

# RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS PROPOSTOS

## Cap. 1

### Questão 1

A nanociência é o estudo e conhecimento dos fenômenos que envolvem a manipulação, seja no desenho, controle e modificação dos materiais nas diferentes escalas (atômica, molecular e macromolecular), estando relacionada às diversas áreas do conhecimento (engenharia, física, química, biologia, eletrônica, computação, medicina). A nanotecnologia diz respeito à produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais nas mais diferentes áreas.

### Questão 2

A principal diferença entre os tipos de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D está na quantidade (0, 1, 2, 3) de dimensões (x, y, z) do material formado que se encontra na escala macrométrica. Assim, nanomateriais 0D possuem zero dimensões na escala macro, ou seja, todas as suas dimensões estão na escala nanométrica. Já os nanomateriais 1D possuem uma dimensão na escala macrométrica (e duas na escala nanométrica), os 2D possuem duas dimensões na escala macrométrica (e uma na escala nanométrica), enquanto os nanomateriais 3D podem ser formados pelo arranjo de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, ou estruturas porosas 3D.

### Questão 3

O método *bottom-up* consistem na produção de nanoestruturas a partir da escala atômica ou nanoescala. São estruturas construídas átomo a átomo, ou molécula por molécula, ou mesmo através de aglomerados de átomos ou moléculas. Já a abordagem *top-down* é baseada na obtenção de nanomateriais a partir do material na escala macroscópica, ou seja, a produção das nanoestruturas se dá a partir do “macro para o nano”.

Exemplos de técnicas de nanoestruturação pela abordagem *top-down*: técnicas de litografia e moagem.

Exemplos de técnicas de nanoestruturação pela abordagem *bottom-up*: técnicas de síntese e técnicas de formação de filmes finos por automontagem (*Layer-by-Layer*, *Self-Assembled monolayers*, Filmes de Langmuir).

#### Questão 4

Materiais estruturados na escala nanométrica possuem suas propriedades dependentes do tamanho e formato do material, sendo assim, a nanoestruturação influencia nas propriedades químicas, elétricas, mecânicas e ópticas do material.

#### Questão 5

- 1- Obtenção de nanofibras poliméricas através da técnica de eletrofiação.
  - 2- Obtenção de filmes finos poliméricos pela técnica de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) ou Langmuir-Schaeffer (LS).
  - 3- Obtenção de nanoestruturas poliméricas pela técnica de ablação por laser.
  - 4- Obtenção de nanopartículas poliméricas através de síntese química ou método sol-gel.
  - 5- Obtenção de filmes finos poliméricos pela técnica de monocamadas automontadas por adsorção física (filmes *Layer-by-Layer*) ou por *Self-Assembled monolayers* (SAMs).
- 

## Cap. 2

### Questão 1

Polímero é uma substância composta de macromoléculas, que são moléculas de alta massa molecular relativa, cuja estrutura compreende essencialmente na repetição múltipla de unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa. Oligômero é uma molécula de massa molecular relativa intermediária, cuja estrutura compreende essencialmente uma pequena pluralidade de unidades derivadas, de fato ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa inferior. Monômero é uma molécula que pode sofrer polimerização, contribuindo assim, com unidades constitucionais à estrutura essencial de uma macromolécula. Mero é a maior unidade constitucional contribuída por uma única molécula de monômero para a estrutura de uma macromolécula.

### Questão 2

Termoplásticos: Polímeros que sofrem uma transformação reversível ao se variar a temperatura, ou seja, quando são submetidos a um aumento de temperatura, estes ficarão amolecidos e serão capazes de serem remoldados. Elastômeros: Polímero que exhibe elasticidade semelhante à borracha, que quando submetidos a tensões trativas

possuem grande capacidade de deformação, a pelo menos 200% do seu tamanho original, e quando estas tensões são cessadas, são capazes de recuperar toda a deformação sofrida. Termofixos: é um pré-polímero (macromolécula capaz de sofrer polimerização adicional, ou seja, macromolécula em estágio intermediário de polimerização) quando em um estado sólido macio ou viscoso que muda irreversivelmente em uma rede de polímero infusível e insolúvel através do processo de cura, devido a capacidade de gerar ligações cruzadas. Ao serem submetidos a um aquecimento, eles não serão amolecidos e, portanto, não podem ser remoldados. Fibras: Material com razão de aspecto ( $L/D$ ), que é a relação entre o comprimento  $L$  e o diâmetro da fibra, superior a pelo menos 100.

