Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rita Emanuela Cardoso Loureiro

Cor Estrutural: coloração ecológica de substrato têxtil através da aplicação de cristais fotónicos à base de sílica

Março de 2025

Cor Estrutural: coloração ecológica de substrato têxtil através da aplicação de cristais fotónicos a base de sílica
Rita Emanuela Cardoso Loureiro
UMinho | 2025

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rita Emanuela Cardoso Loureiro

Cor Estrutural: coloração ecológica de substrato têxtil através da aplicação de cristais fotónicos à base de sílica

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Conducentes ao Grau de Mestre

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Andrea Zille

Março de 2025

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 Repositório da Universidade do Minho.



Atribuição CC BY

Agradecimentos

Este documento representa a conclusão da minha Dissertação de Mestrado, desenvolvida no Laboratório de Acabamentos Funcionais II do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho.

Quero expressar meus profundos agradecimentos a todas as pessoas que ajudaram e colaboraram para a concretização deste trabalho e que me apoiaram ao longo deste percurso. Em especial, agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Andrea Zille, pelo apoio contínuo, pelos ensinamentos, pela paciência e pela disponibilidade sempre que foi necessário.

Quero também deixar o meu agradecimento ao Rui Fernandes, pela prontidão, pelo apoio e pelas sugestões sempre que precise e pelo camaradagem, preocupação e atenção demonstrado tanto dentro como fora do ambiente de trabalho. A todos os colegas do grupo de investigação, pelo espírito de integração, apoio e amizade.

À Dra. Sónia Gonçalves e à Engenheira Ângela Silva, pelo apoio fornecido no Laboratório de Caracterização e no Laboratório de Ultimação, respetivamente.

Ao Departamento de Engenharia, especialmente de Engenharia Têxtil, e ao Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil, por permitirem a realização deste trabalho nas suas instalações e pela cedência de materiais e reagentes.

Ao meu namorado, Jorge Alexandre, que foi a principal motivação para a realização deste Mestrado, pelo seu apoio absoluto ao longo destes anos desafiantes e exigentes. Sem ele, não teria sido possível concretizar e finalizar nada disto.

E, finalmente, à minha mãe, pai e irmã, aos meus colegas de trabalho que facilitaram as minhas ausências e possibilitaram trocas e acerto de horários e a todos os amigos, pelo apoio constante em tudo o que fiz e pela certeza de que estarão sempre ao meu lado quando necessitar.

A todos os indicados acima, o meu mais 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.

Rita Emanuela Cardoso Loureiro

Resumo

A indústria têxtil, reconhecida pela sua significativa pegada ambiental, enfrenta desafios contínuos na procura de métodos de processamento mais sustentáveis. Em resposta a essas questões, a coloração por cor estrutural surge como uma alternativa ecológica promissora ao tingimento convencional, baseada na interação física da luz com nanoestruturas de índice de refração variável. Além de proporcionar uma solução mais sustentável, reduzindo o consumo de água, a coloração por cor estrutural oferece uma ampla gama de cores com um brilho distintivo. A iridescência, característica inerente dos cristais fotónicos (CF), possibilita a obtenção de substratos têxteis que mudam de cor conforme o ângulo de observação e a incidência da luz. Os CF de polímeros sintéticos como o poliestireno (PS), o polimetilmetacrilato (PMMA) e o poli (estireno-metilmetacrilato-ácido acrílico) (P(St-MMA-AA)) são pouco sustentáveis e ambientalmente prejudiciais (microplásticos). Neste sentido o projeto estudou CF mais sustentáveis de dióxido de silício (SiO_2) sintetizados pelo método de Stöber e caracterizados com análises de DLS e SEM. Foram testados diferentes métodos de deposição, como sedimentação vertical e gravitacional, spray e dip-drawing. A coloração obtida foi caracterizada por espetroscopia e análise CIELAB, com foco na luminosidade, saturação e diferenças cromáticas. Os resultados indicaram que a coloração azul foi a mais frequentemente alcançada. A cor verde foi obtida apenas em condições específicas, quando a quantidade de Teos era menor, entre 1 e 3 mL. As cores vermelhas foram obtidas em condições específicas, mas os parâmetros de reação mostraram sensibilidade significativa á temperatura e ao tempo de reação, mas mesmo assim umas das sínteses que obteve esta coloração na análise de DLS obteve um DPI superior a 0,1 ficando assim excluída para a análise de SEM. As sínteses de coloração verde, foram a que apresentaram uma distribuição de esferas mais uniformes. O método com melhores resultados foi o da deposição gravitacional na concentração de 5% (m/v) de CF dissolvidos em etanol e secos a 40°C na estufa. A solidez à lavagem foi avaliada, com melhorias observadas na adesão dos cristais aos substratos após funcionalizações específicas. Concluiu-se que, embora promissor, o método necessita de maior refinamento, particularmente no controlo de variáveis e na funcionalização dos cristais, para alcançar estabilidade e uniformidade adequadas. Futuros estudos deverão explorar novas combinações de reagentes e técnicas de deposição, com o objetivo de ampliar o espectro de cores e melhorar a viabilidade do método para aplicações industriais.

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

Abstract

The textile industry, recognized for its significant environmental footprint, faces ongoing challenges in finding more sustainable processing methods. In response to these issues, structural color staining emerges as a promising ecological alternative to conventional dyeing, based on the physical interaction of light with nanostructures of variable refractive index. In addition to providing a more sustainable solution by reducing water consumption, structural color staining offers a wide range of colors with distinct brightness. Iridescence, an inherent characteristic of photonic crystals (PC), makes it possible to obtain textile substrates that change color depending on the angle of observation and the incidence of light. CFs from synthetic polymers such as polystyrene (PS), polymethyl methacrylate (PMMA), and poly (styrene-methyl methacrylate-acrylic acid) (P(St-MMA-AA)) are unsustainable and environmentally harmful (microplastics). In this sense, the project studied more sustainable CFs of silica dioxide (SiO_2) synthesized by the Stöber method and characterized with DLS and SEM analyses. Different deposition methods were tested, such as vertical and gravitational sedimentation, spray, and dip-drawing. The color obtained was characterized by spectroscopy and CIELAB analysis, focusing on luminosity, saturation, and chromatic differences. The results indicated that blue coloration was the most frequently achieved. The green color was obtained only under specific conditions, when the amount of Teos was lower, between 1 and 3 mL. The red colors were obtained under specific conditions, but the reaction parameters showed significant sensitivity to temperature and reaction time, but even so, one of the syntheses that obtained this coloration in the DLS analysis obtained a DPI greater than 0.1, thus being excluded. for SEM analysis. The green colored syntheses were those that presented the most uniform sphere distribution. The method with the best results was gravitational deposition at a concentration of 5% (m/v) of photonic crystals dissolved in ethanol and dried at 40°C in a greenhouse. Washing fastness was evaluated, with improvements observed in the adhesion of crystals to substrates after specific functionalizations. It was concluded that, although promising, the method requires further refinement, particularly in variable control and crystal functionalization, to achieve adequate stability and uniformity. Future studies should explore new combinations of reagents and deposition techniques, with the aim of expanding the color spectrum and improving the viability of the method for industrial applications.

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

Índice

Índice vii

Abreviaturas, Siglas e Fórmulas Químicas ix

Índice de Figuras xi

Índice de Tabelas xii

1. Introdução 1

1.1. Motivação 1

1.2. Objetivos 2

1.3. Metodologia 3

1.4. Estrutura da dissertação 3

2. Enquadramento teórico 4

2.1. A ITV - Indústria têxtil e de vestuário 4

2.1.1. Cadeia de produção têxtil 5

2.1.2. Enquadramento ecológico e ambiental 7

2.2. Cor Estrutural 11

2.3. Cristais fotónicos 14

2.3.1. Tipos de estruturas de cristais fotónicos 19

2.3.2. Tipos de cristais fotónicos aplicados em têxteis 21

3. Materiais e Métodos Experimentais 22

3.1. Materiais 22

3.2. Métodos 23

3.2.1. Preparação das microesferas de SiO2 23

3.2.2. Tingimento de algodão e poliéster 23

3.2.3. Métodos de deposição das microesferas de SiO2 24

a. Deposição vertical 24

b. Deposição gravitacional 25
c. Dip-drawing 25
d. Spray 25
3.2.4. Preparação do adesivo 25
a. Aplicação do adesivo 26
3.2.5. Caraterização das microesferas de SiO2 27
a. Dispersão dinâmica de luz 27
b. Microscopia Eletrónica de Varrimento 27
3.2.6. Testes de controlo de qualidade 28
a. Solidez à lavagem doméstica e indústria 28
b. Espetrofotometria 28
3.2.7. Fotografias 29
4. Apresentação e discussão dos resultados 30
5. Conclusões 49
6. Perspetivas futuras 50
7. Bibliografia 51

Abreviaturas, Siglas e Fórmulas Químicas

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AA	Acido acrílico
CO	Algodão
dH_2O	Água destilada
DLS	Dispersão dinâmica de luz
DVB	Divinilbenzeno
IOPCs	*Inverse opal photonic crystals* (cristais fotónicos de opala invertida)
MMA	Metilmetacrilato
N_2	Azoto
NA	Acetonitrilo
NaCl	Cloreto de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
-OH	Grupo hidróxilo
PBG	*Photonic band gap* (Fenda de Banda Fotónica)
PC	*Photonic Crystal* (Cristal Fotónico)
PCB	*Photonic crystal bead* (cristal fotónico esférico)
PET	Poliéster
PMMA	Polimetilmetacrilato

PS	Poliestireno
P(St-MMA-AA)	Poli(estireno-metilmetacrilato-ácido acrilíco)
RTA	*Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
SiO_2	Óxido de silício
s.p.f.	Sobre peso de fibra
$-SO_3$	Grupo Sulfónico
St	Estireno
UV	Ultravioleta
VAc	Acetato de vinilo
% (m/m)	Percentagem em massa
% (v/v)	Percentagem em volume
ΔE	Diferença de cor

Índice de Figuras

Figura 1 - Diagrama do processo produtivo da ITV com a implementação da coloração através da cor estrutural. 7

Figura 2 - Imagem fotográfica de uma borboleta M. rhetenor ; b A observação microscópica em baixa ampliação mostra escamas das asas de um M. rhetenor; c Imagem microscópica em grande ampliação de escala única de um M. rhetenor; d Ulta-estrutura na asa de M. rhetenor observada por SEM; e Curvas de reflexão, absorção e transmitância da asa; f A refletância de uma amostra de asa sobre todo o plano dos ângulos de incidência (ÿ) e de reflexão (ÿ), adaptado Moury & Islam (2023). 13

Figura 3 - Exemplos de diversos processos de refletância da luz: a) refletância convencional de um substrato colorido; b) interferência em filmes finos; c) difração em estruturas tridimensionais; e d) interferência em multicamadas, adaptado Fernandes (2019). 15

Figura 4 - CF ocorrem na natureza: (a) Uma fotografia digital (esquerda) da pena de pavão multicolorida e imagem de microscopia eletrónica de transmissão (direita) secção transversal da estrutura bidimensional da área azul de uma asa. (b) Uma fotografia digital (esquerda) de uma gema de opala natural e imagem de SEM (direita) da estrutura esférica de SiO2 dentro da gema. (c) Representação esquemática de CF unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, com cores diferentes indicando diferentes constantes dielétricas, adaptado de Cai et al. (2021). 16

Figura 5 - Gráfico do processo de tingimento do CO. 23

Figura 6 - Gráfico do processo de tingimento do PET. 24

Figura 7 - Foulard Padder BHP, Roches, usado para aplicação do adesivo P(MMA-BA). 26

Figura 8 – Registo fotográfico do decorrer das sínteses de SiO2. 37

Figura 9 - Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de *dip-drawing*, utilizando como dispersante a H_2O (1) e o EtOH (2). 38

Figura 10 - Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de spray, utilizando o EtOH como dispersante e aplicando 5, 10 e 15 passagens. 38

Figura 11 – Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de deposição vertical, utilizando como dispersante a H_2O (1) e o EtOH (2). 38

Figura 12 – Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de deposição gravitacional, utilizando como dispersante a H_2O (1) e o EtOH (2), com concentração de 5% e temperatura de secagem de 40°C. 39

Figura 13- Fotografia das amostras com deposição de micropartículas de SiO_2 pelo método de deposição gravitacional, com solvente H_2O e concentração de 2, 3 e 5% (m/v). 40

Figura 14 - Imagem de SEM da síntese 9 (azul), síntese 33 (verde) e síntese 41 (vermelho). 45

Figura 15 – Gráfico dos valores CIE L*a*b* e c* de amostras de PET e CO antes da solidez á lavagem e valores CIE ΔL*Δa*Δb*, Δc* e ΔE das amostras PET e CO depois da solidez a lavagem em condições padrão. 48

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais 9

Tabela 2 - Condições de síntese testadas e cores obtidas após aplicação. 31

Tabela 3– Testes da deposição gravitacional efetuada com H_2O e EtOH e seca à temperatura ambiente, 40°C e 60°C. 40

Tabela 4 - Caracterização dos CF de sílica. 42

Tabela 5 - Caracterização do tamanho das microesferas de SiO_2 por DLS e SEM. Caracterização da cor por espectrofotómetro uv-vis (refletância). 45

Tabela 6- Procedimento de aplicação do adesivo (X - não aplicado adesivo ou UV; D- as micropartículas de SiO_2 foram depositadas; A – foi aplicado adesivo ou UV; o número representa o número de aplicações). 46

1. Introdução

Neste primeiro capítulo são explicados de forma sumária a motivação, os objetivos, a metodologia utilizada na investigação e, finalmente, a disposição da presente dissertação.

1.1. Motivação

A indústria têxtil, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), é uma das quatro maiores consumidoras de recursos naturais (Sustentabilidade na indústria têxtil | Ecocert, sem data), sendo também conhecida por utilizar grandes quantidades de água, com um consumo estimado de 6 a 30 litros de efluente por quilograma de tecido durante o processo de tingimento com corante reativo e enxaguamento (Stevens, JB & Heerden, PS van, 2016).

Para os processos a húmido, esta indústria utiliza uma quantidade substancial de produtos químicos, incluindo tensioativos, agentes solubilizantes, agentes de limpeza, lubrificantes, anti-espuma e quantidades significativas de sal, como o Na_2SO_4 ou NaCl, podendo atingir até 100 gramas por litro, para melhorar a absorção do corante. Consequentemente, os efluentes gerados representam uma significativa preocupação ambiental, quer pela presença de águas residuais coloridas, quer pela elevada condutividade elétrica, resultantes das etapas de tratamento das fibras, branqueamento, tingimento, acabamento e estamparia.

Existe atualmente uma vasta gama de corantes disponíveis para comercialização passíveis de serem classificados em diversas categorias, incluindo corantes diretos, ácidos, catiónicos, reativos, de cuba, sulfurosos, básicos, azoicos, dispersos, naturais e pigmentos. Os corantes diretos, ácidos e reativos (aniónicos) em solução aquosa possuem carga negativa visto que possuem grupos sulfónicos ($-SO_3^-$), enquanto os corantes básicos (catiónicos) em solução aquosa apresentam carga positiva, devido à presença de enxofre ou grupos contendo aminas protonadas (Saeed et al., 2012). Por exemplo, durante o tingimento com corantes reativos, estima-se que 60% ou menos do corante presente no banho se fixe na fibra, o que por sua vez implica a rejeição dos restantes 40% nos efluentes (Al-Ghouti et al., 2003). Estes e outros compostos presentes nos efluentes além de colorirem a água e bloquearem a passagem da luz, diminuindo a diversidade aquática, representam sérios problemas devido aos seus efeitos tóxicos e carcinogénicos, afetando gravemente não só a fauna e a flora, mas também os próprios seres humanos. A título de exemplo, de acordo com Gül (2013) em determinadas

situações, mesmo quando a concentração de corante é inferior a 1 ppm, a pureza da água fica já comprometida sendo visível uma evidente coloração.

