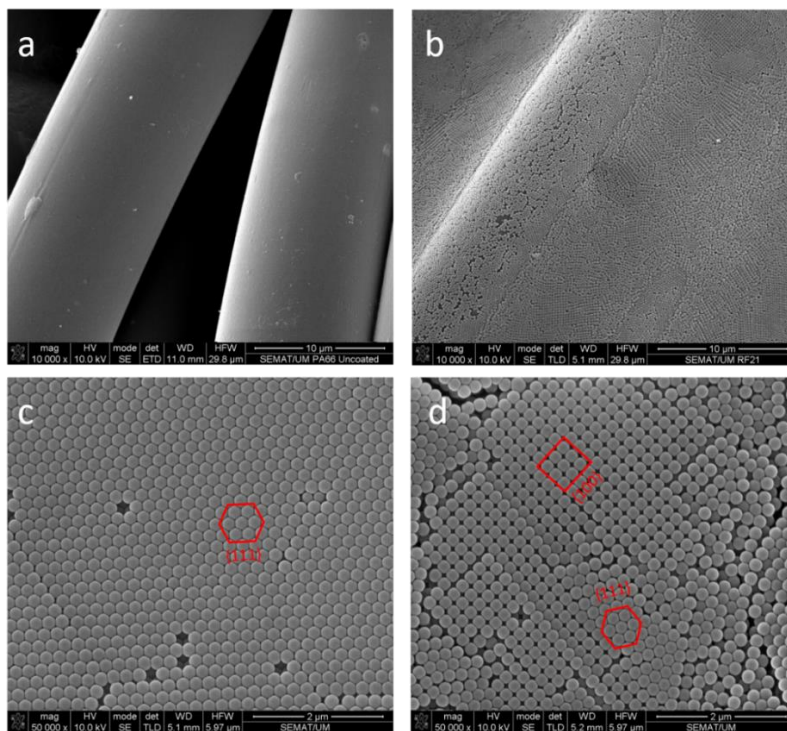


Figura 10 - Micrografias de MEV do tecido de PA (magnificação x10000) a) por revestir e b) e revestido com nanoesferas de 190 nm; (c) estrutura hexagonalmente compacta (hpc) no plano {111} e (d) arranjo quadrado no plano {100}, nas superfícies fora do plano (magnificação x50000).

Apresentação dos Resultados

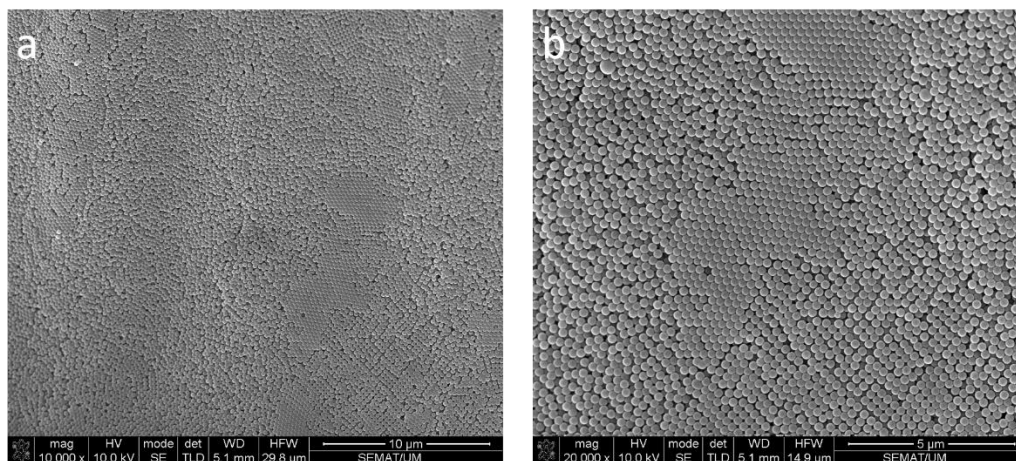


Figura 11 – Micrografias de MEV do tecido de PA revestido com nanoesferas de 250 nm com magnificação x10000 (a) e x20000 (b).

O efeito iridescente, uma característica típica dos cristais fotônicos, foi confirmado. Quando o ângulo de observação de uma amostra é alterado, a cor observada também muda (Figura 12). No ângulo de observação de 45° a cor muda de um azul claro para um azul escuro à medida que o ângulo de luz de incidência diminui e, no ângulo de observação de 90°, muda de violeta escuro para violeta claro. A diferença de cor entre os dois ângulos de observação provou o efeito de iridescência das nanoesferas depositadas sobre o tecido PA.

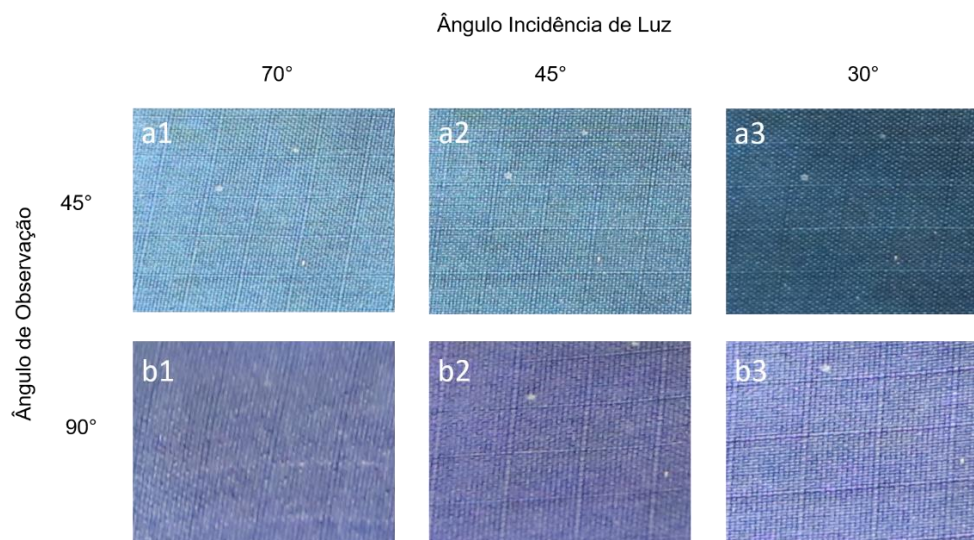


Figura 12 - Tecido de poliamida 6,6 com nanoesferas de 190 nm a diferentes ângulos de observação, 45° (linha a) e 90° (linha b), com diferentes ângulos de incidência de luz, 70° (a1, b1), 45° (a2, b2) e 30° (a3, b3).