### Questão 3

Não. Para uma molécula de baixa massa molar ser considerada um monômero ela precisa apresentar funcionalidade igual ou superior a 2. Funcionalidade é o número de sítios disponíveis em um monômero para ligações com outras moléculas sob as condições específicas da reação de polimerização, ou seja, número de ligações covalentes que um monômero pode formar com outros reagentes.

### Questão 4

Polímeros biodegradáveis: De acordo com recomendações da divisão de Polímeros da IUPAC publicadas em 2012, são suscetíveis à degradação por atividade biológica, reduzindo a massa molar das macromoléculas que constituem a substância. Polímeros biobaseados: A divisão de Polímeros da IUPAC definiu polímeros biobaseados como compostos derivados, total ou parcialmente, de produtos biológicos provenientes de biomassa (substâncias orgânicas produzidas por sistemas vivos que são exploráveis como materiais). É importante ressaltar que um polímero biobaseado não necessariamente é biodegradável. Bioplásticos: A European Bioplastics define bioplásticos como um polímero biobaseado e/ou que apresente características biodegradáveis.

### Questão 5

Polimerização em cadeia (poliadição)	Polimerização em etapas (policondensação)
Necessita de um iniciador para ocorrer	Ocorre sem a presença de um iniciador
Massa molar elevada é alcançada logo no início da reação	Massa molar cresce lentamente com o tempo de reação
Centro ativo é uma insaturação	Centro ativo é um grupo funcional
Todos os átomos dos monômeros estão presentes no polímero	Nem todos os átomos dos monômeros estão no polímero formado
Geralmente produz cadeia carbônica	Geralmente produz cadeia heterogênea

### Questão 6

Cadeias lineares e ramificadas: O polietileno (PE) é um exemplo de polímero que pode apresentar as variações de cadeia, a depender do tipo e condições de polimerização utilizada. Os principais tipos de polietileno utilizados são o de alta densidade

(PEAD), que é um polímero de cadeia linear, e o de baixa densidade (PEBD), que é um polímero de cadeia ramificada. Isomerismo espacial: O isomerismo espacial ou estereoisomerismo para os polímeros está, principalmente, focado na presença de isômeros cis-trans e de enantiômeros. Um exemplo é o polímero derivado do isopreno, que possui dois isômeros espaciais: o cis-1,4-poliisopreno, também chamado de borracha natural, o qual é um material mole e grudento no seu estado não vulcanizado; e o trans-1,4-poliisopreno, comumente denominado de gutta-percha, sendo um material não grudento e muito mais duro.

### Questão 7

Quanto maior a quantidade de ligações cruzadas em um polímero, maior será o seu ponto de amolecimento ou fusão, chegando a tornar o material infusível.

### Questão 8

Ver tópico 2.6

---

## Cap. 3

### Questão 1

Desde sua criação, no início do século XX, os materiais formados por polímeros sintéticos (principalmente à base de petróleo) se tornaram praticamente onipresentes. Estima-se que a produção anual em 2018 foi de 400 milhões de toneladas, acumulando mais de 8 bilhões de toneladas desde seu desenvolvimento. Alguns dos motivos para essa produção elevada consistem na facilidade de obtenção e de processamento, bem como sua durabilidade e versatilidade nas aplicações. No entanto, justamente essa durabilidade, associada à fonte de matéria-prima (petróleo), são considerados grandes problemas atualmente: estima-se que 1 kg de plástico, ao ser incinerado, produza cerca de 2,8 kg de dióxido de carbono, principal gás do efeito estufa.

Nesse sentido, biopolímeros se tornam fontes mais viáveis, pois são produzidos a partir de fontes renováveis (como amido, celulose e quitina), reduzindo o impacto da liberação de carbono na atmosfera. Além disso, uma das suas propriedades consiste na biodegradabilidade, reduzindo os impactos do acúmulo de plástico (e microplásticos) no meio ambiente. Além de mais fácil reciclagem, muitos biopolímeros são compostáveis, auxiliando na renovação da biomassa.

Leia mais em:

Gowthaman, N. S. K.; Lim, H. N.; Sreeraj, T. R.; Amalraj, A.; Gopi, S. In *Biopolymers and their Industrial Applications*; Elsevier Inc., 2021; pp. 351–372.