O tingimento de têxteis com cor estrutural é um processo que tem sido desenvolvido e estudado através da deposição de CF na superfície dos substratos e para isso tem-se sintetizado compostos sintéticos como o PS, o PMMA e o P(St-MMA-AA) mas nestas sínteses são utilizados reagentes derivados do petróleo como o St, MMA ou DVB, que são tóxicos e potencialmente cancerígenos. Por isso neste trabalho optou-se por sintetizar os CF de SiO_2 que são uma opção mais sustentável e ambientalmente visto que os reagentes são menos tóxicos, apresentam biodegradabilidade favorável e menor impacto ambiental.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é obter a coloração de substratos sem o uso de corantes e pigmentos, a fim de reduzir a geração de grandes volumes de efluentes. Para alcançar esse objetivo, é necessário sintetizar CF e aplicá-los em substratos têxteis por meio de diferentes procedimentos, utilizando adesivos para a sua funcionalização, com o intuito de melhorar a aderência dos cristais ao substrato e aumentar a solidez à lavagem. Neste estudo, espera-se que têxteis obtenham várias cores através da aplicação de CF de SiO_2. Os cristais serão preparados de acordo com o método de Stöber (Stöber et al., 1968), terão dimensões nanométricas (150–350 nm), e a cor resultante variará em função do tamanho das partículas. Espera-se também obter uma boa solidez à lavagem sendo para esse efeito serão avaliados diversos métodos de deposição dos CF nos substratos têxteis.

O SiO_2 quando sintetizado pelo método Stöber é considerado um material sustentável e ambientalmente seguro em comparação com polímeros sintéticos como o PS, o PMMA e o P(St-MMA-AA) visto que os reagentes utilizados são menos prejudiciais em comparação com as sínteses dos polímeros referidos anteriormente. A sua síntese também tem baixo impacto energético porque ocorre em condições suaves de temperatura e pressão. Apesar do SiO_2 não ser biodegradável é quimicamente inerte, ou seja, não liberando substâncias tóxicas no meio ambiente a sua presença não causa impactos negativos diretos à biodiversidade tendo em conta que é um dos compostos abundantes na crosta terrestre, encontrado em areia, quartzo e silicatos naturais, logo pode ser obtido a partir de fontes naturais, reduzindo a necessidade de processos químicos agressivos e a sua extração pode ser feita de forma sustentável a partir de resíduos agrícolas, como a casca do arroz, reduzindo

o desperdício industrial.

1.3. Metodologia

Para a concretização deste trabalho, será realizada uma revisão da literatura com o objetivo de compreender os métodos de síntese de CF. De acordo com os estudos existentes, um dos métodos mais amplamente utilizados e considerado o mais adequado para este projeto é a polimerização utilizando tetraetil ortossilicato (TEOS, >99,9%), solução de amónia a 25% ($NH_3.H_2O$) e etanol (EtOH). Este método permite ajustar o tamanho dos cristais em função das condições de reação. Com base nestes métodos, serão testadas diversas condições de reação para obter cristais de diferentes tamanhos, os quais serão posteriormente caracterizados através de SEM e DLS. Além disso, serão analisados diferentes métodos de deposição, sendo selecionado o método que apresentar os resultados mais promissores. As amostras obtidas a partir desses ensaios serão avaliadas de acordo com as normas de solidez à lavagem, tanto domésticas quanto industriais.

1.4. Estrutura da dissertação

O presente documento está apresentado em cinco capítulos. O primeiro capítulo, denominado de introdução, contém a motivação, os objetivos e as metodologias que podem ser utilizadas ao longo da dissertação. O enquadramento teórico, segundo capítulo, considera a investigação bibliográfica realizada e engloba conceitos e conhecimentos importantes para a compreensão do estudo. O terceiro capítulo, materiais e métodos, apresenta uma descrição detalhada dos materiais, técnicas, condições testadas e equipamentos utilizados. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados, serão apresentados todos os dados obtidos relevantes, sob a forma de tabelas, gráficos e imagens, com as respetivas descrições, discussão e algumas conclusões preliminares do trabalho desenvolvido. No quinto e último capítulo são expostas as principais conclusões do estudo, as perspetivas futuras da continuidade deste estudo e a possibilidade de desenvolvimento de outros trabalhos com os mesmos princípios base.

2. Enquadramento teórico

2.1. A ITV - Indústria têxtil e de vestuário

A indústria têxtil e de vestuário (ITV) é uma indústria com presença a nível mundial, e é um dos setores industriais da União Europeia (UE) (Napierala, M. et al., 2018). Sendo um setor que inclui várias atividades, desde a produção de matérias-primas até ao vestuário, a ITV é uma importante fonte de receita e emprego para alguns países da UE (Napierala, M. et al., 2018), como Portugal e Espanha.

Os produtos têxteis constituem uma parcela significativa do comércio mundial, com a União Europeia posicionando-se como o segundo maior exportador de têxteis e vestuário (23%), apenas atrás da China com 28% das vendas globais. A ITV em Portugal desempenha um papel crucial no desempenho económico e no valor acrescentado do país (Sura, W., 2004), com cerca de 80% da produção exportada para 189 países em cinco continentes, beneficiando da vantagem estratégica da localização geográfica de Portugal, e destacando-se os Estados Unidos como um importante destino fora da EU (Direção Geral das Atividades Económicas, 2018).

Nas últimas décadas, a indústria tem investido na investigação, inovação e desenvolvimento de novos produtos, tendo como objetivo a adaptação a novos requisitos, a renovação e a expansão do seu negócio a nível internacional. Este setor tem passado por diversas transformações devido a mudanças tecnológicas, as flutuações nos custos de produção e a crescente concorrência internacional. Para aumentar a competitividade industrial, as empresas têm investido em produtos de valor acrescentado e reduzindo a produção. Essa estratégia é acompanhada pelo marketing desses produtos e pela inovação através da criação de departamentos de inovação e desenvolvimento nas próprias empresas ou por meio da colaboração com centros de investigação e tecnologia, incluindo universidades e centros técnicos (Direção Geral das Atividades Económicas, 2018).

Em Portugal, este setor valida todos os aspetos da cadeia produtiva, desenvolve métodos de produção aprimorados e utiliza matérias-primas de elevada qualidade.

2.1.1. Cadeia de produção têxtil

A cadeia produtiva têxtil é constituída por uma sequência sistemática de etapas e processos industriais que transformam as fibras têxteis em fios, não-tecido, tecido ou malha, os quais, dependendo do tipo de artigos concebidos pela empresa, são posteriormente convertidos em produtos e bens acabados. Cada processo separado é assim essencial para a geração da matéria-prima necessária para a etapa subsequente, até que o produto final esteja plenamente preparado para o cliente (Costa & Rocha, 2009).

A classificação de toda a cadeia produtiva está intrinsecamente relacionada com as características das matérias-primas primárias. Essas fibras podem ser subdivididas em dois grupos principais: fibras naturais e fibras artificiais.
As fibras naturais, que são obtidas a partir de matérias-primas presentes na natureza, são classificadas conforme sua origem em fibras minerais, animais e vegetais. Entre as fibras vegetais, destacam-se o algodão, o linho e o cânhamo e entre as fibras animais, dá-se ênfase a lã e a seda. Por sua vez, as fibras sintéticas resultam de processos de modificação química e podem ser categorizadas em sintéticas e artificiais. Entre as fibras artificiais, sobressaem o acetato de celulose e a viscose, que apresentam métodos de produção distintos. O processo de produção das fibras sintéticas, como o poliéster, inicia-se com a conversão da nafta — um derivado do petróleo — em benzeno, eteno, p-xileno e propileno, os quais constituem os intermediários básicos para a elaboração dessa fibra (Bastian, Elza Yuriko Onishi, 2009).

Segundo Ferreira (2021) as principais etapas do processo produtivo têxtil da ITV são a armazenagem, a fiação, a tecelagem/ tricotagem, a ultimação e a confeção, com a implementação de coloração dos substratos têxteis através da cor estrutural desencadeia algumas mudanças nas etapas do processo produtivo tendo em conta as características necessárias do substrato para conseguir uma coloração uniforme. O substrato deve ser o mais uniforme e compacto possível para facilitar a deposição das micropartículas de SiO_2 na superfície do mesmo, logo a Figura 1 representa o diagrama adaptado a este método de coloração e destacam-se:

- O Armazenagem - Antes da sua utilização, as matérias-primas que chegam à empresa, são armazenadas para proteger os materiais e evitar a deterioração da qualidade devido à humidade. As empresas que se concentram exclusivamente nas operações de ultimação precisam armazenar não só as matérias-primas (fio, tecidos e malhas) mas também os

produtos químicos utilizados em todo o processo de produção.

- A Fiação - Esta etapa consiste na obtenção do fio a partir de fibras têxteis, que são subsequentemente encaminhadas diretamente para o processo de tecelagem. Nesta etapa, estão abrangidos um conjunto de processos, incluindo a remoção de impurezas das fibras, a separação por tamanho, a distensão e torção das fibras, a produção do fio, formação de fios retorcidos por meio da união de fibras, o enrolamento de fios e a fixação do fio através de aquecimento.

- A Tecelagem- Fase de elaboração de tecidos que consiste em entrelaçar os fios de trama com os fios de teia. Para isto é necessária preparação que envolve operações como urdissagem, encolagem e preparação do tear.

- A Ultimação - Fase que acrescenta valor ao produto final. Esta etapa abrange o pré-tratamento, tingimento, deposição dos cristais de SiO_2 e acabamento de têxteis, tanto em processos físicos quanto químicos, é considerada a mais complexa e economicamente custosa. O objetivo desta etapa é valorizar o produto e aumentar/melhorar a qualidade. Trata-se de uma fase da cadeia produtiva que exige elevado grau de responsabilidade ambiental, uma vez que se configura como a etapa mais poluente no processamento de têxteis e está sujeita a obrigações legais mais rigorosas. Esta fase abrange processos como a desencolagem, fervura, mercerização, tingimento, branqueação, lavagem, secagem, amaciamento, entre outros.

- A Confeção - Etapa do setor onde diversas tecnologias são aplicadas aos têxteis e aos bens manufaturados. Esta fase de produção inclui os processos de costura, corte, bordado, marcação, etiquetagem, embalagem e entrega. O departamento de gestão é responsável pelos procedimentos de fabricação, compras, amostragem e manutenção.



Figura 1 - Diagrama do processo produtivo da ITV com a implementação da coloração através da cor estrutural.

2.1.2. Enquadramento ecológico e ambiental

Como mencionado no subcapítulo antecedente, a ultimação têxtil é a fase mais poluente das principais etapas, destacando-se aí, dentro dos demais processos possíveis, o do tingimento.

O tingimento, um processo essencial na valorização de materiais têxteis, visa uniformemente colorir esses materiais utilizando corantes (Araujo & Castro, 1986). Este processo de tratamento envolve múltiplas etapas, que incluem a limpeza utilizando álcalis, o branqueamento com produtos químicos agressivos e o tingimento com corantes sintéticos não biodegradáveis que contêm grupos azo ou metais pesados. Adicionalmente, inclui a absorção e a retenção das moléculas do corante pela fibra têxtil a partir da solução de tingimento, abrangendo três etapas físico-químicas: migração, absorção e difusão/fixação do corante (Salem, 2010). As variáveis que influenciam o processo de tingimento incluem a escolha de corantes e auxiliares, os procedimentos utilizados, a maquinaria empregada, a qualidade da água e as considerações económicas e ambientais associadas. A transferência do corante para o interior da fibra ocorre por meio de quatro etapas distintas: a difusão do corante na solução de tingimento; a adsorção do corante na superfície da fibra; a difusão do corante da superfície em direção ao interior da fibra; e, por último, a reação do corante com a fibra (Clark, M., 2011).

No processo de tingimento por esgotamento, o corante, dissolvido total ou parcialmente na solução de tingimento, é transferido para a superfície da fibra por meio do contato do material com o banho de tingimento (Salem, 2010). O controle de parâmetros, como pH, temperatura, quantidade de produtos e razão de banho, é de suma importância. É comum a aplicação de gradientes de temperatura, com um aumento gradual até atingir a temperatura final do tingimento. O processo inicia com a introdução dos auxiliares, seguida pela adição lenta dos corantes para assegurar uma tintura uniforme (Burkinshaw, S. M., 2016). Já a dissolução eficaz dos corantes é essencial para evitar problemas na ligação corante-substrato.

Segundo Kant (2012) são utilizadas aproximadamente 6 milhões de toneladas de 8 mil produtos químicos distintos no processamento têxtil. Esses produtos químicos apresentam riscos significativos para a saúde dos trabalhadores envolvidos. Ademais, em países em desenvolvimento, caracterizados por elevados níveis de produção, os efluentes gerados durante o processamento têxtil são frequentemente descartados em áreas abertas sem tratamento adequado, o que compromete a saúde das plantas, a saúde humana e o ecossistema. Isso ocorre devido à redução na dissolução do oxigênio (DO) e ao aumento de parâmetros como pH, sólidos totais dissolvidos (STD), sólidos suspensos totais (SST), carência biológica de oxigênio (CBO) e carência química de oxigênio (CQO), sendo esses efluentes frequentemente contaminados por corantes não fixados, agentes de lavagem, agentes de acabamento e outras substâncias auxiliares, sejam elas orgânicas ou inorgânicas. No entanto, tal risco é mitigado em Portugal, em função da implementação de uma série de legislações que exigem que as empresas têxteis adotem técnicas básicas de tratamento de água, como filtração por membranas, aeração, floculação e filtração, antes da sua descarga nas redes de esgoto municipal para tratamento final. Segundo o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto os valores limite de emissão na descarga de águas residuais estão presentes na Tabela 1 (*Decreto-Lei n.º 236/98 | DR*, 1998).

Tabela 1 - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais

Parâmetro	VLE
pH	6,0 – 9,0
CBO a 20°C	40 mg/L
CQO	150 mg/L
SST	60 mg/L
Alumínio	10 mg/L
Ferro total	2,0 mg/L
Manganés total	2,0 mg/L
Cheiro	Não detetável na diluição 1:20
Cor	Não detetável na diluição 1:20
Cloro residual disponível: Livre Total	 0,5 mg/L Cl_2 1,0 mg/L Cl_2
Fenóis	0,5 mg/L C_6H_5OH
Óleos e gorduras	15 mg/L
Sulfuretos	1,0 mg/L S
Sulfitos	1,0 mg/L SO_3
Sulfatos	2000 mg/L SO_4
Fósforo total	10 mg/l P

Azoto amoniacal	10 mg/L NH_4
Azoto total	15 mg/L N
Nitratos	50 mg/L NO_3
Aldeidos	1,0 mg/L
Arsénio total	1,0 mg/L As
Chumbo total	1,0 mg/L Pb
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Crómio total	2,0 mg/L Cr
Crómio hexavalente	0,1 mg/L Cr
Cobre total	1,0 mg/L Cu
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Mercúrio total	0,05 mg/L Hg
Cianetos totais	0,5 mg/L CN
Sulfuretos	1,0 mg/L S
Óleos minerais	15 mg/L
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	2,0 mg/L

Nas últimas décadas, tem se observado um aumento no uso de produtos químicos considerados "verdes", biodegradáveis e menos prejudiciais no processamento de têxteis a húmido (Parisi et al., 2015). Além disso, houve uma crescente adoção de novas tecnologias destinadas a substituir o gás

natural e a eletricidade como fontes de energia. Entre essas inovações, destacam-se a introdução de novas fontes de combustível, como a estilha de madeira, bem como diversas modificações mecânicas e pesquisas em química sustentável voltadas para a conversão de energia (Gulzar et al., 2019).

No setor têxtil é imperativo reconhecer que as fibras naturais e sintéticas tradicionalmente empregadas apresentam um impacto ambiental significativo. Para mitigar ou reduzir esse impacto, é recomendável a utilização de fibras orgânicas ou ecológicas, tais como seda orgânica, lã orgânica, algodão orgânico, cânhamo, fibra de juta, bambu e fibra de abacaxi. Embora as fibras orgânicas representem apenas cerca de 1% da produção global total, tem-se observado um aumento anual na produção ecológica e sustentável, conforme indicado no Organic Cotton Market Report de 2018. Portanto, é crucial que essa tendência seja mantida e, se possível, impulsionada pelo uso crescente dessas fibras.

A adoção de materiais sustentáveis, incluindo fibras, reagentes, solventes e agentes de acabamento ecológicos, está em ascensão, especialmente em países com um alto nível de desenvolvimento técnico. O processamento têxtil bem estruturado, com parâmetros otimizados para tingimento, impressão, bioprocessamento, além da incorporação de metodologias de reutilização e reciclagem, representam avanços significativos para tornar o setor têxtil mais sustentável e ambientalmente responsável (Gulzar et al., 2019).

2.2. Cor Estrutural

A natureza é cheia de cores e uma fonte constante de inspiração para o ser humano resolver inúmeros desafios técnicos. A coloração estrutural de que aqui trataremos, dentro da inovação e do desenvolvimento tecnológico nas áreas têxtil e de moda, é, de resto, uma das tecnologias mais sofisticadas da natureza (Fu et al., 2016; Gao et al., 2017a; Moury & Islam, 2023; Todorova et al., 2014).