Após comprovar a deposição dos cristais, com brilho e iridescência, em amostras 3x3 cm, efetuou-se a deposição em amostras de tamanho superior (aprox. 30x20 cm). Foram depositados cristais com tamanho de 210 ± 2.8 nm (cor verde), num tecido de PA, por impregnação (sem passagem pelo foulard). As amostras foram secas em râmola sem ar circulante.

Apresentação dos Resultados

Verificou-se que a secagem na râmola a 60°C durante 6 minutos apresentava uma cor estrutural com pouco brilho (Figura 13).

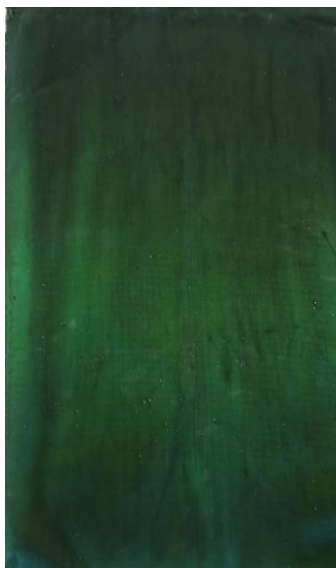


Figura 13 – Amostra de poliamida 30x20 cm com cristais depositados, seca em râmola a 60°C.

Com vista a aumentar o brilho das amostras foram testadas várias temperaturas de secagem, nomeadamente 80, 100, 120 e 140°C (sem ar circulante) (Figura 14).

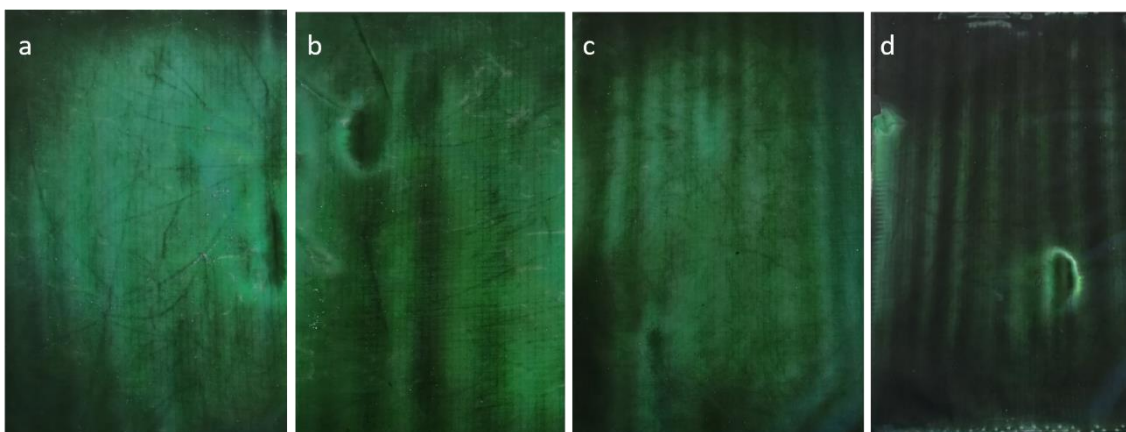


Figura 14 – Deposição de cristais fotônicos em tecido de poliamida a diferentes temperaturas de secagem a) 80°C, b) 100°C, c) 120°C e d) 140°C.

De todas as temperaturas testadas, a amostra que apresentou melhores resultados foi a seca a 100°C. As amostras abaixo de 100°C não apresentaram o brilho desejado enquanto que as amostras acima dos 100°C apresentaram sinais de degradação dos cristais. Também foram efetuadas avaliações acerca dos tempos de secagem, onde se verificou que o tempo de secagem ótimo era de 3.5 minutos (210 segundos), ou seja, obtiveram-se melhores resultados a 100°C com 3.5 minutos de secagem do que a

Apresentação dos Resultados

60°C com 6 minutos de secagem. No entanto, apesar da melhoria no brilho, a amostra não apresentou a uniformidade esperada, optando-se por fazer um revestimento com biopolímeros antes da deposição dos cristais. O biopolímero utilizado para o revestimento pré-deposição foi o quitosano, testado com diferentes concentrações (10.00, 15.00 e 25.00 g/L). Passaram-se as amostras impregnadas com quitosano no foulard, com uma taxa de expressão de 80%, e foram secas na râmola a 100°C (Figura 15).