### Questão 2

Muitos biopolímeros, como celulose e quitina, são difíceis de processar em solventes comuns, como água. Com isso, diversas formas de modificação (ou derivatização)

química foram e são estudadas com objetivo de melhorar o processamento desses polímeros. Reações como carboximetilação, hidroxipropilação e até mesmo quaternização são responsáveis por introduzir e/ou modificar os grupos funcionais desses polímeros. Um exemplo de modificação química para alteração de solubilidade consiste na quitosana, que costuma ser solúvel somente em meios ácidos (pH abaixo de 4), devido à protonação de seus grupos amino. No entanto, é possível introduzir grupos contendo nitrogênio permanente carregado (como cloreto de glicidiltrimetilamônio), o que confere solubilidade à quitosana em ampla faixa de pH (desde ácidos até básicos).

Além de melhorar a processabilidade de biopolímeros, as modificações químicas podem ser úteis para conferir diferentes propriedades mecânicas, térmicas e alterar perfis de biodegradabilidade. Um exemplo consiste na hidrólise de polissacarídeos (como celulose e quitina) para formação de nanofibras e nanocristais (whiskers).

Leia mais em:

Olatunji, O. *Natural Polymers*; Springer, 2016.

Santos, D. M. dos; Bukzem, A. de L.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* 2016, 138, 317.

### Questão 3

Os biopolímeros podem ser processados por diversas técnicas, a depender do tipo de aplicação e das características desejadas. Alguns exemplos:

- Manufatura Aditiva (impressão 3D), que permite uma variedade enorme na forma e áreas de aplicação, além de produzir poucos resíduos;
- Nanofibras, através de técnicas como eletrofiação e fiação por sopro, produzindo não tecidos com diversas propriedades, desde filtração de partículas até curativos inteligentes;
- Filmes, membranas e hidrogéis, de fácil processamento e produção de materiais com diversa faixa de porosidade, interação com solventes e permeabilidade seletiva.

As vantagens de se processar biopolímeros consistem na variedade de matérias-primas disponíveis, com diferentes grupos funcionais e possibilidades de derivatização, além de sua biodegradabilidade e menor impacto ambiental.

Leia mais em:

Olatunji, O. *Natural Polymers*; Springer, 2016.

Thomas, S.; Ninan, N.; Mohan, S.; Francis, E. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends and IPNs*; 2012.

### Questão 4

A formação de não tecidos a partir de técnicas como eletrofiação e fiação por sopro é de elevado interesse devido à ampla aplicação de materiais à base de nanofibras. Esse potencial de aplicação associado às diferentes propriedades dos biopolímeros tornam inevitável o esforço de se processá-los a partir dessas técnicas.

No entanto, soluções poliméricas tendem a apresentar elevada viscosidade, e, dependendo do biopolímero, pouca carga (necessária para eletrospiação). Com isso, estudos visando modificar propriedades das soluções poliméricas são bastante importantes, seja a partir de modificações químicas, como também de formação de blendas, com intuito de facilitar a processabilidade pelas técnicas de fiação.

Leia mais em:

Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.-E.; Lim, T.-C.; Ma, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*; World Scientific: Singapore, 2005.

Homayoni, H.; Ravandi, S. A. H.; Valizadeh, M.; *Carbohydr. Polym.* 2009, 77, 656.

Brown, T. D.; Vaquette, C.; Hutmacher, D. W.; Dalton, P. D.; *Concise Encycl. Biomed. Polym. Polym. Biomater.* 2017, 506.

Chauhan, N.; Meghwal, K.; Juneja, P.; Punjabi, P.; *Handb. Encapsulation Control. Release* 2015, 1311.

### Questão 5

*Whiskers* são elementos cristalinos com estrutura uniforme alongada que podem ser obtidos a partir de polissacarídeos semicristalinos, como celulose, quitina, quitosana e amido, os quais possuem domínios cristalinos e amorfos. Em geral, são obtidos via hidrólise ácida desses biopolímeros, a qual ocorre predominantemente nos domínios amorfos e resulta na produção de fragmentos solúveis que são eliminados por lavagens, enquanto os domínios altamente cristalinos são pouco afetados. Geralmente, esses materiais são obtidos como dispersões aquosas diluídas, mas também podem ser obtidos como sólidos via liofilização das suspensões.