Chama-se coloração estrutural ao fenómeno através do qual inúmeras superfícies no mundo biológico produzem cores vivas, brilhantes e iridescentes sem recorrer ao uso de corantes, pigmentos ou luminescência. Alguns dos exemplos notáveis deste mesmo fenómeno incluem as microestruturas complexas das asas das borboletas ou a atraente aparência das penas do pavão (Fu et al., 2016). A coloração estrutural resulta da interação entre a microestrutura do material e a luz, alterando-se com

base na morfologia da superfície e na microestrutura interna e não na absorção seletiva da luz visível pelas propriedades químicas específicas dos materiais como acontece com a cor do pigmento (Moury & Islam, 2023). Ao depender exclusivamente da forma dos materiais e não das suas características químicas, as cores estruturais permanecem inalteradas durante centenas, milhares ou até milhões de anos, mesmo após a morte do organismo, enquanto os pigmentos e corantes tendem a decair e desbotar ao longo do tempo (Moury & Islam, 2023).

Os animais geram cores principalmente através de pigmentos, coloração estrutural ou bioluminescência. Entre essas, a coloração estrutural tem atraído considerável atenção científica por ser uma das principais formas de produção de cores em animais. Devido à capacidade das microestruturas de alterar as suas propriedades óticas, as cores estruturais têm um potencial significativo de aplicação em diversas indústrias onde a cor é essencial, como a têxtil, *displays* e impressão. (Fu et al., 2016).

A coloração estrutural têxtil tem vindo a ganhar popularidade devido à sua natureza e benefícios distintos onde se incluem: o caso de se tratar de um método ecológico e a sua capacidade em obter altos níveis de saturação e luminância, maiores que os obtíveis através de pigmento ou da coloração de base química. Sendo estes dois últimos processos os principais responsáveis quer pela coloração de produtos têxteis, quer pela poluição do meio ambiente, a coloração estrutural como uma tecnologia de tingimento verde parece representar importantes e revolucionárias mudanças para este sector. Além de ser menos poluente e conseguir produzir cores iridescentes ou metálicas criadas pelas estruturas físicas, este processo de coloração, não contém fotodegradação, é mais brilhante e dura mais tempo que os métodos tradicionais, sendo, por essas mesmas razões uma vantagem a continua investigação no sentido de compreender o mecanismo, aplicação e incorporação deste mesmo processo de eco tingimento em tecidos para o sector (Moury & Islam, 2023).

A cor estrutural pode ser classificada como iridescente, quando a cor da superfície varia com a alteração do ângulo de visão, ou não iridescente, quando a cor permanece independente do ângulo de observação. Em alguns casos, as estruturas podem modificar a aparência dos pigmentos, como observado nas penas da cauda do pavão, que, apesar de serem pigmentadas em marrom, exibem tons de verde, azul e turquesa devido à sua microestrutura, sendo frequentemente iridescentes (Figura 4) (Moury & Islam, 2023).

Um dos exemplos mais notáveis de colorações estruturais no mundo biológico são as atraentes

asas azuis das borboletas *Morpho rhetenor*. A morfologia desta mesma espécie foi examinada instrumentalmente para compreender a coloração vívida mostrada pelas asas de *M. rhetenor* (Figura 2). As asas (Figura 2a) possuem escamas (Figura 2b, c) reveladas por microscopia ótica. Os arranjos de cristas e lamelas de escala (Figura 2d) são compostos por três tipos de estruturas semelhantes a CF (Moury & Islam, 2023).

A Figura 2(e) mostra a reflexão, absorção e transmitância das asas das borboletas. Devido ao espalhamento reverso, a reflexão é alta em comprimentos de onda abaixo de 500 nm, com um pico de refletividade de 45% em torno de 460 nm. A absorção nos pigmentos subjacentes às cristas também é crucial em outros comprimentos de onda: a cor complementar é removida, intensificando o azul e garantindo a saturação da cor. Em comprimentos de onda abaixo de 500 nm, a transmitância é relativamente baixa e aumenta gradualmente até ao infravermelho próximo. A Figura 2(f) representa a refletância estimada analiticamente de uma amostra de asa masculina de *M. rhetenor* sobre o plano total dos ângulos de incidência e refletância, produzindo uma assinatura angular ÿ-f de dois lóbulos de alta intensidade na refletância de escolha. É impossível conseguir este mesmo tipo de resultados por interferência multicamada individual ou mecanismo de difração (Moury & Islam, 2023).

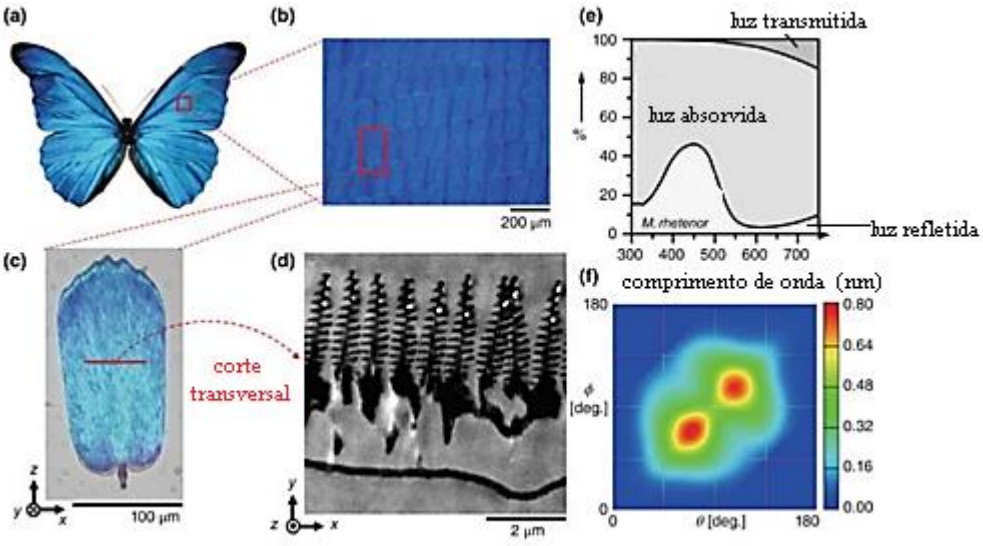


Figura 2 - Imagem fotográfica de uma borboleta *M. rhetenor* ; b A observação microscópica em baixa ampliação mostra escamas das asas de um *M. rhetenor*; c Imagem microscópica em grande ampliação de escala única de um *M. rhetenor*; d Ulta-estrutura na asa de M. rhetenor observada por SEM; e Curvas de reflexão, absorção e transmitância da asa; f A refletância de uma amostra de asa sobre todo o plano dos ângulos de incidência (ÿ) e de reflexão (ÿ), adaptado Moury & Islam (2023).

Muitos insetos, como besouros, abelhas, moscas e formigas, exibem cores estruturais, que são geradas por diferentes mecanismos, incluindo interferência, difração e reflexão (Fu et al., 2016). De forma semelhante, alguns répteis, como cobras e lagartos, também manifestam coloração estrutural através de processos análogos (Fu et al., 2016). Esta coloração pode servir a diversos propósitos nos organismos, como atrair parceiros, exemplificado por borboletas e pavões; fornecer camuflagem, como em determinadas espécies de peixes e insetos; e oferecer proteção contra predadores, como observado em alguns insetos.

2.3. Cristais fotónicos

As cores podem surgir de diferentes fatores, sendo geradas por interações físicas da luz com materiais que apresentam variações nanoestruturais. Essas variações podem modificar o índice de refração e a ordem dos comprimentos de onda visíveis, distinguindo-se, portanto, da cor resultante da absorção seletiva de determinados comprimentos de onda da luz incidente (Liu et al., 2023). A coloração na natureza pode ocorrer através de meios estruturais, corantes ou pigmentos, e é o resultado da absorção de comprimentos de onda da luz incidente e da reflexão espectral seletiva (Zhao et al., 2012). Segundo Saito (2012) as cores podem resultar da absorção ótica (pigmentos), emissão (díodos emissores de luz (LEDs)), interferência (bolhas de sabão ou a coloração arco-íris num disco compacto (CD)) ou dispersão (o azul do céu ou o vermelho do pôr-do-sol).

A cor estrutural na natureza é utilizada para comunicação e sinalização, sendo encontrada na natureza em frutas, animais e insetos (Cai et al., 2021). A principal fonte de coloração estrutural é a luz refletida seletivamente por uma estrutura física com textura ou micro saliências. Esta luz refletida interage ocasionalmente com a luz incidente e apresenta características como dispersão, espalhamento (*scattering*), interferência e difração (Zhao et al., 2012). A grande maioria das cores estruturais existentes na natureza resulta de fenómenos como a interferência de filme fino, da interferência de multicamadas, o efeito de rede de difração, CF e dispersão de luz (Figura 3). Adicionalmente, a iridescência das cores estruturais pode ser replicada por meio de pigmentos, mas este tipo de coloração, sem de pigmentos, é mais benéfica para o meu ambiente porque necessita de menos químicos para a sua reprodução (Moury & Islam, 2023).

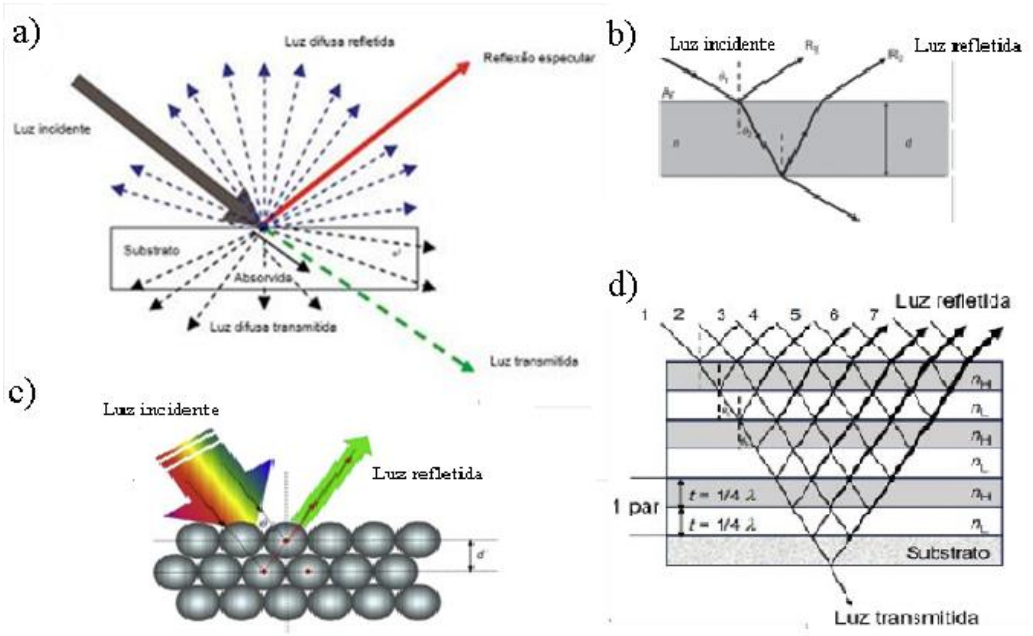


Figura 3 - Exemplos de diversos processos de refletância da luz: a) refletância convencional de um substrato colorido; b) interferência em filmes finos; c) difração em estruturas tridimensionais; e d) interferência em multicamadas, adaptado Fernandes (2019).

Os CF, como mencionado anteriormente, apresentem uma organização altamente por uma estrutura periódica e redes cristalinas espacialmente ordenadas graças a uma fenda da banda fotónica (PBG do inglês photonic band gap) na qual a luz não se propaga. Segundo Liu et al. (2023), os CF detêm a habilidade de confinar e controlar a propagação da luz. Esta variação ocorre em escalas da ordem de centenas de nanômetros, correspondendo aos comprimentos de onda nas regiões visível, ultravioleta e infravermelha. O índice de refração em materiais que apresentam PBG exibe uma variação periódica, o que é comparável à variação do potencial em cristais convencionais. O impacto sobre o comportamento da luz acentua-se em função da diferença dos índices de refração entre os dois materiais constituintes do cristal fotónico; em circunstâncias extremas, forma-se uma fenda ou intervalo de banda fotónica, onde a luz não consegue se propagar. Ademais, conforme Zhao et al. (2012), a cor estrutural dos CF é determinada pela PBG, a qual é influenciada pela configuração da rede cristalina e pelo seu período.

Os avanços nesta área resultaram num aumento significativo de materiais fotónicos novos com microestruturas/nanoestruturas desejadas, apresentando grande potencial para aplicações em diversos tipos de aparelhos (Cai et al., 2021), especialmente os cristais com PBG sintonizável e a sua

vasta gama de utilizações: em antenas micro-ondas de alto desempenho, microlasers, ressonadores de baixa perda, fibras óticas, chaves, sensores, aparelhos de exibição (Zhao et al., 2012), impressão sem tinta (Singh et al., 2010), tela plana reflexiva, sensores de gás, tintas, papéis fotónicos e cosméticos (Bonifacio et al., 2010; O'Brien et al., 2010).

Dentre os diversos géneros de microestruturas/nanoestruturas fotónicas que podem alcançar coloração, destacam-se as redes fotónicas unidimensionais (1D) e os cristais coloidais multicamadas tridimensionais (3D) (Figura 4).

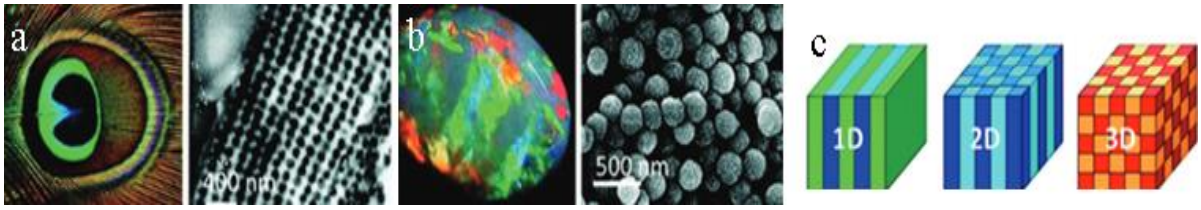


Figura 4 - CF ocorrem na natureza: (a) Uma fotografia digital (esquerda) da pena de pavão multicolorida e imagem de microscopia eletrónica de transmissão (direita) secção transversal da estrutura bidimensional da área azul de uma asa. (b) Uma fotografia digital (esquerda) de uma gema de opala natural e imagem de SEM (direita) da estrutura esférica de SiO2 dentro da gema. (c) Representação esquemática de CF unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, com cores diferentes indicando diferentes constantes dielétricas, adaptado de Cai et al. (2021).

Os dispositivos mais simples apresentam estruturas 1D compostas por camadas alternadas de materiais de elevado e reduzido índice de refração. Essas estruturas podem ser projetadas para refletir uma faixa específica de comprimentos de onda por meio da seleção criteriosa da espessura das camadas alternadas e dos índices de refração dos materiais.

As estruturas 2D têm sido investigadas para integração com silício, permitindo que a luz seja eficientemente direcionada em torno de uma curva de 90° por meio de guias de onda, compostas por colunas periódicas de matrizes dielétricas (Cai et al., 2021). Além dos dispositivos passivos, tem se registado também um crescente interesse em dispositivos baseados nas organizações periódicas 2D em materiais com propriedades óticas ativas.

No âmbito dos CF 3D tem-se desenvolvido um volume considerável de trabalhos, com a exploração de diversas abordagens voltadas para a criação de matrizes periódicas a partir de materiais dielétricos que apresentem PBG. Essas abordagens incluem técnicas de síntese bastante complexas, como a litografia multicamadas, a litografia holográfica de feixes múltiplos, métodos de

interferência ótica e a criação de estruturas de opala invertida (Seelig et al., 2003). As investigações realizadas por Zhao et al. (2017) e Chen et al. (2008) exploram diferentes técnicas para a geração de estruturas tridimensionais com propriedades de CF, utilizando SiO_2 ou polímeros esféricos como materiais de base. Estas técnicas incluem:

- Sedimentação gravitacional constitui um método simples para a criação de matrizes cristalinas 3D a partir de esferas coloidais. Este processo envolve a imersão de uma amostra em um fluido, resultando na formação de matrizes policristalinas que podem atingir espessuras na ordem dos milímetros. O êxito deste método depende de um controle rigoroso de parâmetros, tais como a taxa de sedimentação e a densidade das esferas coloidais. Ademais, é imprescindível o uso de opalas de alta qualidade, com diâmetros inferiores a 400 nm, para assegurar a estabilidade mecânica da estrutura após a deposição. Entretanto, uma desvantagem significativa da sedimentação gravitacional reside na limitação do controle sobre a morfologia da superfície superior e na quantidade de camadas que podem ser formadas nas matrizes cristalinas 3D (Fernandes, 2019).