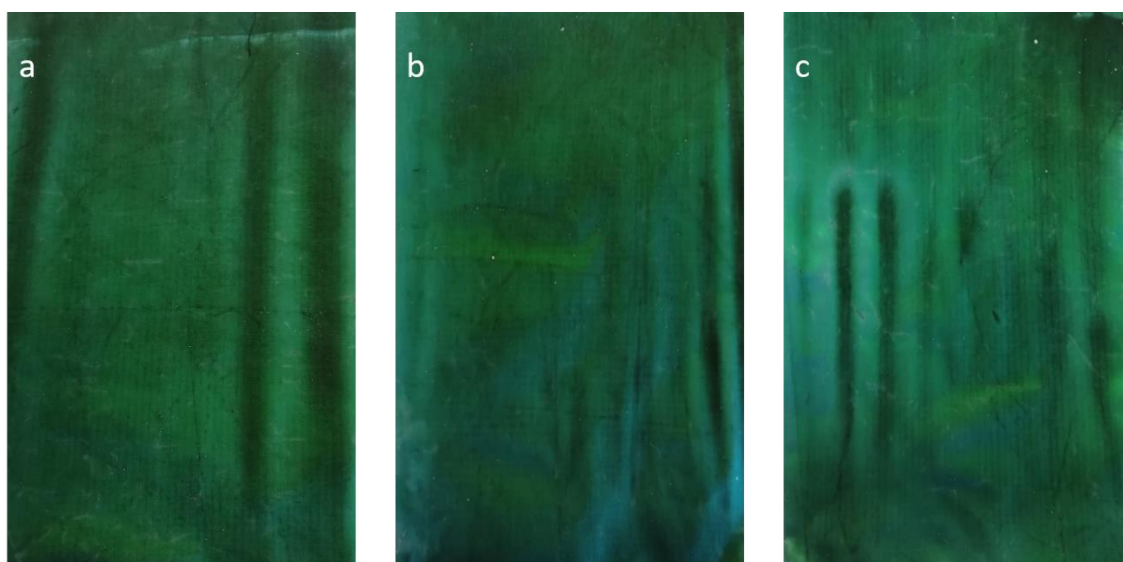


Figura 15 – Amostras de poliamida revestidas com quitosano, com os cristais depositados, com concentração de a) 10.00 g/L, b) 15.00 g/L e c) 25.00 g/L.

Após secagem das amostras verificou-se uma maior uniformidade em todas as amostras. A amostra que apresentou melhor uniformidade foi a revestida com 15.00 g/L de quitosano. A amostra revestida com 10.00 g/L, apesar de apresentar melhorias em relação às amostras não revestidas, apresentou pior uniformidade em relação à amostra de 15.00 g/L, enquanto que a amostra revestida com 25.00 g/L apresentou uma boa uniformidade mas no entanto observou-se uma cor verde esbranquiçada e o tecido ficou demasiado rígido (o que não se observou nas outras amostras), concluindo-se que 25.00 g/L era uma concentração demasiado elevada para o revestimento da poliamida.

Tendo sido encontrada a concentração ideal de quitosano para fazer o revestimento da poliamida antes da deposição dos cristais, passou-se à etapa seguinte, melhorar a solidez dos cristais à lavagem doméstica e à fricção.

Foi utilizada uma solução de quitosano 15.00 g/L para efetuar o revestimento pós deposição dos PCs. Após impregnação com quitosano 15.00 g/L, passaram-se as amostras no foulard e de seguida foram secas na râmola a 100°C durante 3,5 minutos. As amostras foram submetidas a testes de fricção (Figura

Apresentação dos Resultados

16) e de lavagem doméstica (Figura 17), de acordo com as normas descritas anteriormente. De modo a poder avaliar o efeito do quitosano efetuaram-se lavagens em amostras que não foram revestidas após a deposição dos PCs.

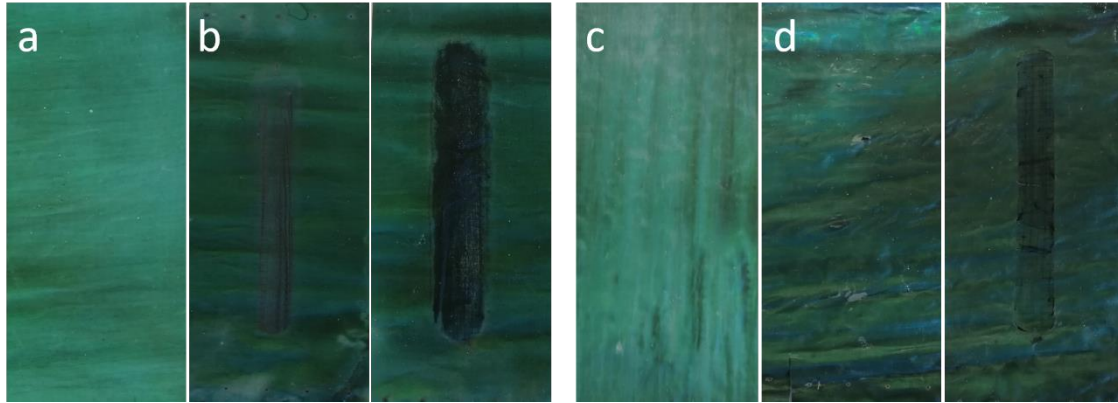


Figura 16 – Teste de solidez à fricção da amostra a) sem quitosano antes do teste, b) sem quitosano após teste a seco (esquerda) e a húmido (direita), c) com quitosano 15.00 g/L antes do teste e d) com quitosano 15.00 g/L após teste a seco (esquerda) e a húmido (direita).

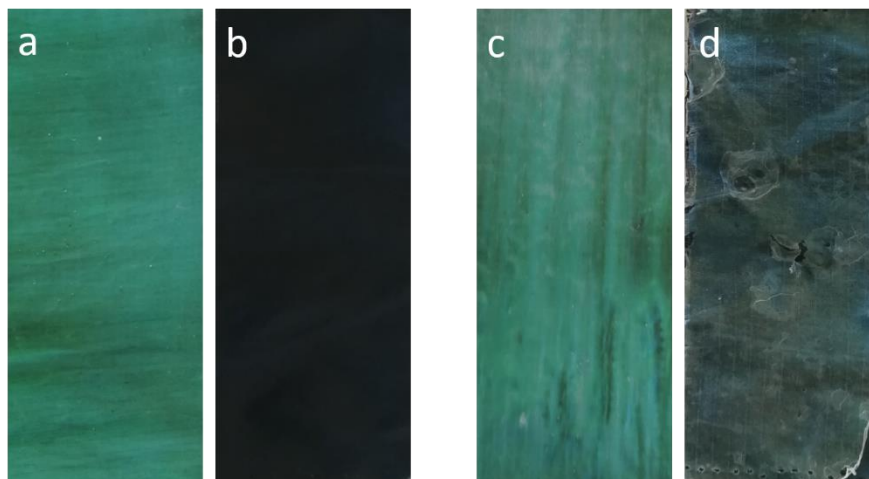


Figura 17 – Teste de solidez à lavagem doméstica e industrial da amostra a) sem quitosano antes do teste, b) sem quitosano após teste, c) com quitosano 15.00 g/L antes do teste e d) com quitosano 15.00 g/L após teste.