Os *whiskers* de biopolímeros também são conhecidos como bionanocristais, partículas cristalinas nanométricas, nanocristais de polissacarídeos ou até mesmo como microfibrilas, microcristais ou microcristalitos, apesar de suas dimensões se encontrarem predominantemente em escala manométrica. Os *whiskers* de polissacarídeos têm sido utilizados como reforço em nanocompósitos poliméricos devido às suas excelentes propriedades intrínsecas, como dimensão nanométrica, alta área de superfície, biodegradabilidade, atoxicidade, baixa densidade, resistência à tração, alta rigidez e fácil modificação conferida pela grande quantidade de grupos hidroxila de superfície.

Leia mais em:

Huang, J.; Chang, P. R.; Lin, N.; Dufresne, A. *Polysaccharide-based Nanocrystals*; Wiley: Weinheim, 2015.

### Questão 6

Os diferentes biopolímeros apresentados, com variadas estruturas e propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas, além de biodegradabilidade e biocompatibilidade, conferem aos biopolímeros diversas possibilidades de aplicações, por exemplo:

· Indústria alimentícia, através de emulsificantes e estabilizantes e também formação de alimentos funcionais (como exemplo alimentos reguladores de colesterol);

- Aplicações biomédicas e farmacológicas, na formação de curativos inteligentes, *scaffolds* para regeneração celular e liberação controlada de fármacos;
- Ambiental, através da formação de filmes e membranas para filtração de poluentes, bem como adsorção de íons metálicos, corantes e fármacos. Além disso, podem ser utilizados em embalagens biodegradáveis;
- Cosméticos, como aditivos de hidratantes, xampus e cremes dentais.

Leia mais em:

Patil, A.; Ferritto, M. S.; ACS Symp. Ser. 2013, 1148, 3.

Morganti, P.; Yudin, V. E.; Morganti, G.; Colte, M. B.; Cosmetics 2020, 7.

---

## Cap. 4

### Questão 1

- a) Nanocompósitos poliméricos são materiais formados pela combinação de uma fase polimérica (matriz) e um material disperso que tenham pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, visando combinar as propriedades de ambos os materiais para se obter um material final com propriedades diferenciadas e que não seriam possíveis de serem obtidas utilizando os materiais originais de forma isolada.
- (b) Partícula, fibras ou folhas/placas.

### Questão 2

a) A utilização da montmorilonita na composição do nanocompósito deve proporcionar uma melhoria nas propriedades mecânicas do polímero pelo fato de ser uma nanoargila e um composto lamelar. Devido às propriedades da montmorilonita, o nanocompósito também deve demonstrar melhoria das propriedades térmicas. De fato, conforme reportado em artigos científicos, a resistência à tração, por exemplo, aumentou de 68,6 MPa para 97,2 MPa após a adição da montmorilonita à matriz polimérica, assim como a temperatura de deflexão térmica aumentou de 65 °C para 152 °C.

b) No meio reacional foram adicionadas as nanoestruturas e os monômeros e o iniciador. Portanto, a polimerização ocorreu na presença das nanoestruturas. Dessa forma, o nanocompósito foi obtido através do método de polimerização *in situ*.

### Questão 3

a) Os nanomateriais geralmente utilizados para melhorar as propriedades elétricas de um polímero isolante podem ser, por exemplo, nanomateriais à base de carbono (como nanotubos e óxido de grafeno reduzido) e/ou nanopartículas metálicas, por apresentarem elevada condutividade elétrica.

b) O PVA é um polímero facilmente solúvel em água. Dessa maneira, alguns nanomateriais à base de carbono, como grafeno ou nanotubos de carbono poderiam apre-

sentar dificuldade na preparação dos nanocompósitos, uma vez que são dificilmente dispersos em meio aquoso, prejudicando a dispersão uniforme das nanoestruturas na matriz polimérica. Dessa forma, um nanocompósito com nanopartículas metálicas seria uma opção mais viável de ser sintetizada para a aplicação pretendida. Nesse caso, as nanopartículas poderiam ser obtidas através de um precursor (por exemplo, um sal) na presença do polímero em meio aquoso. Assim, o método de preparação seria de síntese de nanopartículas *in situ*.