- Automontagem coloidal trata-se de um método explorado de maneira alternativa, no qual, sob determinadas condições, esferas coloidais monodispersas se organizam espontaneamente em matrizes periódicas. No entanto, apresenta como limitação a tendência das esferas coloidais em formarem uma matriz na face cúbica centrada (FCC, do inglês *face-centered cubic*) em vez de uma estrutura em diamante, que é mais adequada para a produção de um intervalo de banda fotónica omnidirecional (Seelig et al., 2003).

- Automontagem sob confinamento físico trata-se de um método em que a montagem coloidal, impulsionada por centrifugação e sedimentação, é fortalecida pelo confinamento físico. O sucesso deste método implica que da injeção da suspensão coloidal numa célula em confinamento — prensada entre dois substratos — se formem filmes de CF com baixos níveis de defeitos e se obtenham esferas coloidais que, independentemente das suas características de superfície e volume, possuam diâmetros entre 50 nm a 1 mm em estruturas altamente ordenadas. As qualidades estruturais desses filmes de CF coloidais podem ser ainda melhoradas graças a utilização de ultrassons durante o processo de infiltração (Fernandes, 2019).

- Deposição em posição vertical, comumente denominada automontagem induzida por evaporação sob aquecimento isotérmico, representa uma abordagem amplamente utilizada

que envolve a evaporação de um líquido (geralmente etanol ou água). Este processo resulta na reorganização das esferas coloidais devido à formação do menisco entre o substrato vertical, a suspensão coloidal e a atmosfera (Ko & Shin, 2007). Este método emprega a suspensão de esferas coloidais para posicionar um substrato plano em uma posição vertical ou sob um ângulo específico. A montagem ocorre à medida que a interface líquido-ar avança sobre o substrato, sendo impulsionada pela evaporação do solvente, pela extração mecânica gradual do substrato ou pela remoção controlada do líquido através de uma bomba peristáltica. As forças capilares, mediadas pelo menisco do solvente, promovem a atração das esferas para a interface entre o substrato e o solvente, resultando inicialmente na formação de uma única camada. À medida que o solvente evapora, um fluxo convectivo se estabelece, direcionando as partículas em direção à camada de partículas secas. Mesmo para esferas poliméricas com diâmetros superiores a 1 μm, este método proporciona um controle meticuloso da espessura, além de garantir a alta qualidade cristalina das estruturas formadas (Fernandes, 2019).

De acordo com Li et al. (2017), é possível produzir nanoestruturas auto-organizadas em grandes áreas ou com formas personalizadas a custos reduzidos. No entanto, os defeitos cristalinos inevitáveis durante a montagem e as interações entre as partículas coloidais podem alterar significativamente as organizações formadas, especialmente quando se aplica um campo externo adicional. Apesar de os cristais coloidais não possuam uma banda fotónica completa, sua estrutura periódica mostra-se eficaz em determinados fenómenos óticos quânticos.

Ainda assim, é essa mesma variedade de formas a custos reduzidos que torna esta produção de CF mais fiável que as demais (Chen et al., 2008), como o provam uma série de estruturas fotónicas recentemente obtidas através de processos de automontagem coloidal, copolímero em bloco, litografia holográfica (Wang & Zhang, 2013) com potencial de aplicação em dispositivos eletrónicos, sensores, e díodos emissores de luz (LEDs) (Wang & Zhang, 2013).

A síntese de CF com arranjos uniformemente ordenados permanece um desafio significativo, apesar da extensa documentação sobre diversos dispositivos óticos baseados em CF estruturais. A obtenção de uma montagem uniformemente ordenada, a diminuição da fração de vazios e a presença de uma espessura adequada são características cruciais para a melhoria da resolução e sensibilidade dos dispositivos fundamentados em CF, além de possibilitar a ampliação de suas aplicações em filtros óticos sofisticados. Para que esses cristais possam ser utilizados na construção de dispositivos óticos e elétricos, é imprescindível que sejam modelados como

cristais microfotónicos com arquiteturas planas que apresentem funções ópticas. Ademais, para que se obtenham ângulos de visão amplos, é essencial a redução da dependência do ângulo de difração em relação à cor. É importante ressaltar que o controle deste fenômeno luminoso em curtos intervalos de tempo apresenta um desafio considerável, e o pseudogap constitui um obstáculo para a emissão espontânea em uma direção específica.

Por sua vez, a obtenção de cores estruturais nos têxteis é consideravelmente mais intrincada do que em áreas compactas, lisas e regulares, devido a características como a flexibilidade, textura, estrutura ou rugosidade das fibras, fios ou tecidos. Conforme observado por Yavuz et al. (2018), as limitações mencionadas explicam a escassez de estudos a respeito da automontagem de CF e de suas aplicações em têxteis flexíveis. Essas mesmas dificuldades aumentam quando falamos na aplicação destes métodos em substratos como o algodão e outros de natureza celulósica estando a maioria dos estudos principalmente focada até ao momento em tecidos de seda e poliéster (Yavuz et al., 2017). A esses outros desafios ainda se juntam necessidade de funcionalizar essas superfícies com cargas negativas associadas à presença de carboxilo e hidroxilo como acontece com as fibras de algodão, e de garantir que o revestimento de matizes esteja adequado aos CF para a correta obtenção de cores estruturais neste tipo de têxteis, tecidos ou fios.

2.3.1. Tipos de estruturas de cristais fotónicos

As esferas coloidais de CF (PCB, do inglês *photonic crystal beads*) podem ser organizadas em diversas estruturas, como closed-packed, non-closed-packed ou esferas de opala invertida.

Os *close-packed* CF são predominantemente compostos por aglomerados de cristais coloidais esféricos, frequentemente formados por meio da cristalização induzida pela evaporação de micropartículas coloidais, conforme descrito por Zhao et al. (2006) e Rastogi et al. (2008). Este processo envolve uma concentração intrínseca, acompanhada pelo aumento gradual do volume dos elementos constitutivos até um valor elevado (74%), o que gera forças capilares que promovem o arranjo das micropartículas coloidais. Essas micropartículas, por sua vez, são interconectadas por forças de *Van der Waals*, resultando na configuração esférica final. Por outro lado, para a criação de CF com uma estrutura coloidal cristalina não compactada, pode-se utilizar modelos de gotículas de água ou óleo que contenham micropartículas coloidais (Hu et al., 2009; Ge et al., 2009). Nessas situações, micropartículas coloidais eletricamente carregadas são

encapsuladas em gotículas de água pura, maximizando a repulsão interpartículas e permitindo a formação de uma estrutura *non-closepacked*, como a face cúbica centrada ou de corpo cúbico centrado. Os modelos de gotículas, portanto, adquirem propriedades de banda fotónica proibida em decorrência do arranjo periódico das micropartículas. Apesar da estabilidade a longo prazo da matriz coloidal, a introdução de impurezas iônicas pode resultar em desordenação dessa matriz (Chen et al., 2008).

Segundo Chen et al. (2008), os CF de opala inversa, denominados IOPCs (*inverse opal photonic crystals*), podem ser produzidos por meio de processos de replicação de molde ou comontagem. Durante o processo de replicação, os espaços existentes entre os moldes são preenchidos com uma variedade de materiais, incluindo soluções pré-poliméricas de hidrogel, precursores de óxido metálico e micropartículas ultrafinas. Em geral, na produção de esferas de opala inversa, os moldes devem ser completamente integrados aos materiais rígidos, exceto nos casos em que se empregam materiais de hidrogel de consistência macia (Zhao et al., 2017). Esta última condição possibilita a separação das esferas híbridas do hidrogel, mesmo quando estas estão completamente imersas, resultando, após a gravação das micropartículas, em esferas de hidrogel de opala inversa com uma geometria esférica ideal.

Embora os primeiros registos incluam metais, semicondutores, polímeros e compósitos com estrutura de opala inversa (Chen et al., 2008), a maior parte dos IOPCs documentados apresenta estruturas de células abertas, as quais possuem aplicações limitadas devido às suas baixas propriedades mecânicas. Em contraposição, as estruturas de células fechadas, que isolam e separam todas as cavidades por uma fase sólida contínua, proporcionam uma maior resistência mecânica. Tal característica torna os IOPCs de células fechadas potencialmente valiosos em áreas como absorção de energia, isolamento térmico e na indústria aeroespacial. Portanto, é preferível desenvolver IOPCs de células fechadas, com o intuito de aprimorar suas propriedades mecânicas e expandir sua aplicabilidade, cientes de que sua fabricação convencional ainda enfrenta desafios significativos.

Os IOPCs são produzidos usando esferas coloidais de estrutura *close-packed* (como esferas de SiO_2 ou PS) mas, o método convencional resulta em estruturas de células abertas, pois os precursores não conseguem penetrar nas esferas moldadas por *closed-packed*. Logo, é imprescindível desenvolver um método simples para a preparação de IOPCs *close-packed*. A automontagem, embora seja uma técnica amplamente empregada na síntese de CF devido ao seu baixo custo, eficiência temporal e

simplicidade operacional, apresenta a desvantagem significativa de resultar na formação inevitável de fissuras associadas a tensões de tração durante o processo, o que pode comprometer seu resultado (Shi, X. D. et al., 2016). Durante o processo de evaporação do solvente, a linha de contato trifásica (ar-solvente-substrato) inicia um processo de retraimento, o que leva à agregação das esferas de látex por meio de interações fracas. O encolhimento subsequente das esferas de látex durante a secagem intensifica a adesão ao substrato, resultando no aumento das tensões. No entanto, existem outras abordagens que possibilitam a obtenção de CF isentos de fissuras (Shi, X. D. et al., 2016).

2.3.2. Tipos de cristais fotónicos aplicados em têxteis

Os CF mais utilizados em estruturas têxteis para a obtenção de cor estrutural, segundo o artigo de Liu et al. (2023), são os de PS, de PMMA, de P(St-MMA-AA) e de SiO_2. As partículas esféricas de PS podem ser preparadas através da utilização de St, de persulfato de potássio e água destilada (dH_2O), sob atmosfera de azoto (N_2) (Schiavetto et al., 2009). As nanoesferas de PMMA são tipicamente sintetizadas utilizando St, acetato de vinilo (VAc), MMA, acetonitrilo (AN), ácido metacrílico (MAA), DVB, dH_2O, tolueno e hidroquinona (Gu et al., 2007). Segundo Fernandes (2019) as micropartículas de P(St-MMA-AA) foram sintetizadas utilizando St, MMA, ácido acrílico (AA), dodecilsulfato de sódio, bicarbonato de amónio, dH_2O e persulfato de sódio , sob atmosfera de N_2. As microesferas de SiO_2 sintetizadas usando um método Stöber conforme descrito por Topçu et al. (2018) são sintetizadas utilizando o ortossilicato de tetraetileno (TEOS), amoníaco a 25% ($NH_3 \cdot H_2O$) e etanol (EtOH).

Tendo em conta estes quatro tipos de cristais referidos e os reagentes utilizados para as suas sínteses, os CF de SiO_2 é a opção mais sustentável e ambientalmente responsável para a obtenção de cor estrutural em estruturas têxteis visto que não utiliza monómeros derivados do petróleo como o St, MMA ou DVB, que são tóxicos e potencialmente cancerígenos. Também utiliza precursores menos tóxicos, como o TEOS e o EtOH, que apresentam biodegradabilidade favorável e menor impacto ambiental e apresenta menor risco de poluição atmosférica e aquática em comparação com os métodos que utilizam solventes orgânicos perigosos (como tolueno e hidroquinona) ou oxidantes fortes.

3. Materiais e Métodos Experimentais

3.1. Materiais

O TEOS a 98% (Merck KGaA, Alemanha), $NH_3.H_2O$ a 25% (Merck KGaA, Alemanha) e EtOH ≥ 96% (Chem-Lab NV, Bélgica) foram empregues sem qualquer purificação adicional.

O corante Novacron Black NS (Huntsman Performance, Leça da Palmeira, Portugal) foi utilizado para o tingimento de algodão (CO). Para auxiliar no processo de tingimento, foram utilizados NaCl, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e uma diluição de hidróxido de sódio (NaOH) a 40% (v/v). Para o processo de ensaboamento do CO, foi aplicado um detergente não iónico, denominado Diadavin UN (Tanatex Chemicals, Santo Tirso, Portugal).

No que se refere ao tingimento de poliéster (PET), foi utilizado o corante Coralene Black MD (IMPOCOLOR, Grijó, Portugal), juntamente com os auxiliares Levegal RL e Albegal SW. Além disso, foi utilizado NaOH e hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$) em tratamentos pós-tingimento, enquanto o auxiliar Levegal RL foi aplicado na subsequente lavagem do PET.

Foram utilizados tecidos 100% CO com estrutura de tafetá, densidade de 33 fibra/cm a teia e 30 fibra/cm a trama, massa por unidade de área de 137 g/m^2 e espessura de 0,27 mm. Também utilizaram-se tecidos de 100% PET com estrutura de tafetá, densidade de 32 fibra/cm a teia e 26 fibra/cm a trama, massa por unidade de área de 100 g/m^2 e espessura de 0,26 mm para a deposição das micropartículas de SiO_2.

Na formulação do adesivo de poli(metacrilato de metila-co-butil acrilato) [P(MMA-BA)], foram utilizados dH_2O, dodecil sulfato de sódio (SDS, Merck), N_2, MMA (99%, Acros Organics), acrilato de butilo (BA, Sigma-Aldrich) e potássio perodisulfato ($K_2S_2O_8$, Riedel-de Haën).

Para os testes de controle de qualidade, especificamente no que se refere à solidez à lavagem, foi utilizado o detergente ECE.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação das microesferas de Si02

As microesferas de SiO_2 foram sintetizadas usando um método Stöber modificado (Stöber et al., 1968). Inicialmente, a solução foi preparada num frasco e contém $NH_3.H_2O$ e EtOH. Logo de seguida a solução foi homogeneizada por 5 min a 300 rpm. Posteriormente adicionou-se o TEOS e a reação foi mantida à temperatura ambiente durante 1 h em agitação a 300 rpm. As partículas de SiO_2 foram coletadas por centrifugação (4000 rpm por 10 min) e lavadas com EtOH, para eliminar TEOS e o NH_3 que não reagiram, este processo foi repetido três vezes. As partículas isoladas de SiO_2 foram redispersas em EtOH, filtradas e secas na estufa a 40°C para permitir a obtenção dos CF de SiO_2.

3.2.2. Tingimento de algodão e poliéster

As amostras de CO, pesando 5 g, foi submetido a um processo de tingimento por esgotamento utilizando o corante reativo Novacron Black NS na concentração de 3% s. p. f. (0,15 g). Foi adicionado ao banho 100 g/L de NaCl (10 g), 5 g/L de Na_2CO_3 (0,5 g), e 0,4 mL de uma solução de NaOH a 40% v/v. O tingimento foi realizado na razão de banho de 1:20, a 60°C, durante um período de 90 minutos (Figura 5), utilizando o equipamento Ibelus. Ao término do processo, as amostras foram retiradas e lavadas com o detergente Diadavin UN em água quente, seguido de uma lavagem em água corrente fria.

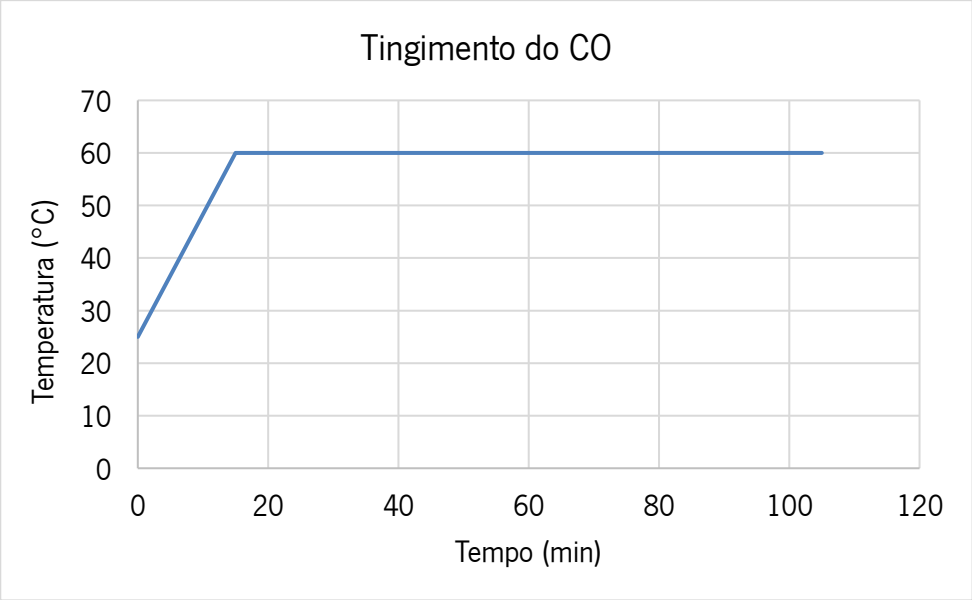


Figura 5 - Gráfico do processo de tingimento do CO.