As amostras revestidas com quitosano 15.00 g/L revelaram uma maior solidez à fricção, a seco (nível de solidez 4) e a húmido (nível de solidez 1-2), em relação às amostras não revestidas (nível de solidez 1). No entanto, quando se efetuou o teste de solidez à lavagem doméstica e industrial, apesar do aumento de solidez, verificou-se que houve perda de cor e de brilho, e que o revestimento de quitosano estava a “descascar”, como se pode verificar na Figura 17d (canto inferior direito). Tendo em conta estes resultados optou-se por testar outros polímeros para fazer o revestimento pós deposição dos PCs, aos quais apenas se efetuou o teste de solidez à lavagem doméstica e industrial.

Apresentação dos Resultados

Prepararam-se duas amostras, uma apenas com os PCs depositados no tecido e depois revestida com PVA 15.00 g/L, e uma segunda que se revestiu com quitosano 15.00 g/L, depositaram-se os PCs e revestiu-se com PVA 15.00 g/L. Verificou-se que a amostra com pré revestimento de quitosano ficou com um aspeto mais baço e com menos brilho e iridescência (Figura 18c) quando comparada com a amostra sem pré revestimento (Figura 18a).

O teste de solidez à lavagem doméstica e industrial foi efetuado em ambas as amostras (Figura 18).

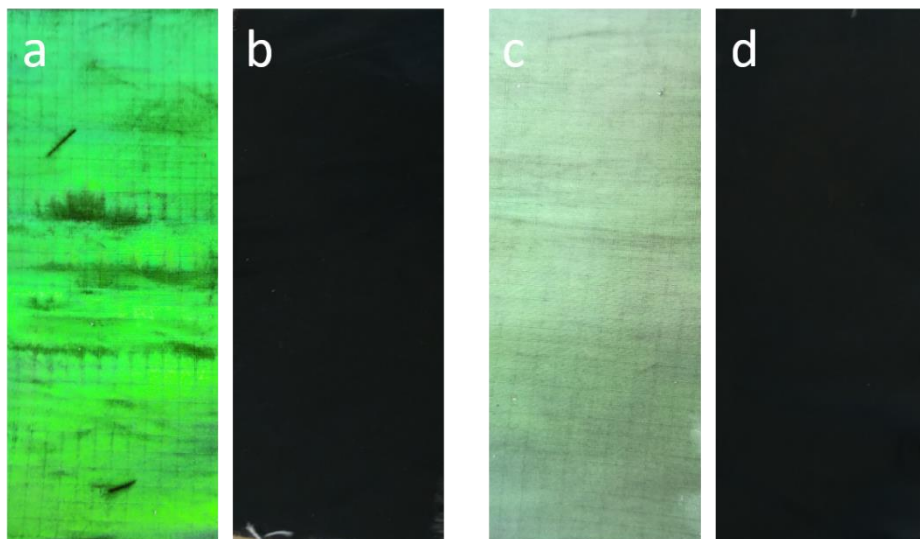


Figura 18 – Teste de solidez à lavagem doméstica e industrial da amostra a) sem quitosano e revestida com PVA antes do teste, b) sem quitosano e revestida com PVA após o teste, c) com quitosano e revestida com PVA antes do teste e d) com quitosano e revestida com PVA após o teste.

Após o teste verificou-se que ambas as amostras tinham perdido toda a cor (nível de solidez 1), ou seja, o pré revestimento com quitosano não teve qualquer influência na solidez das amostras revestidas com PVA.

Também foi efetuado um revestimento com glutaraldeído, em que todas as amostras testadas foram revestidas com quitosano 15.00 g/L antes da deposição dos PCs. A concentração da solução de glutaraldeído foi a mesma para todas as amostras (20 mM). Testaram-se diferentes tempos de impregnação da solução de glutaraldeído e também foi avaliada a influência do processo de foulardagem nas amostras (Figura 19). Antes do teste de solidez à lavagem verificou-se que a amostra que passou no foulard ficou menos brilhante quando comparada com a que não passou no foulard.

Apresentação dos Resultados

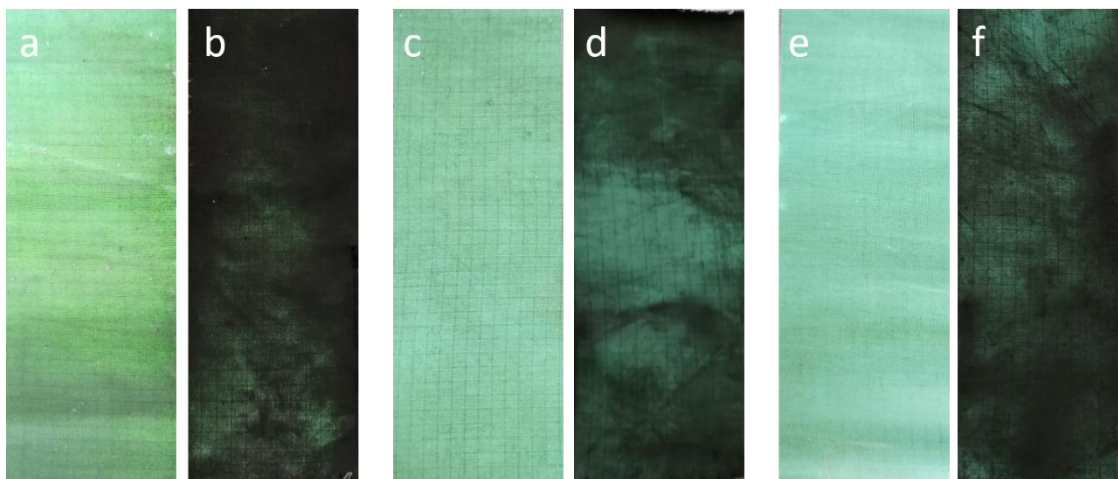


Figura 19 – Teste de solidez à lavagem doméstica e industrial com revestimento de glutaraldeído. a) impregnação durante 1 minuto, com foulardagem, antes do teste b) impregnação durante 1 minuto, com foulardagem, após teste c) impregnação durante 1 hora, com foulardagem, antes do teste d) impregnação durante 1 hora, com foulardagem, após teste e) impregnação durante 1 hora, sem foulardagem, antes do teste e f) impregnação durante 1 hora, sem foulardagem, após teste.