#### Questão 4

Nanocompósitos apresentam grande versatilidade em termos de composição, morfologia, propriedades físico-químicas e biológicas, o que os torna materiais promissores para diversas aplicações. Na área biomédica, as propriedades dos nanocompósitos devem ser ajustadas de modo a mimetizar as características do tecido saudável, apresentando aspectos mecânicos, funcionais e estruturais que favoreçam o processo de regeneração. À essa estrutura podem ser incorporados fármacos capazes de auxiliar no processo de regeneração e simultaneamente reduzir o risco de infecções e controlar o processo inflamatório, sendo que a liberação destes compostos ativos pode ser desencadeada por estímulos externos (ex. luz, campo magnético, ultrassom) e internos (ex. pH). Adicionalmente, materiais como óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono podem ser incorporados em matrizes poliméricas para dar origem a materiais nanocompósitos capazes de conduzir corrente elétrica, o que é importante para a regeneração de tecidos, como o neural e cardíaco. É importante enfatizar que o uso de nanocompósitos no campo biomédico requer a otimização da carga de nanomateriais que compõem a fase dispersa de modo a resultar em estruturas que apresentam propriedades físico-químicas e mecânicas adequadas para aplicação pretendida, sem comprometer a biocompatibilidade do material.

#### Questão 5

a) Podem ser utilizadas nanopartículas metálicas, como de prata e ouro, nanofibras de carbono, grafeno, entre outros.

b) Estabilização estérica.

c) Caracterização da morfologia, como a microscopia eletrônica de varredura – MEV, caracterização da composição química, como a espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, caracterização dos eventos térmicos, como a técnica de calorimetria exploratória diferencial – DSC, caracterização das propriedades elétricas, como a espectroscopia de impedância elétrica.

---

### Cap. 5

#### Questão 1

(c).

#### Questão 2



Usar relações geométricas para demonstrar que a área superficial de uma gota esférica é menor que outra geometria de mesmo volume, e correlacionar com a tensão superficial e a energia livre.

### Questão 3

A diminuição levaria ao aumento da área interfacial total do sistema, que tende a ser minimizada por questões energéticas. Além disso, a pressão de Laplace aumenta cada vez mais com a redução do diâmetro da gota, tornando cada vez mais difícil diminuí-la.

### Questão 4

Sim, é possível, e são os *aqueous two-phase systems*, obtidos principalmente pela separação de fase segregativa entre diferentes polímeros hidrossolúveis.

---

## Cap. 6

### Questão 1

a) Visando a produção de mantas espessas para aplicação direta em feridas, um método adequado seria a fiação por sopro em solução, por ser um método com alta taxa de produção e possibilidade de escalonamento para produção em larga escala.

b) Um método simples e econômico para a produção de fibras individuais com polímeros viscoelásticos é o método de puxamento. As fibras são formadas por meio da suspensão da solução polimérica por finas hastes e conectadas ao substrato de interesse.

c) Nanofibras compostas por polímeros condutores para emprego em sensores podem ser obtidas com sucesso por meio da técnica de eletrofiação, possibilitando maior controle do diâmetro das fibras, da área de deposição e também da homogeneidade das nanofibras.

### Questão 2

a) Sendo esse polímero solúvel em uma faixa de 1 a 12%, o operador está provavelmente usando uma concentração muito baixa, combinada ainda com um valor de tensão relativamente baixo. Estratégia 1: O operador poderia aumentar a concentração do polímero em solução, mantendo os demais parâmetros fixos. Estratégia 2: O operador poderia aumentar a concentração do polímero em solução em combinação com o aumento da tensão, mantendo os demais parâmetros fixos.

b) O operador está usando uma solução concentrada de PLA. Estratégia 1: Diminuir a concentração do polímero em solução, mantendo os demais parâmetros fixos. Estratégia 2: Manter os parâmetros de solução e ambientais fixos e explorar diferentes valores de tensão. Inicialmente, o operador poderia considerar valores de tensões mais elevados, o que poderia levar ao aumento das forças eletrostáticas repulsivas no jato polimérico, devido à maior intensidade do campo elétrico gerado.

c) O operador está usando um sistema com uma tensão elevada e uma pequena distância entre a agulha e coletor. Estratégia 1: A formação de regiões filmogênicas no coletor e a obtenção de mantas com aspecto úmido relacionam-se com a presença de solvente residual. O operador deverá aumentar a distância entre a agulha e o coletor, em vista de fornecer um maior tempo para a evaporação do solvente e, ainda, conseqüentemente diminuir o valor do campo elétrico visando a estabilização do jato. Estratégia 2: O operador pode manter a distância fixa, porém usar tensões menores, o que pode estabilizar o jato polimérico e desacelerar o mesmo, fornecendo maior tempo para evaporação do solvente.

d) O operador poderia utilizar DMF como cossolvente. Sistemas de solvente contendo DMF (alto ponto de ebulição) possuem uma menor taxa de evaporação em comparação ao clorofórmio, o que melhoraria a instabilidade na ponta da agulha.