As amostras de PET, com 5 g, foram tingidas através de um processo de tingimento por esgotamento. Neste processo utilizou-se o corante disperso Coralene Black MD na concentração de 3% s. p. f. (0,15 g), uma razão de banho de 1:30. Ao banho adicionou-se 1 g/L de Levegal RL (0,15 mL) e 1 g/L de Albegal SW (0,15 mL) e o pH foi ajustado entre 4 e 5. O tingimento fez-se a uma temperatura de 130°C, durante 90 minutos (Figura 6), também utilizando o equipamento Ibelus. No final do processo, as amostras foram removidas e submetidas a uma lavagem com 2 g de NaOH e 2 g de $Na_2S_2O_4$, seguida de uma lavagem com 0,25 g de Levegal RL, finalizando com uma lavagem em água corrente fria.

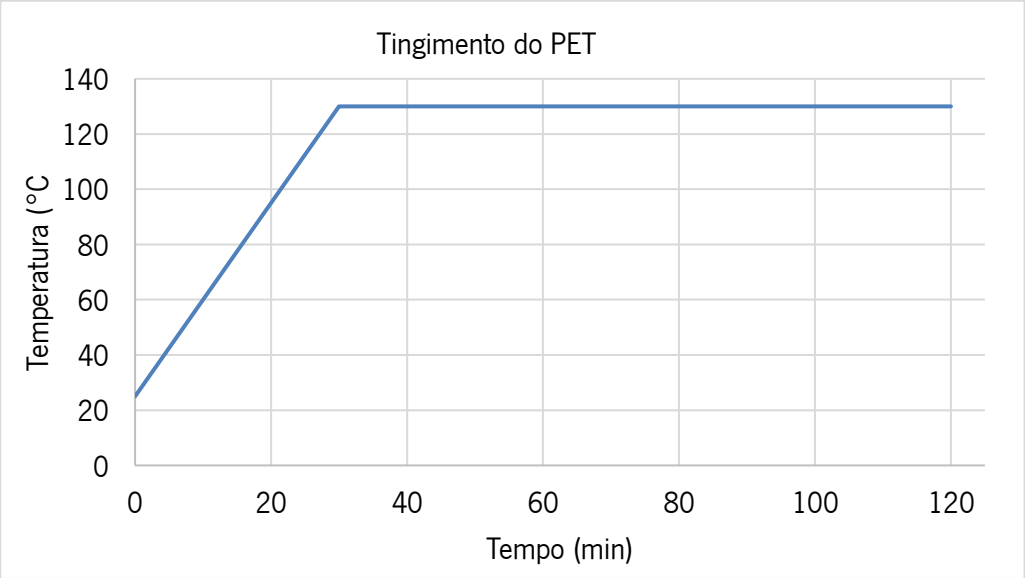


Figura 6 - Gráfico do processo de tingimento do PET.

3.2.3. Métodos de deposição das microesferas de SiO2

a. Deposição vertical

Amostras de CO e de PET (dimensões de 1x6 cm) foram colocadas em tubos de ensaio, às quais foi adicionada a solução da mistura reacional na concentração de 2% (m/v), de modo a cobrir completamente os tecidos até o topo. Os tubos de ensaio foram então colocados em uma estufa a 40 °C, promovendo a evaporação do etanol para obter a coloração estrutural em tecidos de CO e PET.

b. Deposição gravitacional

Amostras de CO e PET (dimensões de 3x3 cm) foram colocadas em placas de Petri, às quais foi adicionada a solução da mistura reacional na concentração de 5% (m/v), de modo a preencher completamente as placas até o topo. Além disso, foram realizados ensaios utilizando soluções com concentrações de 2% (m/v) e 3% (m/v). As placas de Petri estiveram na estufa a 40 °C, promovendo a volatilização da H_2O e do EtOH e, consequentemente, obtendo a coloração estrutural em tecidos de CO e PET. Ensaios adicionais foram realizados e colocados em uma estufa a 60°C e a temperatura ambiente.

c. Dip-drawing

As amostras de PET e de CO (3x3 cm) foi submersa nas soluções das misturas reacionais (2% m/v), retiradas e dispostas nas placas de petri e secas a 40°C na estufa. Foram efectuadas duas misturas reacionais tando como dispersantes a H_2O e o EtOH.

d. Spray

Amostras de CO e de PET (dimensões de 3x3 cm) foram colocadas sobre folhas de papel de alumínio, às quais foi aplicada a solução da mistura reacional na concentração de 5% (m/v) e que tinha como dispersante o EtOH. A aplicação foi realizada utilizando um *Spray* (A470 Airbrush, Aztek) equipado com uma ponta de uso geral (cinza, 40 nm), sob uma pressão de ar comprimido de 2 bar, a uma distância de 15 cm e com um total de 15 passagens. Além disso, foram realizados ensaios com 5 e 10 passagens.

3.2.4. Preparação do adesivo

As partículas de P(MMA-BA) foram sintetizadas por meio de polimerização em emulsão. Num frasco de duas bocas com capacidade de 250 mL equipado com agitador mecânico em banho-maria, foram adicionados 100 mL de H_2O e 0,6 g de SDS como surfactante. A mistura foi sujeita a agitação (200 rpm) durante 20 minutos sob atmosfera inerte de N_2 para remoção de oxigénio dissolvido.

Após esse período, foram acrescentados 5 g de MMA (4,65 mL), 5 g de BA (4,5 mL) e 0,1 g de $K_2S_2O_8$ como iniciador de polimerização. A reação foi efetuada a 85°C durante 5 horas, resultando

na formação de uma emulsão contendo partículas de tamanho nanométrico, com potencial aplicação em diferentes áreas, como revestimentos ou adesivos.

a. Aplicação do adesivo

A amostra foi imersa na solução preparada no ponto anterior por um período de 1 minuto e processada utilizando o Foulard Padder BHP da Roaches (Figura 7), sob uma pressão dos rolos de 2 bar e uma velocidade de 4 m/min, a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, sendo secas em estufa a 80°C durante 1 hora. Em determinados casos, foi realizada uma cura por radiação ultravioleta (UV), durante a qual a amostra foi irradiada na câmara de luz por um iluminante padrão de radiação ultravioleta (UV), a uma distância de 15 cm, por um período de 20 minutos. Adicionalmente, foram realizados ensaios utilizando 2, 3, 5 e 10 passagens no foulard; entre as passagens, as amostras foram secas na estufa a 60°C durante 15 minutos. Na passagem final, foi realizada a cura térmica e a cura por UV, conforme descrito anteriormente.



Figura 7 - Foulard Padder BHP, Roches, usado para aplicação do adesivo P(MMA-BA).

3.2.5. Caraterização das microesferas de SiO2

a. Dispersão dinâmica de luz

Os CF foram caracterizados em relação ao tamanho por meio de DLS. O tamanho dos fotónicos foi avaliado por DLS usando um espectrómetro Zetasizer Nano-ZS (Malvern, WorcesteraZetasizerr) a partir de diluições em dH_2O de 1% (m/v). Os dados foram adquiridos com recurso a medições em triplicado e com um ângulo de retroespalhamento de 173° a uma temperatura de 25°C.

O DLS é uma técnica não invasiva que se baseia no movimento browniano das partículas e na dispersão da luz resultante desse movimento (Joshi & Bhattacharyya, 2008). Quando as partículas são irradiadas por um laser, ocorrem flutuações na intensidade da luz espalhada, as quais estão diretamente relacionadas ao tamanho das partículas (Bhattacharjee, 2016). O diâmetro hidrodinâmico, que considera tanto a partícula quanto sua esfera de solvatação, é calculado a partir do coeficiente de difusão, o que também possibilita a determinação do índice de polidispersão. Este índice serve para avaliar a uniformidade do tamanho das partículas, apresentando um valor mais elevado em sistemas que exibem maior heterogeneidade (Gaumet et al., 2008).

b. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A caracterização física de micropartículas de sílica foi realizada através de SEM. As micrografias obtidas foram capturadas utilizando o equipamento FlexSEM 1000 II da marca Hitachi. As amostras dos CF de SiO_2 foram diluídas em dH_2O a 1% (m/v) e colocadas em cuvetes de alumínio previamente revestidas com uma fina camada de ouro, garantindo assim a obtenção de imagens de SEM de alta qualidade, utilizando o software FlexSem 100 e uma voltagem de 10 kV.

Para a análise das imagens obtidas, recorremos ao software de processamento de imagem ImageJ, com o objetivo de determinar o diâmetro das esferas foram efetuadas 300 medições, foi calculada a média para determinar a dimensão das esferas e o desvio padrão.

3.2.6. Testes de controlo de qualidade

a. Solidez à lavagem doméstica e indústria

Para avaliar a solidez dos CF sob condições de lavagem doméstica e industrial, foi utilizado um procedimento que permite a análise da solidez dos corantes têxteis de qualquer natureza e em diversas etapas de transformação. Neste teste, um provete foi colocado sob condições controladas de temperatura, alcalinidade e ação abrasiva, o provete foi submetido a um processo de lavagem. A norma NP EN ISO 105-C06 foi aplicada utilizando um equipamento Washtec-P. Em um copo apropriado para o aparelho, foram inseridos o provete, seguido da adição de uma solução de detergente ECE a uma concentração de 4 g/L (150 mL), além de 10 esferas de aço para a ação abrasiva, a uma temperatura de 40°C durante um período de 30 minutos. Não foram realizados ajustes de pH nem foi adicionado perborato de sódio nos ensaios conduzidos, conforme descrito no ensaio A1S da norma mencionada. As alterações de coloração do provete foram analisadas com o do espectrofotómetro de refletância difusa.

b. Espetrofotometria

O procedimento para a determinação a refletância das amostras é o espectrofotómetro UV-Vis, que se baseia em medições diretas da amostra. A análise da espetroscopia UV-Visível foi realizada utilizando um espectrofotómetro UV-Visível UV-2600, Shimadzu, Japão. O espectro UV é um gráfico do comprimento de onda da luz absorvida versus a intensidade de absorção e é convenientemente registado através do traçado da refletância em relação ao comprimento de onda (nm). As medições foram feitas na gama entre 200 nm a 800 nm e foi determinado o comprimento de onda de refletância máxima (λmax).

A alteração de cor das amostras foi avaliada utilizando um espetrofotómetro de refletância difusa Datacolor SF 600 Plus CT, com recurso ao iluminante padrão de luz D65 e ao sistema CIELAB, desenvolvido pela CIE (1976). Neste sistema, as coordenadas CIELAB incluem: L* (luminosidade), a* (posição na escala verde-vermelho), b* (posição na escala azul-amarelo) e C* (croma ou saturação).

Na análise dos resultados, verificou-se que um valor negativo de ΔL* indica que a amostra de ensaio apresenta menor luminosidade, ou seja, está mais escura que a amostra padrão. Da mesma

forma, um valor negativo de ΔC^* indica uma menor saturação cromática na amostra de ensaio em comparação com a amostra padrão.

Para cada amostra, realizaram-se medições em quatro posições distintas. As amostras não lavadas foram utilizadas como padrão, enquanto as amostras lavadas serviram como partida para a análise. Posteriormente, foram calculados os respetivos valores de ΔE, permitindo avaliar as alterações de cor.

3.2.7. Fotografias

Imagens digitais dos tecidos revestidos com os CF foram capturadas utilizando uma câmara digital OPPO A96. As fotografias foram obtidas com o auxílio de uma câmara de luz, equipada com uma fonte de iluminação D65. Ressalta-se que nenhuma edição digital, correção de cor, brilho ou contraste foi aplicada às imagens. As imagens apresentadas neste estudo representam recortes de áreas selecionadas das imagens originais.

4. Apresentação e discussão dos resultados

Para a realização do procedimento experimental foi selecionada duas fibras (CO e PET), esta seleção foi efetuada tendo por base que o CO é a fibra natural mais utilizada na ITV e o PET é a fibra sintética mais utilizada. Visto que estas duas fibras já são muito utilizadas na indústria atualmente isto irá facilitar a adaptação do método de coloração estudado ao sector industrial.

Por sua vez, a obtenção de cores estruturais nos têxteis é consideravelmente difícil devido a características como a flexibilidade, textura, estrutura ou rugosidade das fibras, fios ou tecidos por isso foi selecionada a estrutura de tafetá visto que dentro das opções de estruturas de tecidos/malhas ou não tecidos é a estrutura mais regular, lisa, uniforme e compactas. Isto irá facilitar a uniformidade da deposição dos CF mas para além destes desafios se junta a necessidade de funcionalizar essas superfícies associadas à presença de carboxilo e hidroxilo como acontece com as fibras de CO para garantir que o substrato esteja adequado aos CF para a correta obtenção de cores estruturais neste tipo de têxteis.

Numa primeira abordagem para a preparação das microesferas, seguiu-se o procedimento descrito no artigo *Non-iridescent structural colors from uniform-sized* SiO_2 colloids (Topçu et al., 2018) para tentar a sua reprodução. Contudo, enfrentaram-se dificuldades em reproduzir as cinco sínteses descritas, uma vez que não se obteve a cor estrutural mencionada. Assim, realizou-se a síntese 3 descrita na Tabela 2, na qual a temperatura foi controlada a 60°C e a duração da reação foi aumentada para 6 horas. Estas alterações resultaram numa mudança na cor dos CF, passando de verde (síntese 2) para vermelho (síntese 3).

Tabela 2 - Condições de síntese testadas e cores obtidas após aplicação.

Síntese	Condições de Síntese							Cor
	TEOS (mL)	$NH_3.H_2O$ a 25% (mL)	EtOH (mL)	d.H_2O (mL)	Tempo (h)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	
1	2	4	40	—	1	Sem controlo	Temperatura ambiente	Verde
2	1	2	20	—	6	Sem controlo	Temperatura ambiente	Verde
3	1	2	20	—	6	Sem controlo	60	Vermelho
4	1	2	40	—	6	500	Temperatura ambiente	—
5	1	2	40	—	6	750	Temperatura ambiente	—
6	1	2	40	—	6	300	Temperatura ambiente	—
7	4	2	40	—	6	300	Temperatura ambiente	Azul
8	1	2	40	—	6	200	Temperatura ambiente	—
9	4	2	40	—	6	200	Temperatura ambiente	Azul

10	4	2	40	—	2	200	Temperatura ambiente	Azul
11	4	2	40	—	2	300	Temperatura ambiente	Azul
12	4	2	40	—	2	500	Temperatura ambiente	Azul
13	4	2	40	—	1	200	Temperatura ambiente	Azul
14	4	2	40	—	1	300	Temperatura ambiente	—
15	6	2	40	—	1	300	Temperatura ambiente	—
16	6	2	40	—	2	300	Temperatura ambiente	Azul
17	4	2	20	—	2	300	Temperatura ambiente	—
18	4	2	20	—	1	300	Temperatura ambiente	—
19	4	2	30	—	1	300	Temperatura ambiente	Azul
20	4	2	10	—	1	300	Temperatura ambiente	—
21	4	2	50	—	1	300	Temperatura ambiente	—

22	4	2	20	—	1	300	Temperatura ambiente	—
23	4	2	15	—	1	300	Temperatura ambiente	—
24	4	2	25	—	1	300	Temperatura ambiente	—
25	4	2	45	—	1	300	Temperatura ambiente	Azul
26	3	3	40	—	1	300	Temperatura ambiente	—
27	1	4	40	—	1	300	Temperatura ambiente	Verde
28	1	2	20	—	1	300	Temperatura ambiente	—
29	2	4	40	—	1	300	Temperatura ambiente	—
30	1	4	40	—	1	300	Temperatura ambiente	—
31	1	4	40	—	1	300	Temperatura ambiente	Vermelho
32	1	4	10	—	1	300	Temperatura ambiente	—
33	1	4	20	—	1	300	Temperatura ambiente	Verde

34	1	4	30	—	1	300	Temperatura ambiente	Verde
35	1	4	50	—	1	300	Temperatura ambiente	Azul
36	7	3.5	120	8	24	350	Temperatura ambiente	Vermelho
37	3.5	7	120	8	24	350	Temperatura ambiente	—
38	7	7	120	8	24	350	Temperatura ambiente	—
39	4	2	40	—	1	300	Temperatura ambiente	Azul
40	2	4	40	—	1	300	Temperatura ambiente	—
41	1	4	40	—	1	300	Temperatura ambiente	Vermelho
42	3	4	10	—	1	350	30	—
43	3	4	20	—	1	350	30	—
44	3	4	30	—	1	350	30	—
45	3	4	40	—	1	350	30	Verde
46	3	4	50	—	1	350	30	Azul

Posteriormente, manteve-se o tempo de reação de 6 horas e implementou-se o controlo da agitação nas sínteses 4, 5 e 6, utilizando velocidades de 500 rpm, 750 rpm e 300 rpm,

respetivamente. De acordo com a Tabela 2, esperava-se obter uma coloração violeta, mas nenhuma destas sínteses resultou em coloração visível.