Após os testes de solidez à lavagem verificou-se uma ligeira melhoria de solidez (nível 1-2) nas amostras com tempo de impregnação de 1 hora, quando comparadas com a amostra impregnada durante apenas 1 minuto (nível de solidez 1). No entanto esta pequena melhoria de solidez não é suficiente para manter a uniformidade, cor e o brilho das amostras.

Em resumo, apresenta-se na Tabela 5 os níveis de solidez obtidos de todas as amostras testadas.

Apresentação dos Resultados

Tabela 5 – Resultados de solidez de todas as amostras testadas.

Pré-revestimento com quitosano (15 g/L)	Revestimento final com quitosano (15 g/L)	Revestimento final com PVA (15 g/L)	Revestimento final com Glutaraldeído (20 mM)	Solidez		
				Lavagem doméstica	Fricção a seco	Fricção a húmido
✓	✗	✗	✗	1	1	1
✓	✓	✗	✗	2 - 3	4	1-2
✗	✗	✓	✗	1	✗	✗
✓	✗	✓	✗	1	✗	✗
✓	✗	✗	✓ (1 min; foulard)	1	✗	✗
✓	✗	✗	✓ (1 hora; foulard)	1 - 2	✗	✗
✓	✗	✗	✓ (1 hora; sem foulard)	1 - 2	✗	✗

✓ - efetuado

✗ - não efetuado

Assim sendo, para se obter a solidez necessária após a deposição dos cristais fotônicos, terão que ser testadas novas concentrações dos biopolímeros ou novos biopolímeros.

5. Conclusões

As nanoesferas de látex monodispersas de P(St-MMA-AA) foram sintetizadas com sucesso com diferentes tamanhos de acordo com as condições reacionais utilizadas. A temperaturas elevadas, foram obtidas nanopartículas de PCs de tamanho pequeno, enquanto a baixas temperaturas o tamanho das nanopartículas aumentou. Diminuir a velocidade de agitação também aumentou o tamanho das nanopartículas de P(St-MMA-AA). Acima de 300 rpm de velocidade de agitação, o tamanho das nanoesferas não sofreu alterações significativas em comparação com a reação de controlo.

Foi efetuado o tingimento de um tecido de poliamida branca (110 g/m², 50 fios à teia e 32 à trama) com o corante ácido Telon Black AMF, o qual foi ativado por radiação plasmática, com diferentes números de passagens. A deposição de cristais fotónicos com 210±2.8 nm foi efetuada nos tecidos ativados a diferentes pH. Verificou-se que a pH mais elevado havia uma fraca distribuição dos cristais no tecido, enquanto que a pH mais baixo a distribuição era melhor. No entanto, a análise de espectrofotometria de refletância não permitiu concluir se a ativação plasmática teve efeito na deposição, devido aos elevados valores de ΔE obtidos. Estes valores podem ser justificados pela fraca uniformidade na deposição dos cristais devido à rugosidade do tecido. Futuramente, irão ser realizados testes de ativação plasmática em substratos com estruturas menos rugosas, para posterior deposição dos cristais fotónicos.

Assim, efetuou-se a deposição dos PCs num tecido de poliamida preta com uma estrutura mais fina (61,5 g/m², 67 fios à teia e 47 à trama).

A análise MEV confirmou que as estruturas automontadas observadas tinham principalmente um arranjo hexagonal (hpc), com algum arranjo quadrado nas áreas fora do plano.

PCs aplicados em tecido de poliamida 6,6 preta pelo método *dip-drawing* mostraram diferentes cores de acordo com o seu tamanho, violeta (≈ 170 nm), azul (≈ 190 nm), verde (≈ 210 nm), amarelo (≈ 230 nm) e vermelho (≈ 250 nm). As partículas de maiores dimensões (230 e 250 nm) são mais difíceis de obter devido às baixas temperaturas utilizadas, onde se observou agregação das mesmas, sendo assim necessário estudar outros meios para obter partículas com estas dimensões, possivelmente por alteração de outras condições reacionais (proporção dos monómeros, quantidade de catalisador, etc).

Foram testados diferentes tempos e temperaturas de secagem após a deposição dos cristais (210±2.8 nm) por impregnação em amostras 20x30 cm. Foram testadas cinco temperaturas (60, 80, 100, 120 e 140°C), sendo que a amostra que apresentou melhores resultados de brilho e de distribuição dos PCs foi a de temperatura de secagem de 100°C durante 3.5 minutos.

Conclusões

Apesar da melhoria do brilho, a uniformidade dos cristais podia ser melhorada, pelo que se efetuaram testes de revestimento com quitosano. Foram testadas três concentrações diferentes de solução de quitosano (10, 15 e 25 g/L). Verificou-se que a concentração que apresentou melhores resultados de uniformidade dos PCs era de 15 g/L, concentração que foi utilizada nos passos seguintes de melhoria de solidez.

Numa primeira instância efetuaram-se revestimentos com quitosano 15 g/L, onde se verificou um aumento de solidez à lavagem doméstica e também de fricção (a seco e a húmido) relativamente à amostra não revestida, a solidez à lavagem doméstica e industrial passou de 1 para 2-3 enquanto que a solidez à fricção passou de 1 para 4 a seco e para 1-2 a húmido. No entanto, verificou-se uma perda de brilho e iridescência significativa nas amostras revestidas e que o revestimento de quitosano ficou quebradiço e a descascar. Por estas razões foram testados outros polímeros para o revestimento dos tecidos com PCs, nomeadamente álcool polivinílico (PVA) e glutaraldeído, nos quais apenas se efetuaram testes de solidez à lavagem doméstica e industrial.