### Questão 3

*Cross-linking* com glutaraldeído e silanização. No artigo de Kumar e colaboradores (doi: 10.1016/j.cej.2018.12.029) podem ser encontradas outras estratégias para modulação da molhabilidade de nanofibras de PVA.

### Questão 4

a) Técnica de caracterização estrutural/química: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação e diferenciação dos modos vibracionais do acetato de celulose, especificamente a banda da carbonila entre 1.720 e 1.740  $\text{cm}^{-1}$ , e dos modos vibracionais do óxido de cobre na região entre 400 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . Técnica de caracterização térmica: Análise termogravimétrica para avaliação do comportamento térmico das mantas e avaliação da porcentagem de massa remanescente no intervalo de temperatura entre 600 e 1.000 °C para identificação da presença do CuO. A manta de PVP com acetato de celulose deverá sofrer completa degradação em temperaturas acima de 500 °C.

b) O emprego da microscopia eletrônica de varredura utilizando-se o modo de elétrons retroespalhados e também da microscopia eletrônica de transmissão possibilitam a identificação das nanopartículas de CuO por meio da diferença de contraste nas imagens, o que é resultante das diferentes massas moleculares e quantidade de material, respectivamente. As análises de EDS permitem a identificação dos elementos presentes na amostra possibilitando a determinação da composição de cada amostra e assim a sua diferenciação.

### Questão 5

a) Para aplicações biomédicas os polímeros policaprolactona e poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) são os mais adequados por serem biocompatíveis e biodegradáveis.

b) A poliamida 6 e a poliacrilonitrila são exemplos de polímeros bastante empregados para desenvolvimento de membranas para remoção de contaminantes em água. Esses polímeros apresentam estabilidade química e térmica, resistência a diferentes solventes e propriedades mecânicas adequadas para a produção de membranas.

c) A polianilina vem sendo muito empregada para desenvolvimentos de fibras para aplicações em energia por ser um polímero condutor. Já o fluoreto de polivinilideno e seus copolímeros apresentam propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas eficientes para captação de energia, além de ser flexível, apresentar baixa constante dielétrica, resistência química e alta resistência mecânica.

---

## Cap. 7

### Questão 1

Nos equipamentos de hemodiálise, a força motriz para a difusão é a diferença de concentração entre o sangue do paciente e o líquido de diálise, enquanto no filtro veicular é a diferença de pressão exercida pela bomba de combustível.

### Questão 2

Como a membrana foi recoberta com resina epóxi, somente uma face está apta a sorver o líquido. Logo, utilizando-se a Equação (7.52), o valor de  $D$  é calculado como:

$$D = \frac{0,1968 \times (100 \times 10^{-6} \text{ m})^2}{1000\text{s}} = 1,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Para o valor de  $D$  calculado a partir da sorção nas duas faces, a Equação (7.51) resulta em:

$$D = \frac{0,0492 \times (100 \times 10^{-6} \text{ m})^2}{1000\text{s}} = 4,92 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Logo, a discrepância será dada por:

$$(4,92 \times 10^{-13} - 1,97 \times 10^{-12}) / (1,97 \times 10^{-12}) = -75\%$$

Ou seja, o valor de  $D$  será 75% menor em relação ao emprego correto do modelo.

### Questão 3

Inicialmente devemos calcular o número de Knudsen ( $Kn$ ), pela equação (7.39). Para a membrana MF:

$$Kn = 70 \times 10^{-10} / (2 \times 20 \times 10^{-6}) = 1,75 \times 10^{-4}$$

Para a membrana UF:

$$Kn = 70 \times 10^{-10} / (2 \times 2 \times 10^{-9}) = 1,75$$

Pelos valores encontrados, a membrana MF ( $Kn < 0,001$ ) apresentará mecanismo de fluxo viscoso (Hagen–Poiseuille). Já para a membrana UF ( $0,1 \leq Kn \leq 10$ ), o mecanismo será uma combinação de fluxo viscoso e difusão de Knudsen.