Nas sínteses 7 e 8, aumentou-se a quantidade de TEOS e reduziu-se a agitação. O aumento da quantidade de TEOS deveria promover o crescimento dos cristais, e de facto, na síntese 7 obteve-se coloração azul.

Nas sínteses 9 a 13, manteve-se a proporção entre TEOS, $NH_3.H_2O$ e EtOH, variando-se a duração da reação (6 h, 2 h e 1 h) e a agitação (500 rpm, 300 rpm e 200 rpm). O resultado de coloração permaneceu constante, indicando que a temperatura e a agitação não são fatores essenciais nesta reação. O fator determinante foi identificado como a proporção entre os reagentes. Contudo, na síntese 14, apenas a redução do tempo de reação em relação à síntese 11 foi suficiente para que não se obtivesse coloração.

Para explorar a obtenção de outras cores além do azul, nas sínteses 15 e 16 aumentou-se o TEOS, e nas sínteses 17 e 18 diminuiu-se o EtOH. Embora se esperasse obter colorações vermelha ou alaranjada nas sínteses 15 e 16, apenas a síntese 16 apresentou coloração azul. As sínteses 17 e 18, com a diminuição de EtOH, deveriam resultar em coloração verde, mas após a deposição dos cristais não se observou coloração.

Nas sínteses 19 a 25, alterou-se a relação entre TEOS, $NH_3.H_2O$ e EtOH, variando-se a quantidade de EtOH. Obteve-se coloração azul para volumes de 30 mL e 45 mL de EtOH, mas para outras quantidades não foi observada coloração. Estes resultados sugerem que a relação mais importante é entre TEOS e $NH_3.H_2O$. Assim, nas sínteses 26 a 29, modificou-se esta relação, obtendo-se coloração verde apenas na síntese 27.

Após a obtenção da coloração verde, realizaram-se duas sínteses de confirmação (30 e 31) e quatro sínteses adicionais com variação no volume de EtOH (32 a 35). As sínteses de confirmação apresentaram coloração vermelha devido ao aumento do tamanho dos cristais, possivelmente causado por flutuações na temperatura, o único parâmetro não controlado. As sínteses 32, 33, 34 e 35 resultaram em coloração, sendo que 33 e 34 apresentaram coloração verde e 35 apresentou coloração azul.

Posteriormente, nas sínteses 36 a 38, seguiu-se um método descrito no artigo *Facile Fabrication of Amorphous Photonic Structures with Non-Iridescent and Highly-Stable Structural Color on Textile Substrates* (Li et al., 2018). Contudo, apenas a síntese 36 apresentou coloração.

Mais tarde, realizou-se um scale-up das sínteses 14, 1 e 30 (sínteses 39 a 41), tendo-se obtido coloração apenas nas sínteses 39 e 41, correspondendo a azul e vermelho, respetivamente.

Por fim, realizaram-se as sínteses 42 a 46, mantendo a relação TEOS: $NH_3.H_2O$, a duração da reação (1 hora), a agitação (350 rpm) e a temperatura (30 °C), enquanto se aumentava o volume de EtOH (10, 20, 30, 40 e 50 mL). Apenas as sínteses 45 e 46 resultaram em coloração.

Estes resultados permitem concluir que o mecanismo relacionado com a proporção TEOS: $NH_3.H_2O$: EtOH permanece difícil de explicar completamente. Apesar da literatura sugerir que a diminuição do EtOH aumentaria o tamanho das micropartículas e possibilitaria a obtenção de todas as cores do espectro visível, tal não se verificou.

Das 46 sínteses realizadas e descritas na Tabela 2, a cor azul foi a mais frequentemente obtida, particularmente com 4 mL de TEOS, 2 mL de $NH_3.H_2O$ (25%) e 40 mL de EtOH. A variação no tempo, velocidade e temperatura de reação não alterou significativamente os resultados, indicando que estes parâmetros não são determinantes. As colorações verde e vermelha foram alcançadas quando a quantidade de TEOS era inferior à de $NH_3.H_2O$, independentemente do tempo, temperatura e velocidade de reação. Contudo, não foi possível identificar uma relação de proporcionalidade clara entre os reagentes que permita reproduzir consistentemente estas colorações.

Neste sistema reacional o TEOS é a fonte de sílica. É hidrolisado em meio de reação alcalino de modo que os grupos -OC2H5 sejam substituídos por OH, o que leva à formação de ácido silícico, $Si(OH)_4$. A condensação do $Si(OH)_4$ desenvolve-se na formação de nuvens de sílica (Figura 8). Quando as nuvens atingem uma massa crítica, que é considerada de 2–3 nm de diâmetro, os núcleos nascem (Carcouët et al., 2014). Os núcleos são partículas primárias insolúveis e tendem a se agregar em meio alcalino para reduzir sua área de superfície. Portanto, partículas coloidais maiores começam a formar-se como resultado de sua associação.

O método de reprodução de sínteses presentes na bibliografia consultada foi adotado devido à grande percentagem de informação obtida com mais de 10 anos, este fator dificultou a adoção de um método mais recente, mas também deu a oportunidade para inovar e adotar um procedimento mais livre e extenso. Tal contratempo poderia ter sido superados se houvesse informações mais representativas com menos de 5 anos em regime aberto que fosse possível de ter sido utilizado como linha de orientação para o procedimento experimental. Também não foi possível a utilização de nenhum software para prever as concentrações dos reagentes, as condições de reação e os resultados

obtidos com a adoção deste tipo de procedimento. A adoção de um modelo de design experimental iria agilizar e facilitar o trabalho experimental, por isso para futuro era importante implementar um modelo de designe para aumentar o número de cores obtidas e diminuir o volume de sínteses a realizar.

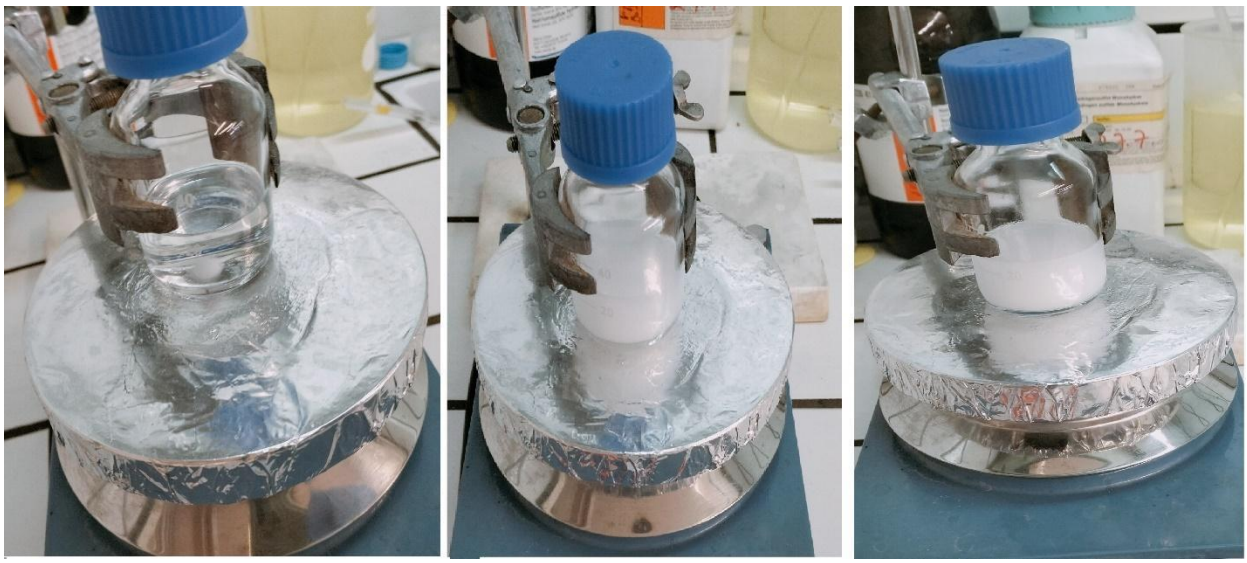


Figura 8 – Registo fotográfico do decorrer das sínteses de SiO2.

Após a obtenção do polímero, procedeu-se à deposição sobre tecidos de CO e PET. Para se obter uma cor estrutural isenta de interferências provenientes de outros fatores colorimétricos, é fundamental a utilização de um substrato preto. Este substrato tem a capacidade de absorver todos os comprimentos de onda, refletindo unicamente a cor produzida pelos cristais (Zhou et al., 2016). Assim, um tecido de CO previamente submetido a um pré-tratamento foi tingido com o corante reativo Novacron Black NS, enquanto um tecido de PET, igualmente pré-tratado, foi tingido com o corante disperso Coralene Black MD, conforme descrito nos métodos experimentais.

Numa primeira instância, utilizaram-se os quatros métodos descrito nos métodos experimentais com uma solução da mistura reacional. Após a secagem, não se observou qualquer alteração nos métodos de *dip-drawing* (Figura 9) e *spray* (Figura 10), mas nos métodos de deposição vertical (Figura 11) e deposição gravitacional (Figura 12) observou-se a criação de um filme branco, não uniforme na superfície do tecido, sem iridescência ou cor estrutural, devido às irregularidades e movimentação do substrato. Assim, selecionou-se o método de deposição gravitacional para a progressão do trabalho.

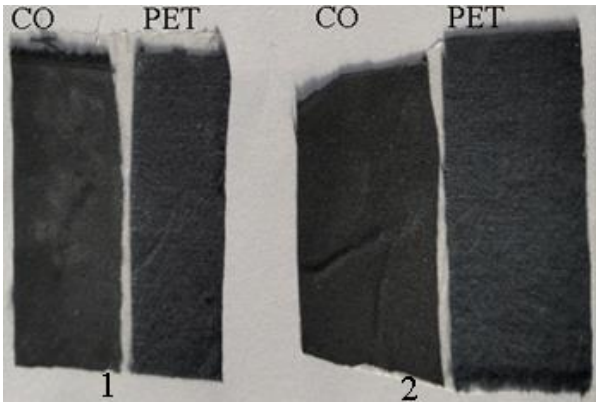


Figura 9 - Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de *dip-drawing*, utilizando como dispersante a H_2O (1) e o EtOH (2).

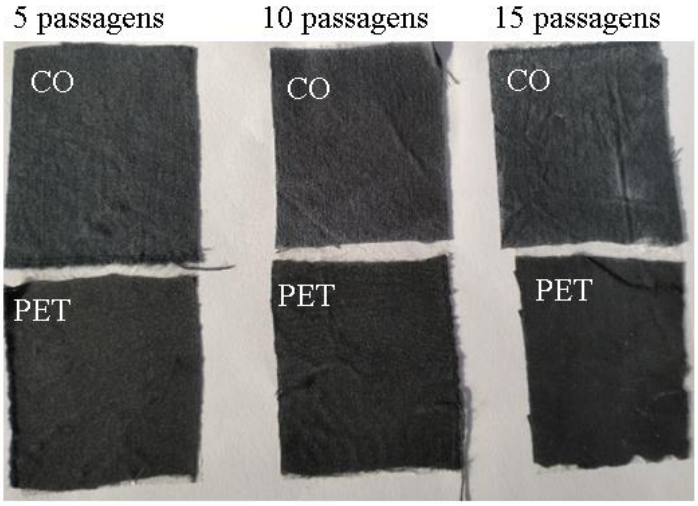


Figura 10 - Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de *spray*, utilizando o EtOH como dispersante e aplicando 5, 10 e 15 passagens.

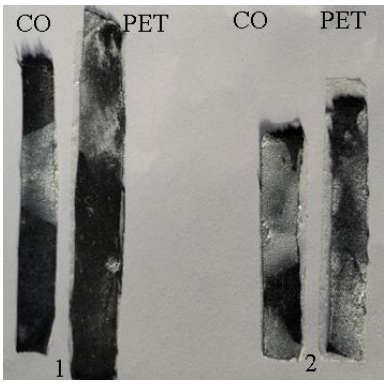


Figura 11 – Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de deposição vertical, utilizando como dispersante a H_2O (1) e o EtOH (2).

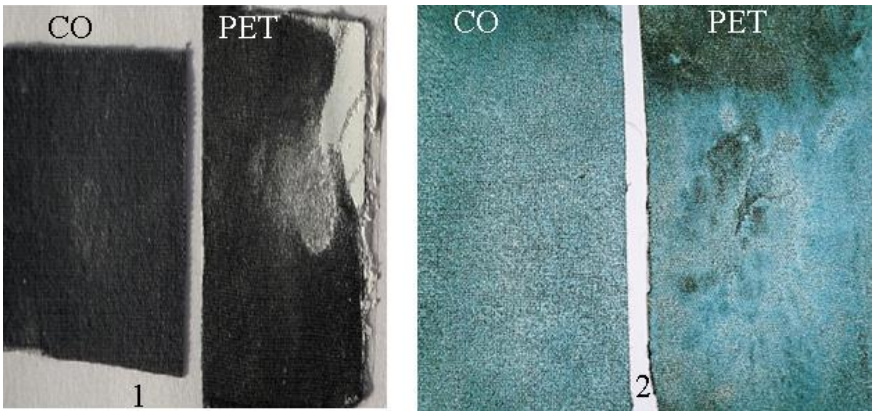


Figura 12 – Fotografias da deposição das micropartículas de SiO_2 pelo método de deposição gravitacional, utilizando como dispersante a H_2O (1) e o EtOH (2), com concentração de 5% e temperatura de secagem de 40°C.

A solução da mistura reacional foi preparada nas concentrações de 2% (m/v), 3% (m/v) e 5% (m/v) e testada novamente de acordo com o método selecionado (Figura 13). Nestes ensaios, verificou-se a formação de coloração estrutural na concentração de 5% (m/v); contudo a superfície do substrato revelou uma distribuição irregular, caracterizada pela presença de descontinuidades e fissuras. Para ultrapassar estas limitações, a deposição foi efetuada utilizando dois solventes (H_2O e EtOH) e três temperaturas de secagem (temperatura ambiente, 40 °C e 60 °C). Através destes testes demostrados na Tabela 3, determinou-se que a combinação do solvente EtOH com uma temperatura de secagem de 40 °C reduzia significativamente as irregularidades de distribuição e a formação de fissuras.

O comportamento de automontagem de PC em substratos têxteis neste estudo está de acordo com o trabalho Gao et al. (2017b) porque os PC eram mais propensos a se empilhar em toda a superfície do tecido, incluindo as lacunas do fio, quando uma suspensão coloidal foi submetida à sedimentação por gravidade, de modo que um revestimento irregular de PC foi obtido em vez de um revestimento uniforme de PC.

Em trabalhos anteriores (Gao et al. 2016b), filmes de cristal coloidal de opala de SiO_2 com cor estrutural foram obtidos, e foi descoberto que o efeito de cor estrutural foi ajustado pelo diâmetro médio dos PC, a partir de populações de microesferas uniformes devido à difração de Bragg da luz branca causada pela estrutura ordenada e o ângulo de visão. Neste trabalho, uma variedade de cores estruturais foi obtida pela automontagem de PC em tecidos têxteis e suas propriedades ópticas

determinadas.

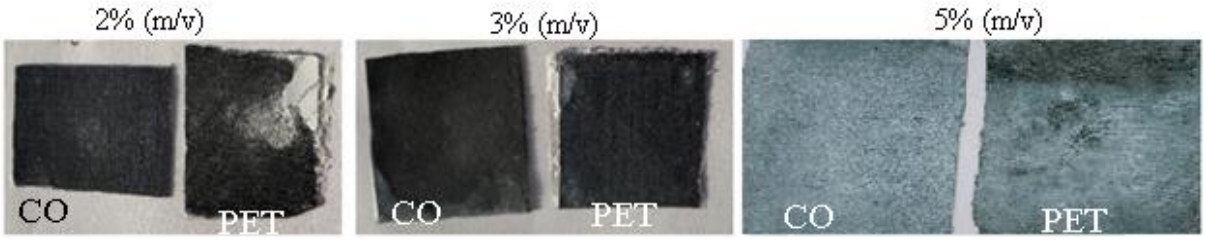


Figura 13- Fotografia das amostras com deposição de micropartículas de SiO_2 pelo método de deposição gravitacional, com solvente H_2O e concentração de 2, 3 e 5% (m/v).