Os testes com PVA a 15 g/L não apresentaram qualquer melhoria na solidez, enquanto que os testes com glutaraldeído com concentração 20 mM apresentaram ligeira melhoria, passaram de 1 para 1-2 nas amostras que foram impregnadas durante 1 hora.

Apesar de haver melhorias de solidez nas amostras revestidas com quitosano e glutaraldeído, estas não são suficientes para manter todas as propriedades de cor estrutural desejadas nos tecidos de poliamida, nomeadamente a cor, o brilho, a iridescência e a uniformidade.

Para se obterem os níveis de solidez desejados terão que se efetuar testes com concentrações mais elevadas dos biopolímeros que obtiveram melhores resultados (quitosano e glutaraldeído), testar novos biopolímeros ou alterar o processo de aplicação do revestimento final.

Bibliografia

- Al-Ghouti, M. A. *et al.* (2003) 'The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth', *Journal of Environmental Management*, 69(3), pp. 229–238. doi: 10.1016/j.jenvman.2003.09.005.
- Appold, M. and Gallei, M. (2019) 'Bio-Inspired Structural Colors Based on Linear Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers', *ACS Applied Polymer Materials*, 1(2), pp. 239–250. doi: 10.1021/acsapm.8b00169.
- Araújo, M. and Castro, E. M. M. (1986) *Manual de Engenharia Têxtil*. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Bonifacio, L. D. *et al.* (2010) 'Towards the photonic nose: A novel platform for molecule and bacteria identification', *Advanced Materials*, 22(12), pp. 1351–1354. doi: 10.1002/adma.200902763.
- Canal, C. *et al.* (2007) 'Role of the active species of plasmas involved in the modification of textile materials', *Plasma Processes and Polymers*, 4(4), pp. 445–454. doi: 10.1002/ppap.200600199.
- Chen, X. *et al.* (2008) 'Fabrication of closed-cell polyimide inverse opal photonic crystals with excellent mechanical properties and thermal stability', *Journal of Materials Chemistry*, 18(19), p. 2262. doi: 10.1039/b801565a.
- Chen, X. *et al.* (2017) 'Process optimization and optical properties of colloidal self-assembly via refrigerated centrifugation', *Colloid and Polymer Science*. *Colloid and Polymer Science*, 295(9), pp. 1655–1662. doi: 10.1007/s00396-017-4121-x.
- Chung, K. *et al.* (2012) 'Flexible, angle-independent, structural color reflectors inspired by morpho butterfly wings', *Advanced Materials*, 24(18), pp. 2375–2379. doi: 10.1002/adma.201200521.
- Freitas, D., Ferreira, T. and Costa, T. (2006) 'Tratamento Em Plasma De Tecido 100% Aramida Para Análise De Molhabilidade', *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 25(4), pp. 215–218. Available at: <http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/view/46>.
- Gao, W., Rigout, M. and Owens, H. (2017) 'Optical properties of cotton and nylon fabrics coated with silica photonic crystals', *Optical Materials Express*, 7(2), p. 341. doi: 10.1364/ome.7.000341.
- Ge, J. *et al.* (2009) 'Magnetochromatic microspheres: Rotating photonic crystals', *Journal of the American*

Chemical Society, 131(43), pp. 15687–15694. doi: 10.1021/ja903626h.

Gül, Ü. D. (2013) 'Treatment of dyeing wastewater including reactive dyes (Reactive Red RB, Reactive Black B, Remazol Blue) and Methylene Blue by fungal biomass', *Water SA*, 39(5), pp. 593–598. doi: 10.4314/wsa.v39i5.2.

Gulzar, T. *et al.* (2018) 'The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology', in *Elsevier*. Elsevier Ltd., pp. 1–20. doi: 10.1016/b978-0-08-102491-1.00001-0.

Hamed, I., Özogul, F. and Regenstein, J. M. (2016) 'Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review', *Trends in Food Science & Technology*. Elsevier Ltd, 48, pp. 40–50. doi: 10.1016/j.tifs.2015.11.007.

Hou, J., Li, M. and Song, Y. (2018) 'Patterned Colloidal Photonic Crystals', *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(10), pp. 2544–2553. doi: 10.1002/anie.201704752.

Hu, J. *et al.* (2009) 'Photonic crystal hydrogel beads used for multiplex biomolecular detection', *Journal of Materials Chemistry*, 19(32), pp. 5730–5736. doi: 10.1039/b906652g.

Hu, J. (2016) *Active Coatings for Smart Textiles*, Elsevier. Woodhead Publishing. Available at: <http://store.elsevier.com/>.

Huang, D. *et al.* (2018) 'Biomimetic colloidal photonic crystals by coassembly of polystyrene nanoparticles and graphene quantum dots', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 8(61), pp. 34839–34847. doi: 10.1039/c8ra07158f.

Jia, C. *et al.* (2011) 'Applied Surface Science Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 257(9), pp. 4165–4170. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.11.190.

Kant, R. (2012) 'Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard', *Natural Science*, 4(1), pp. 22–26. doi: 10.4236/ns.2012.41004.

Ko, Y. G. and Shin, D. H. (2007) 'Effects of liquid bridge between colloidal spheres and evaporation temperature on fabrication of colloidal multilayers', *Journal of Physical Chemistry B*, 111(7), pp. 1545–1551. doi: 10.1021/jp0672860.

Kondo, T. *et al.* (2003) 'Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses', *Applied Physics Letters*, 82(17), pp. 2758–2760. doi: 10.1063/1.1569987.

Kumar, M. N. V. R. (2000) 'A review of chitin and chitosan applications', *Reactive and Functional*

Bibliografia

Polymers, 46, pp. 1–27. doi: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9.