Tabela 3– Testes da deposição gravitacional efetuada com H_2O e EtOH e seca à temperatura ambiente, 40°C e 60°C.

Substrato	CO		PET	
Solvente	H_2O	EtOH	H_2O	EtOH
Temperatura				
Temperatura Ambiente				
40°C				

60°C				

A caracterização do tamanho das microesferas foi realizada através da técnica de DLS, cujos resultados encontrados são apresentados na Tabela 4. De acordo com o manual do instrumento Malvern Zetasizer (Malvern instruments, 2004), um índice de polidispersidade inferior a 0,1 indica que as amostras possuem uma elevada uniformidade, com uma distribuição de tamanhos estreita. Os valores de PDI obtidos confirmam a uniformidade das partículas de sílica sintetizadas, uma vez que todas apresentavam valores inferiores a 0,1. Por essa razão, as sínteses 9, 33 e 41 foram complementadas por SEM, pois, para cada cor, apresentaram os valores de PDI mais baixos, conforme ilustrado na Figura 14 e na Tabela 5.

Com base nos dados de DLS e segundo as informações do manual supracitado, pode concluir-se que as sínteses 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 42 e 44 exibem uniformidade nas partículas, dado que cada uma apresenta apenas um pico de reflexão de luz. Contudo, a síntese 7 apresentada foi menos uniforme, pois foram registados três picos de reflexão. Além disso, as sínteses 10, 12, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24 e 25 evidenciam variações na uniformidade das partículas, uma vez que os valores de PDI nestes casos são superiores a 0,1.

Além dos valores de PDI, as mesmas sínteses contêm dois picos de reflexão de luz, reforçando a observação de que possuem menor uniformidade das partículas.

De acordo com Zhang & Liu (2017), os CF de SiO_2 apresentam uma estrutura de superfície relativamente homogénea, onde cada esfera está em contato com outras seis dentro de uma camada e podem ser organizados pelas segundas duas principais configurações de empilhamento: a estrutura FCC, identificável pela formação de um alinhamento hexagonal, e a estrutura hexagonal compactada (hcp) (Zhang et al., 2007).

Com a análise destas duas técnicas (DLS e SEM) pode-se concluir que para a cor azul, a homogeneidade do tamanho e da morfologia das microesferas de SiO_2 é muito variada, tendo por isso sido a cor mais obtida ao longo deste trabalho experimental visto que o tamanho médio das partículas

estava dentro do espectro da cor azul. O tamanho e a morfologia das microesferas de SiO_2 na cor verde é quase perfeito e uniforme fazendo hexágonos entre si, isto é uma característica destes fotocristais. Por último, o tamanho e a morfologia para o vermelho não são uniforme e estão dispersas, existem falhas de distribuição, mas mesmo assim apresentam uma estrutura de superfície relativamente homogénea, onde cada esfera está em contato com outras seis dentro de uma camada, formando hexágonos.

Tabela 4 - Caracterização dos CF de sílica.

Síntese	dDLS (nm)	DPI	Pico 1 (nm)	Pico 2 (nm)	Pico 3 (nm)	Λrefletância (nm)	Cor
1	265.4	0.091	289,4	–	–	466	Verde
2	365.3	0.027	376	–	–	474	Verde
3	361.0	0.107	406,87	–	–	788	Vermelho
4	163.2	0.039	170,23	–	–	362	–
5	161.8	0.059	169,77	–	–	360	–
6	151.7	0.094	160,2	–	–	350	–
7	296.2	0.363	241,2	2385	1590,67	497	Azul
8	156.7	0.080	165,8	–	–	355	–
9	**248.3**	**0.088**	**262**	**–**	**–**	**457**	**Azul**
10	249.5	0.171	257,63	1789,33	–	454	Azul
11	219.6	0.096	233,47	–	–	426	Azul
12	229.6	0.183	237,57	5076,33	–	448	Azul

13	254.2	0.147	272,57	–	–	428	Azul
14	244.4	0.104	260,57	–	–	454	–
15	364.1	0.146	381,3	–	–	473	–
16	357.2	0.191	374,23	3130	–	466	Azul
17	788.8	0.172	796,9	761,33	–	790	–
18	782.5	0.256	1104,37	1702,93	–	781	–
19	338.8	0.126	360,03	–	–	447	Azul
20	702.7	0.382	1563,73	232,63	–	933	–
21	248.0	0.242	290,57	918,337	–	477	–
22	695.2	0.164	816,97	1793	–	926	–
23	431.6	0.162	449,6	1728,33	–	663	–
24	503.8	0.228	500,03	4770,67	–	735	–
25	322.6	0.377	227,83	675,2	–	522	Azul
26	402.2	0.081	398,43	–	–	359	–
27	257.6	0.029	277,6	–	–	559	Verde
28	407.9	0.049	411,63	–	–	639	–
29	390.0	0.049	398,43	–	–	621	–
30	294.6	0.044	308,17	–	–	358	–
31	298.4	0.029	311,93	–	–	529	Vermelho
32	544.5	0.052	575,37	–	–	776	–

33	**368.5**	**0.026**	**383,1**	**—**	**—**	**572**	**Verde**
34	365.2	0.046	382,63	—	—	358	Verde
35	225.7	0.055	237,1	—	—	457	Azul
36	326.6	0.021	340,37	—	—	361	Vermelho
37	339.6	0.037	358,4	—	—	469	—
38	379.5	0.068	392,43	—	—	599	—
39	255.8	0.069	272,97	—	—	485	Azul
40	395.2	0.053	403,23	—	—	614	—
41	**340.8**	**0.029**	**355,33**	**—**	**—**	**571**	**Vermelho**
42	1740.3	0.462	1675	—	—	373	—
43	362.1	0.066	369,33	—	—	593	—
44	510.7	0.798	468,27	—	—	741	—
45	239.1	0.033	244,77	—	—	358	Verde
46	190.5	0.023	198,33	—	—	390	Azul

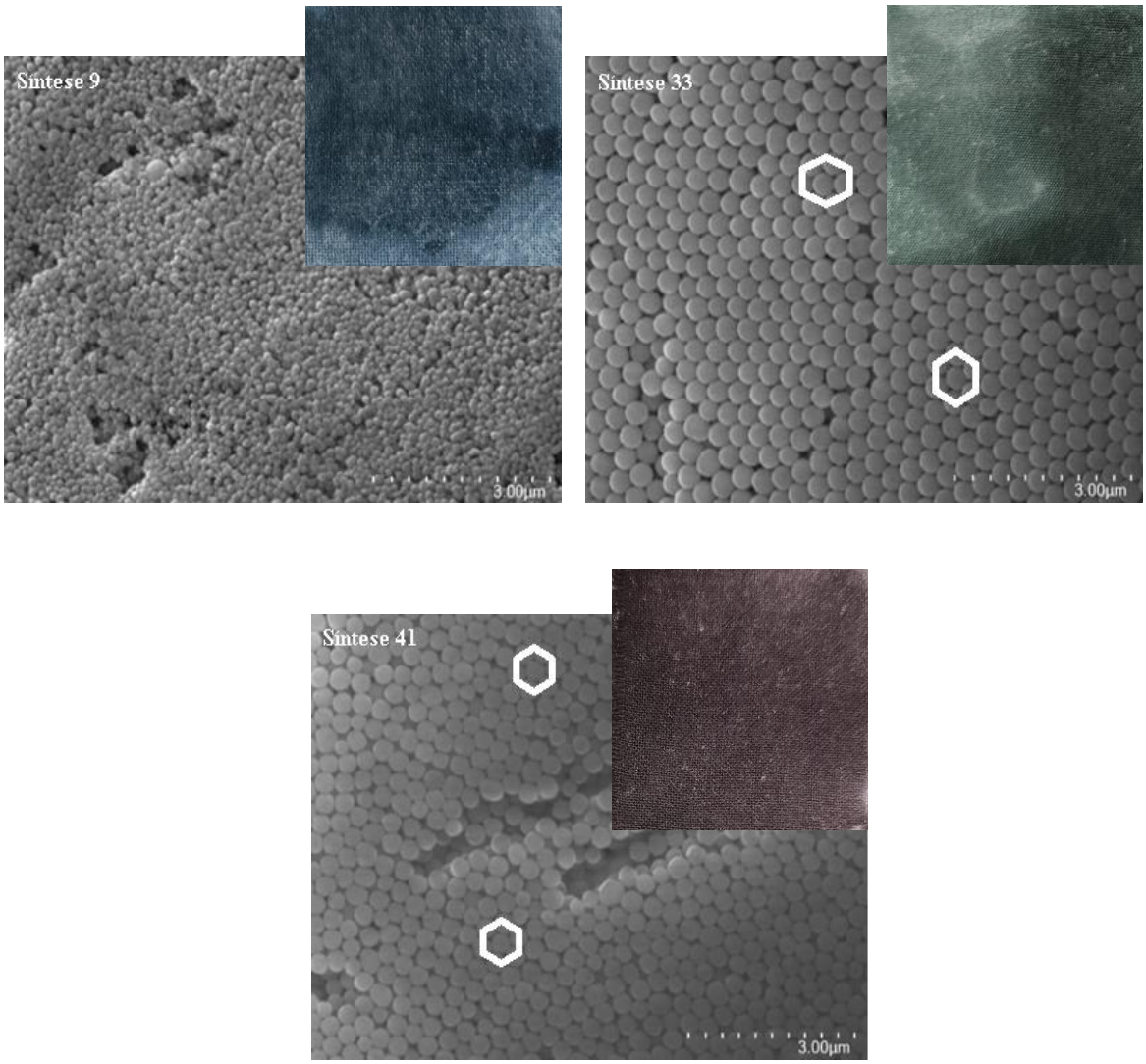


Figura 14 - Imagem de SEM da síntese 9 (azul), síntese 33 (verde) e síntese 41 (vermelho).

Tabela 5 - Caracterização do tamanho das microesferas de SiO_2 por DLS e SEM. Caracterização da cor por espectrofotómetro uv-vis (refletância).

Síntese	Cor	D_{DLS} (nm)	DPI	D_{SEM} (nm)	σ (nm)	Λrefl. (nm)
9	Azul	248,3	0,088	209,2	33,9	457
33	Verde	368,5	0,026	348,7	29,3	524
41	Vermelho	340,8	0,029	470,0	49,5	671

Após a deposição das micropartículas de SiO_2 de cor azul e com a finalidade de melhorar os testes de controlo de qualidade visto que as micropartículas não fazem nenhuma ligação química com o substrato e basta movimentar ligeiramente as amostras para algumas se libertarem procedeu-se a preparação do adesivo. Este adesivo foi aplicado em 12 amostras de acordo com o exposto na Tabela 6, sendo a amostra 1 e 2 amostras de controlo, sem aplicação de adesivo.

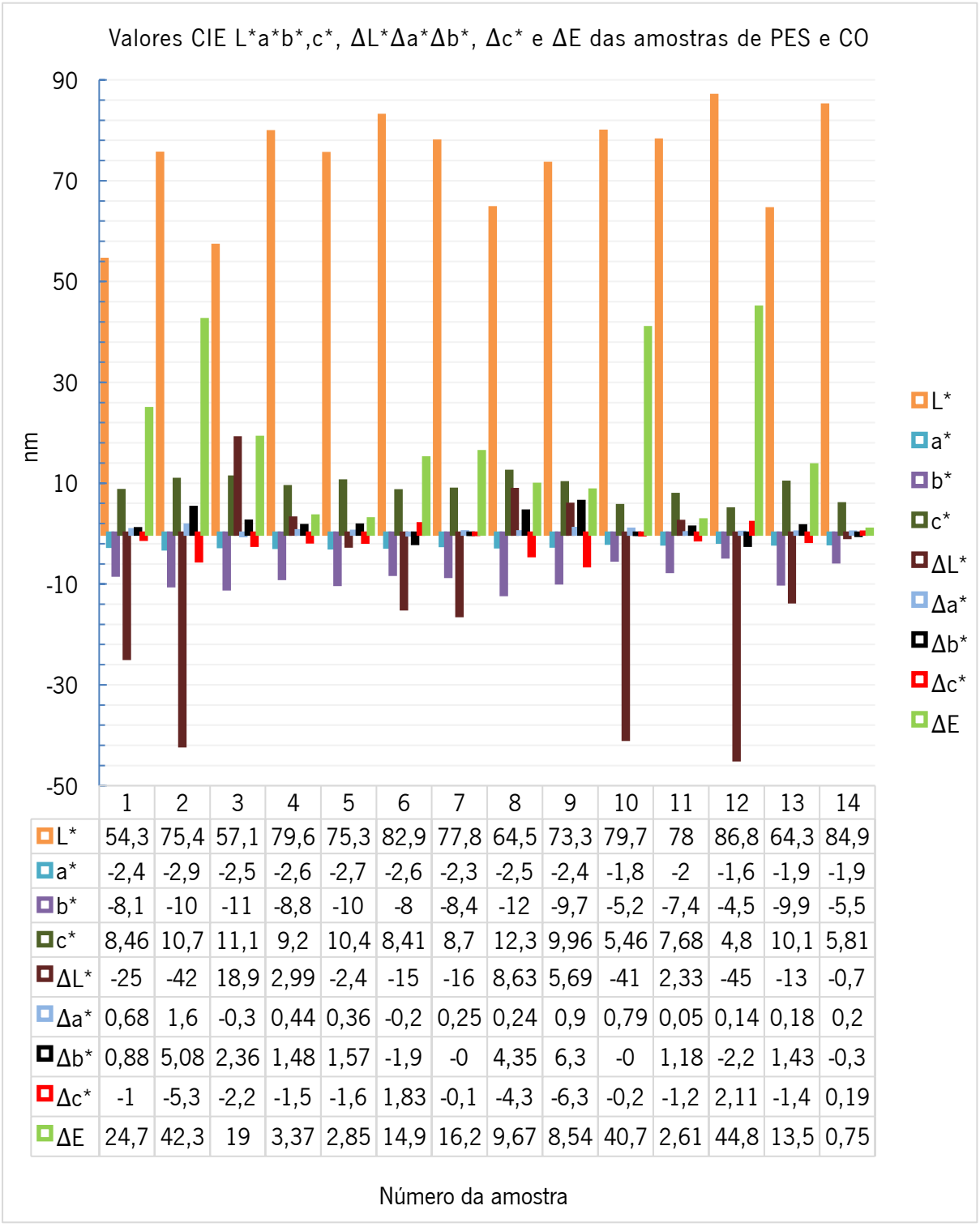
Tabela 6- Procedimento de aplicação do adesivo (X - não aplicado adesivo ou UV; D- as micropartículas de SiO_2 foram depositadas; A – foi aplicado adesivo ou UV; o número representa o número de aplicações).

Amostra	Substrato	Adesivo antes da deposição	Cura UV	Deposição	Adesivo pós-deposição
1	CO	X	X	D	×
2	PET	X	X	D	×
3	CO	A1	X	D	×
4	CO	A1	A	D	×
5	CO	X	A	D	A 1
6	PET	X	A	D	A 1
7	CO	X	A	D	A 2
8	PET	X	A	D	A 2
9	CO	X	A	D	A 3
10	PET	X	A	D	A 3
11	CO	X	A	D	A 5

12	PET	X	A	D	A 5
13	CO	X	A	D	A 10
14	PET	X	A	D	A 10

As amostras descritas na Tabela 6 foram testadas tendo por base a norma NP EN ISO 105-C06, mas sem testemunho, visto que os fotocristais em substrato branco não iria ser preceptivo nenhum manchamento. As amostras foram caracterizadas utilizando um espetrofotómetro de refletância. A partir destas análises, foram obtidos os dados apresentados na Figura 15.