Laura, M. *et al.* (2015) 'Environmental impact assessment of an eco-efficient production for coloured textiles', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 108, pp. 514–524. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.06.032.

Lee, H. S. *et al.* (2013) 'Colloidal photonic crystals toward structural color palettes for security materials', *Chemistry of Materials*, 25(13), pp. 2684–2690. doi: 10.1021/cm4012603.

Li, M. and Song, Y. (2014) 'Polymer Photonic Crystals', in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pp. 1–46. doi: 10.1002/0471440264.pst629.

Liu, G. *et al.* (2016) 'The vertical deposition self-assembly process and the formation mechanism of poly(styrene-co-methacrylic acid) photonic crystals on polyester fabrics', *Journal of Materials Science*. Springer US, 51(6), pp. 2859–2868. doi: 10.1007/s10853-015-9594-8.

Liu, G. *et al.* (2017) 'Fabrication of patterned photonic crystals with brilliant structural colors on fabric substrates using ink-jet printing technology', *Materials and Design*. Elsevier B.V., 114, pp. 10–17. doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.102.

Marlow, F. *et al.* (2009) 'Opals: Status and prospects', *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(34), pp. 6212–6233. doi: 10.1002/anie.200900210.

Martín-Palma, R. J. and Kolle, M. (2019) 'Biomimetic photonic structures for optical sensing', *Optics and Laser Technology*. Elsevier Ltd, 109(June 2018), pp. 270–277. doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.079.

Mäthger, L. M. *et al.* (2009) 'Mechanisms and behavioural functions of structural coloration in cephalopods', *Journal of the Royal Society Interface*, 6(SUPPL. 2), pp. S149–S163. doi: 10.1098/rsif.2008.0366.focus.

Mbolekwa, Z. (2007) *The removal of reactive dyes from dye liquor using activated carbon for the reuse of salt, water, and energy*, *Degree of Masters of Science in Engineering*. Available at: <http://www.wrc.org.za/Knowledge Hub Documents/Research Reports/1542-1-08.pdf>.

Molina, J. *et al.* (2015) 'Plasma treatment of polyester fabrics to increase the adhesion of reduced graphene oxide', *Synthetic Metals*. Elsevier B.V., 202, pp. 110–122. doi: 10.1016/j.synthmet.2015.01.023.

Montano, V., Smits, A. and Garcia, S. J. (2018) 'The bio-touch: Increasing coating functionalities via biomass-derived components', *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 341(October 2017), pp. 2–

14. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.10.073.

Morent, R. *et al.* (2008) 'Non-thermal plasma treatment of textiles', *Surface and Coatings Technology*, 202(14), pp. 3427–3449. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.027.

Nascimento Do Carmo, S., Zille, A. and Souto, A. P. (2017) 'Plasma-assisted deposition of microcapsule containing Aloe vera extract for cosmeto-textiles', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254(12). doi: 10.1088/1757-899X/254/12/122007.

Nucara, L., Greco, F. and Mattoli, V. (2015) 'Electrically responsive photonic crystals: A review', *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry, 3(33), pp. 8449–8467. doi: 10.1039/c5tc00773a.

Nunes, L. *et al.* (2019) 'Evaluation of the utilization of woodchips as fuel for industrial boilers', *Journal of Cleaner Production*, 223, pp. 270–277. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.165.

O'Brien, P. G. *et al.* (2010) 'Selectively transparent and conducting photonic crystals', *Advanced Materials*, 22(5), pp. 611–616. doi: 10.1002/adma.200902605.

Oliveira, F. R. *et al.* (2010) 'Surface modification on polyamide 6.6 with Double Barrier Discharge (DBD) plasma to optimise dyeing process by direct dyes', *Materials Science Forum*, 636–637, pp. 846–852. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.846.

Oliveira, F. R. *et al.* (2016) 'Reuse of effluent from dyeing process of polyamide fibers modified by double barrier discharge (DBD) plasma', *Desalination and Water Treatment*, 57(6), pp. 2649–2656. doi: 10.1080/19443994.2015.1018334.

Ozturk, E. *et al.* (2016) 'Minimization of Water and Chemical Use in a Cotton/Polyester Fabric Dyeing Textile Mill', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 130, pp. 92–102. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.080.

Ramaprasad, A. T., Rao, V. and Sanjeev, G. (2011) 'Synthesis of chitin-polyaniline nanocomposite electron beam irradiation', *Journal of Applied Polymer Science*, 121, pp. 623–633. doi: 10.1002/app.

Rastogi, V. *et al.* (2008) 'Synthesis of light-diffracting assemblies from microspheres and nanoparticles in droplets on a superhydrophobic surface', *Advanced Materials*, 20(22), pp. 4263–4268. doi: 10.1002/adma.200703008.

Rong, J. H., Ji, L. J. and Yang, Z. Z. (2013) 'Some key ordered macroporous composites', *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 31(9), pp. 1204–1217. doi: 10.1007/s10118-013-1324-6.

Rydzkowski, T. and Thakur, V. K. (2019) 'Biopolymers for Biomedical and Pharmaceutical Applications :

Bibliografia

- Recent Advances and Overview of Alginate Electrospinning', *Nanomaterials*, 9(404). doi: 10.3390/nano9030404.
- Saeed, Q. and Abbas, M. (2012) 'Study of Application of Mono azo Reactive Dyes on Cotton by Exhaust method and Printing Properties', *International Journal of Basic & Applied Sciences*, 12(06).
- Saito, A. (2011) 'Material design and structural color inspired by biomimetic approach', *Science and Technology of Advanced Materials*, 13(2). doi: 10.1088/1468-6996/13/2/029501.
- Seago, A. E. *et al.* (2009) 'Gold bugs and beyond: A review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera)', *Journal of the Royal Society Interface*, 6(SUPPL. 2). doi: 10.1098/rsif.2008.0354.focus.
- Seelig, E. W. *et al.* (2003) 'Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres', *Materials Chemistry and Physics*, 80(1), pp. 257–263. doi: 10.1016/S0254-0584(02)00492-3.
- Seki, Y. *et al.* (2010) 'Effect of the low and radio frequency oxygen plasma treatment of jute fiber on mechanical properties of jute fiber/polyester composite', *Fibers and Polymers*, 11(8), pp. 1159–1164. doi: 10.1007/s12221-010-1159-5.
- Shahid, M. and Mohammad, F. (2013) 'Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers – A Review', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, pp. 5245–5260. doi: 10.1021/ie303627x.
- Shi, X. *et al.* (2019) 'Photonic crystals with vivid structure color and robust mechanical strength', *Dyes and Pigments*. Elsevier, 165(February), pp. 137–143. doi: S0143720818327608.
- Shi, X. D. *et al.* (2016) 'Coordination-bond-driven fabrication of crack-free photonic crystals', *Journal of Materials Chemistry C*, 4(30), pp. 7208–7214. doi: 10.1039/c6tc01792d.
- Singh, M. *et al.* (2010) 'Inkjet printing-process and its applications', *Advanced Materials*, 22(6), pp. 673–685. doi: 10.1002/adma.200901141.
- Tan, P. F. *et al.* (2016) 'Highly Crystallized Brilliant Polymeric Photonic Crystals via Repulsion-Induced Precipitation Assembly toward Multiresponsive Colorimetric Films', *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(11), pp. 1363–1373. doi: 10.1002/mame.201600278.
- Vignolini, S. *et al.* (2012) 'Pointillist structural color in Pollia fruit', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(39), pp. 15712–15715. doi: 10.1073/pnas.1210105109.
- Wang, J. *et al.* (2006) 'Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical

- strength', *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(6), pp. 596–604. doi: 10.1002/macp.200500563.
- Wu, Y., Zhang, K. and Yang, B. (2019) 'Ordered Hybrid Micro/Nanostructures and Their Optical Applications', *Advanced Optical Materials*, 1800980, pp. 1–30. doi: 10.1002/adom.201800980.
- Xi, M. *et al.* (2008) 'Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing', *Surface and Coatings Technology*, 202(24), pp. 6029–6033. doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.181.
- Yajima, K. *et al.* (2017) 'Experimental Demonstration of Polarization Beam Splitter Based on Auto-cloning Photonic Crystal', *The Japan Society of Applied Physics*, pp. 94–95.
- Yavuz, G. *et al.* (2017) 'Structural coloration of chitosan-cationized cotton fabric using photonic crystals', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254(10). doi: 10.1088/1757-899X/254/10/102012.
- Yavuz, Gonul *et al.* (2018) 'Dyed Poly(styrene-methyl Methacrylate-acrylic Acid) Photonic Nanocrystals for Enhanced Structural Color', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(27), pp. 23285–23294. doi: 10.1021/acsami.8b03003.
- Yavuz, Gönül *et al.* (2018) 'Structural coloration of chitosan coated cellulose fabrics by electrostatic self-assembled poly (styrene-methyl methacrylate-acrylic acid) photonic crystals', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier, 193(March), pp. 343–352. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.03.084.
- Yoshioka, S. and Kinoshita, S. (2002) 'Effect of Macroscopic Structure in Iridescent Color of the Peacock Feathers', *Forma*, 17, pp. 169–181. Available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.499.8850&rep=rep1&type=pdf>.
- Yue, Y. and Kurokawa, T. (2019) 'Designing Responsive Photonic Crystal Patterns by Using Laser Engraving', *ACS Applied Materials & Interfaces*, p. acsami.8b22498. doi: 10.1021/acsami.8b22498.
- Zhang, J., Sun, Z. and Yang, B. (2009) 'Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids', *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. Elsevier Ltd, 14(2), pp. 103–114. doi: 10.1016/j.cocis.2008.09.001.
- Zhao, X. *et al.* (2006) 'Colloidal crystal beads as supports for biomolecular screening', *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(41), pp. 6835–6838. doi: 10.1002/anie.200601302.
- Zhao, Y. *et al.* (2010) 'Quantum-dot-tagged bioresponsive hydrogel suspension array for multiplex label-

Bibilografia

free DNA detection', *Advanced Functional Materials*, 20(6), pp. 976–982. doi: 10.1002/adfm.200901812.

Zhao, Y. *et al.* (2012) 'Bio-inspired variable structural color materials', *Chemical Society Reviews*, 41(8), pp. 3297–3317. doi: 10.1039/c2cs15267c.

Zhao, Y. *et al.* (2014) 'Spherical colloidal photonic crystals', *Accounts of Chemical Research*, 47(12), pp. 3632–3642. doi: 10.1021/ar500317s.

Zhou, L. *et al.* (2015) 'Optical properties of three-dimensional P(St-MAA) photonic crystals on polyester fabrics', *Optical Materials*. Elsevier B.V., 42, pp. 72–79. doi: 10.1016/j.optmat.2014.12.022.

Zhou, L. *et al.* (2016) 'Study on the correlations between the structural colors of photonic crystals and the base colors of textile fabric substrates', *Dyes and Pigments*. Elsevier Ltd, 133, pp. 435–444. doi: 10.1016/j.dyepig.2016.06.032.

Zijlstra, T. *et al.* (1999) 'Fabrication of two-dimensional photonic crystal waveguides for 1.5 μm in silicon by deep anisotropic dry etching', *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 17(6), pp. 2734–2739. doi: 10.1116/1.591054.

Zille, A. *et al.* (2015) 'Size and Aging Effects on Antimicrobial Efficiency of Silver Nanoparticles Coated on Polyamide Fabrics Activated by Atmospheric DBD Plasma', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(25), pp. 13731–13744. doi: 10.1021/acsami.5b04340.

Zille, A., Oliveira, F. R. and Souto, P. A. P. (2015) 'Plasma treatment in textile industry', *Plasma Processes and Polymers*, 12(2), pp. 98–131. doi: 10.1002/ppap.201400052.