Após a análise dos resultados, constatou-se que as amostras 2, 10 e 12 foram as que apresentaram maior alteração de cor, tornando-se mais escuras. Isto deve-se à perda de cristais responsáveis por conferir maior claridade, uma vez que o fundo das amostras é preto. Entre as 14 amostras testadas, destaca-se as amostras 4, 5, 11 e 14 mostraram menor alteração de cor. Especificamente, as amostras 4 e 11 tornaram-se mais claras, porém apresentaram maior opacidade. A amostra 4, que obteve um ΔE muito positivo apesar da aplicação do adesivo ter sido efetuada antes da deposição. Contudo, estima-se que este ΔE possa ser ainda melhorado caso seja acrescentada uma aplicação do adesivo após a deposição. As amostras 5 e 14 ficaram significativamente mais escuras, indicando a perda parcial de cristais, dada a presença do fundo preto. Importa referir que, apesar destas variações, apenas a última amostra (14) apresentou um ΔE inferior a 1.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
L*	54,3	75,4	57,1	79,6	75,3	82,9	77,8	64,5	73,3	79,7	78	86,8	64,3	84,9
a*	-2,4	-2,9	-2,5	-2,6	-2,7	-2,6	-2,3	-2,5	-2,4	-1,8	-2	-1,6	-1,9	-1,9
b*	-8,1	-10	-11	-8,8	-10	-8	-8,4	-12	-9,7	-5,2	-7,4	-4,5	-9,9	-5,5
c*	8,46	10,7	11,1	9,2	10,4	8,41	8,7	12,3	9,96	5,46	7,68	4,8	10,1	5,81
ΔL*	-25	-42	18,9	2,99	-2,4	-15	-16	8,63	5,69	-41	2,33	-45	-13	-0,7
Δa*	0,68	1,6	-0,3	0,44	0,36	-0,2	0,25	0,24	0,9	0,79	0,05	0,14	0,18	0,2
Δb*	0,88	5,08	2,36	1,48	1,57	-1,9	-0	4,35	6,3	-0	1,18	-2,2	1,43	-0,3
Δc*	-1	-5,3	-2,2	-1,5	-1,6	1,83	-0,1	-4,3	-6,3	-0,2	-1,2	2,11	-1,4	0,19
ΔE	24,7	42,3	19	3,37	2,85	14,9	16,2	9,67	8,54	40,7	2,61	44,8	13,5	0,75

Figura 15 – Gráfico dos valores CIE L*a*b* e c* de amostras de PET e CO antes da solidez á lavagem e valores CIE ΔL*Δa*Δb*, Δc* e ΔE das amostras PET e CO depois da solidez a lavagem em condições padrão.

5. Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo principal a exploração da coloração estrutural de substratos têxteis por meio da utilização de CF de SiO_2, sem a adição de corantes e pigmentos, proporcionando, assim, uma alternativa sustentável para a indústria têxtil. Por intermédio de métodos fundamentados no princípio de Stöber, foram realizadas a síntese e a caracterização de microesferas de SiO_2, bem como a avaliação de diferentes técnicas de deposição e funcionalização, a fim de assegurar a aderência e a durabilidade dos cristais no substrato. Este estudo também procurou aprimorar a solidez à lavagem, tendo em vista a viabilidade prática da referida tecnologia para aplicações industriais.

Os objetivos do estudo foram parcialmente alcançados. Foi possível obter coloração estrutural em substratos têxteis, destacando-se a cor azul como a mais frequentemente observada. Cores como verde e vermelho também foram obtidas, mas em condições específicas e com menos consistência. A relação entre os reagentes TEOS: $NH_3.H_2O$: EtOH foi reconhecida como um fator preponderam-te para o sucesso da síntese, sendo necessário um controle rigoroso desta proporção para garantir a formação das estruturas fotónicas desejadas. Adicionalmente, foi demonstrado que a funcionalização dos substratos com adesivos poliméricos, como o P(MMA-BA), melhorou a adesão dos cristais, contribuindo para uma maior solidez à lavagem.

As técnicas de síntese, deposição e caracterização adotadas neste trabalho foram fundamentadas em abordagens científicas amplamente reconhecidas. A utilização de métodos de deposição como sedimentação gravitacional, vertical, *spray* e *dip-drawing* permitiu explorar diferentes possibilidades para a aplicação das microesferas em substratos de CO e PET. Contudo, a escalabilidade e a reprodutibilidade destas técnicas em contexto industrial ainda precisam de maior investigação.

A caracterização dos CF por técnicas como o DLS, o SEM e análise espectrofotométrico uv-vis proporcionou uma visão detalhada da morfologia, tamanho e comportamento ótico das partículas, permitindo uma compreensão aprofundada do impacto das variáveis experimentais nos resultados obtidos.

A avaliação da solidez à lavagem revelou melhorias significativas com a utilização de adesivos poliméricos, mas ainda foi observada perda de cristais em algumas amostras, comprometendo a durabilidade da coloração. A aplicação de adesivos revelou-se uma estratégia eficaz para aprimorar a

adesão dos cristais, no entanto, a uniformidade da cobertura do substrato ainda requer otimização.

Do ponto de vista crítico, a dependência de fatores experimentais como temperatura, agitação e tempo de reação destacou a sensibilidade do processo, dificultando a sua aplicação prática em larga escala. Adicionalmente, a obtenção de uma gama mais ampla de cores e a melhoria da uniformidade das partículas representam barreiras que precisam ser superadas para tornar a coloração estrutural viável em contexto industrial.

6. Perspetivas futuras

Este trabalho abre caminhos para investigações futuras mais aprofundadas e mais demorosas, especialmente na otimização das condições de síntese dos CF de SiO_2 e a sua deposição em vários artigos têxteis de composições e estrutura variada. Para superar os desafios identificados, recomenda-se a melhoria do controlo de variáveis como as proporções entre os reagentes TEOS, $NH_3.H_2O$ e o EtOH, bem como na uniformidade das partículas sintetizadas com o controlo da temperatura e da agitação durante a reação de síntese. Também se pode desenvolver novas técnicas de deposição que sejam possíveis de aplicar a maiores quantidades de substrato e com resultados mais uniformes, como impressão por injeção ou tecnologias baseadas em automontagem assistida ou estudar adaptações as técnicas de deposição utilizadas neste trabalho. Por outro lado, era importante aumentar a durabilidade da deposição dos CF e para isto seria importante estudar e aplicar novas estratégias de funcionalização e revestimento para melhorar a resistência dos cristais às condições de uso real, incluindo a solidez à lavagem e fricção. Por último era interessante verificar a aplicabilidade dos métodos a nível industrial, através de ensaios em larga escala e desenvolvimento de protótipos seriam fundamentais para validar a viabilidade desta tecnologia em ambiente produtivo.

Em síntese, este trabalho representa um avanço significativo na compreensão e aplicação de coloração estrutural em substratos têxteis, destacando o seu potencial como uma solução ecológica para a indústria têxtil. Contudo, são necessários esforços contínuos para superar as limitações identificadas, de forma a viabilizar a implementação desta tecnologia em larga escala, reduzindo o impacto ambiental e promovendo uma indústria mais sustentável.

7. Bibliografia

Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (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), 229–238. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005

Araujo, M. de, & Castro, E. M. de M. e (Ernesto M. de M. e). (1986). Manual de engenharia textil. Fundação Calouste Gulbenkian.

Bastian, Elza Yuriko Onishi. (2009). Guia técnico ambiental da indústria têxtil—Série P + L. https://repositorio.cetesb.sp.gov.br/items/3a073f85-cabd-41bc-96fd-7a4c5ce4a4a6

Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential – What they are and what they are not? Journal of Controlled Release, 235, 337–351. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017

Bonifacio, L. D., Puzzo, D. P., Breslav, S., Willey, B. M., McGeer, A., & Ozin, G. A. (2010). Towards the Photonic Nose: A Novel Platform for Molecule and Bacteria Identification. *Advanced Materials*, *22*(12), 1351–1354. https://doi.org/10.1002/adma.200902763

Burkinshaw, S. M. (2016). *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*. m S. M. Burkinshaw, Physico_chemical Aspects of Textile Coloration (pp. 153-241). West Yorkshire, UK: Society of Dyers and Colorists. https://www.wiley.com/en-br/Physico+chemical+Aspects+of+Textile+Coloration-p-9781118725696

Cai, Z., Li, Z., Ravaine, S., He, M., Song, Y., Yin, Y., Zheng, H., Teng, J., & Zhang, A. (2021). From colloidal particles to photonic crystals: Advances in self-assembly and their emerging applications. *Chemical Society Reviews*, *50*(10), 5898–5951. https://doi.org/10.1039/D0CS00706D

Carcouët, C. C. M. C., van de Put, M. W. P., Mezari, B., Magusin, P. C. M. M., Laven, J., Bomans, P. H. H., Friedrich, H., Esteves, A. C. C., Sommerdijk, N. A. J. M., van Benthem, R. A. T. M., & de With, G. (2014). Nucleation and Growth of Monodisperse Silica Nanoparticles. *Nano Letters*, *14*(3), 1433–1438. https://doi.org/10.1021/nl404550d

Chen, X., Wang, L., Wen, Y., Zhang, Y., Wang, J., Song, Y., Jiang, L., & Zhu, D. (2008). Fabrication of closed-cell polyimide inverse opal photonic crystals with excellent mechanical properties and thermal stability. *Journal of Materials Chemistry*, *18*(19), 2262–2267. https://doi.org/10.1039/B801565A

Clark, M. (2011). *Fundamental principles of dyeing*. Handbook of Textile and Industrial Dyeing: 77 Principles, Processes and Types of Dyes. https://shop.elsevier.com/books/handbook-of-textile-and-industrial-dyeing/clark/978-1-84569-695-5

Costa, A. C. R. da, & Rocha, É. R. P. da. (2009). *Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação*. http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1964

Decreto-Lei n.o 236/98 | DR. (1998, agosto 1). [Diário da República]. Diário da República. https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/decreto-lei/236-1998-430457

Fernandes, R. D. V. (2019). Nano coloração: Revestimento de substratos têxteis com cristais fotónicos [masterThesis]. https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/73690

Ferreira, P. T. (2021). *Racionalização de consumos e otimização de processos, na indústria têxtil (roupa*

de cama) [masterThesis]. https://ria.ua.pt/handle/10773/30725

Fu, Y., Tippets, C. A., Donev, E. U., & Lopez, R. (2016). Structural colors: From natural to artificial systems. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, *8*(5), 758–775. https://doi.org/10.1002/wnan.1396

Gao, W., Rigout, M., & Owens, H. (2017a). Optical properties of cotton and nylon fabrics coated with silica photonic crystals. *Optical Materials Express*, *7*(2), 341. https://doi.org/10.1364/OME.7.000341

Gao, W., Rigout, M., & Owens, H. (2017b). The structural coloration of textile materials using self-assembled silica nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *19*(9), 303. https://doi.org/10.1007/s11051-017-3991-7

Gaumet, M., Vargas, A., Gurny, R., & Delie, F. (2008). Nanoparticles for drug delivery: The need for precision in reporting particle size parameters. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *69*(1), 1–9. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.08.001

Ge, J., Lee, H., He, L., Kim, J., Lu, Z., Kim, H., Goebl, J., Kwon, S., & Yin, Y. (2009). Magnetochromatic Microspheres: Rotating Photonic Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(43), 15687–15694. https://doi.org/10.1021/ja903626h

Gül, Ü. (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), Artigo 5. https://doi.org/10.4314/wsa.v39i5.2

Gulzar, T., Farooq, T., Kiran, S., Ahmad, I., & Hameed, A. (2019). 1—Green chemistry in the wet processing of textiles. Em Shahid-ul-Islam & B. S. Butola (Eds.), *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* (pp. 1–20). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00001-0

Hu, J., Zhao, X.-W., Zhao, Y.-J., Li, J., Xu, W.-Y., Wen, Z.-Y., Xu, M., & Gu, Z.-Z. (2009). Photonic crystal hydrogel beads used for multiplex biomolecular detection. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(32), 5730–5736. https://doi.org/10.1039/B906652G

Joshi, M., & Bhattacharyya, A. (2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, *33*, 304–317.

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

Li, Y., Chai, L., Wang, X., Zhou, L., Fan, Q., & Shao, J. (2018). Facile Fabrication of Amorphous Photonic Structures with Non-Iridescent and Highly-Stable Structural Color on Textile Substrates. *Materials*, *11*(12), Artigo 12. https://doi.org/10.3390/ma11122500

Liu, J., Nero, M., Jansson, K., Willhammar, T., & Sipponen, M. H. (2023). Photonic crystals with rainbow colors by centrifugation-assisted assembly of colloidal lignin nanoparticles. *Nature Communications*, *14*(1), Artigo 1. https://doi.org/10.1038/s41467-023-38819-5

Malvern instruments. (2004). *Zetasizer nano series user manual*. In: Dep. Biochem. Biophys. Facil., Univ. Chambridge. http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf

Moury, N. N., & Islam, M. T. (2023). Structural Coloration in Textiles. Em Md. M. Rahman, M. Mashud, & Md. M. Rahman (Eds.), *Advanced Technology in Textiles: Fibre to Apparel* (pp. 257–278).

Springer Nature. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2142-3_9

Napierala, M., Bellamy, J., Murray, C., Hurley, R., Wenke, J., & Hsu, J. (2018). *Annual Report 2018*. https://www.jsoaonline.com/volume-26-4-winter-2017/

O'Brien, P. G., Puzzo, D. P., Chutinan, A., Bonifacio, L. D., Ozin, G. A., & Kherani, N. P. (2010). Selectively Transparent and Conducting Photonic Crystals. *Advanced Materials*, *22*(5), 611–616. https://doi.org/10.1002/adma.200902605

Parisi, M. L., Fatarella, E., Spinelli, D., Pogni, R., & Basosi, R. (2015). Environmental impact assessment of an eco-efficient production for coloured textiles. *Journal of Cleaner Production*, *108*, 514–524. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.032

Salem, V. (2010). *Tingimento Têxtil: Fibras, conceitos e tecnologias*. Editora Edgard Blucher.

Seelig, E., Tang, B., Yamilov, A., Cao, H., & Chang, R. (2003). Self-Assembled 3D Photonic Crystals from ZnO Colloidal Spheres. *Materials Chemistry and Physics*, *80*, 257–263. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00492-3

Shi, X. D., Liu, W. Y., Zhao, D., Li, X. T., Dou, R. M., Shea, K. J., & Lu, H. X. (2016). *Coordination-bond-driven fabrication of crack-free photonic crystals—Journal of Materials Chemistry C (RSC Publishing)*. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/tc/c6tc01792d

Singh, M., Haverinen, H. M., Dhagat, P., & Jabbour, G. E. (2010). Inkjet Printing—Process and Its Applications. *Advanced Materials*, *22*(6), 673–685. https://doi.org/10.1002/adma.200901141

Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, *26*(1), 62–69. https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5

Todorova, E. V., Chernev, G. E., & Djambazov, S. P. (2014). Structure and Properties of Functionalized Porous Silica Hybrid Materials. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, *04*(03), 35–43. https://doi.org/10.4236/ojinm.2014.43006

Topçu, G., Guner, T., & Demir, M. (2018). Non-iridescent structural colors from uniform-sized SiO2 colloids. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, *29*. https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.01.002

Wang, H., & Zhang, K.-Q. (2013). Photonic Crystal Structures with Tunable Structure Color as Colorimetric Sensors. *sensors*, *13*, 4192–4213. https://doi.org/10.3390/s130404192

Yavuz, G., Zille, A., Seventekin, N., & Souto, A. (2017). Structural coloration of chitosan-cationized cotton fabric using photonic crystals. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *254*, 102012. https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/10/102012

Yavuz, G., Zille, A., Seventekin, N., & Souto, A. P. (2018). Structural coloration of chitosan coated cellulose fabrics by electrostatic self-assembled poly (styrene-methyl methacrylate-acrylic acid) photonic crystals. *Carbohydrate Polymers*, *193*, 343–352. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.084

Zhang, H., Duan, R., Li, F., Tang, Q., & Li, W. (2007). Microscopy evidence of the face-centered cubic arrangement of monodisperse polystyrene nanospheres. *Materials & Design*, *28*(3), 1045–1049. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.09.024

Zhang, H., & Liu, X. (2017). Preparation and self-assembly of photonic crystals on polyester fabrics.

Iranian Polymer Journal, *26*(2), 107–114. https://doi.org/10.1007/s13726-016-0501-1

Zhao, Y., Xie, Z., Gu, H., Zhu, C., & Gu, Z. (2012). Bio-inspired variable structural color materials. *Chemical Society Reviews*, *41*(8), 3297–3317. https://doi.org/10.1039/C2CS15267C

Zhao, Y., Zhao, Y., Hu, S., Lv, J., Ying, Y., Gervinskas, G., & Si, G. (2017). Artificial Structural Color Pixels: A Review. *Materials*, *10*(8), Artigo 8. https://doi.org/10.3390/ma10080944

Zhou, L., Li, Y., Liu, G., Fan, Q., & Shao, J. (2016). Study on the correlations between the structural colors of photonic crystals and the base colors of textile fabric substrates. *Dyes and Pigments*, *133*, 435–444. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.032