**Questão 4**

O modelo de Bruggeman (Equação 7.54) pode ser aplicado para valores de  $D$ . Assim, temos que:

$$\frac{1,25}{1,48} = (1 - \varphi)^{3/2}$$

Realizando os algebrismos necessários, tem-se que  $\varphi = 0,11$ . Logo, percebe-se que o modelo não é ideal para prever a difusão no sistema, uma vez que a redução no valor de  $D$  se deu com a inserção de apenas 1% de sepiolita.

**Questão 5**

A seletividade de um par gasoso pode ser obtida pela Equação (7.20). Logo, para a membrana de policarbonato:

$$S_{\left(\frac{O_2}{N_2}\right)} = \frac{2,3}{0,5} = 4,6$$

Para a membrana contendo 10% de zeólita:

$$S_{\left(\frac{O_2}{N_2}\right)} = \frac{1,8}{0,4} = 4,5$$

Logo, podemos notar que a inserção de 10% de zeólita não alterou significativamente a seletividade do par  $O_2/N_2$ , mas levou a uma redução na permeabilidade do  $O_2$ . Calculando o valor teórico de zeólita incorporada pelo modelo de Bruggeman para o  $O_2$ :

$$\frac{1,8}{2,3} = (1 - \varphi)^{3/2}$$

Realizando os algebrismos necessários, tem-se que  $\varphi = 0,15$ . Nesse caso, o modelo de Bruggeman apresentou um resultado mais aproximado para o teor de zeólita teórico, em comparação ao exercício anterior.

-----

**Cap. 8****Questão 1**

Quatro tipos de materiais são muito utilizados em filmes LbL, como polieletrólitos, nanopartículas, biomoléculas e dendrímeros.

### Questão 2

Polieletrólitos são polímeros hidrossolúveis com cadeias moleculares contendo íons livres e contraíons carregados com carga oposta. Os íons livres acabam sendo responsáveis pela condutividade da solução e os polieletrólitos pode ser classificados como fracos ou fortes, e divididos em catiônicos, aniônicos ou não iônicos, considerando a carga da cadeia polimérica.

### Questão 3

Dendrímeros são macromoléculas sintéticas, complexas com estrutura tridimensional regular e altamente ramificada. São tipicamente simétricas ao redor de um núcleo e muitas vezes se apresentam de forma esférica, semelhante à copa de uma árvore.

### Questão 4

Nanopartículas podem ser caracterizadas por Difração de raios X, Espectroscopia de fóton elétrons excitados por raios X, Espectroscopia de Infravermelho, Microscopia eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

### Questão 5

A fabricação de filmes LbL pode ser governada por interações intermoleculares Coulombianas, hidrofóbicas, der Van de Waals, ligações de hidrogênio, transferência de carga, reconhecimento biológico, e até mesmo ligações covalentes.

### Questão 6

O gráfico de absorbância que indica um crescimento linear do filme com o número de bicamadas, pois este comportamento indica que uma mesma quantidade de material é adsorvida na superfície do substrato a cada bicamada depositada.

### Questão 7

O tempo de adsorção de um material desconhecido pode ser determinado a partir do gráfico de cinética de crescimento, sendo construído a partir da posição do  $\lambda_{\text{máx}}$  de uma banda de absorção característica do material de interesse em função do tempo de deposição. Nesse gráfico de cinética, o ponto da curva em que a saturação tem início é estabelecido como o tempo de imersão na solução de interesse para a fabricação do filme LbL.

### Questão 8

As propriedades dependem das propriedades intrínsecas dos materiais compondo o filme LbL. Podemos citar características condutoras, isolantes, *self-healing*, resistência mecânica, hidrofílicas, hidrofóbicas e antichamas.

### Questão 9

Espessura: elipsometria; Morfologia: microscopia eletrônica de varredura, micros-

copia confocal de varredura a laser e microscopia de força atômica; Propriedades Mecânicas e Térmicas: análise mecânica dinâmica e calorimetria de varredura diferencial.

### Questão 10

Os filmes LbL podem ser aplicados na funcionalização e desenvolvimento de sensores e biossensores para diagnóstico de microrganismos patogênicos, zoonoses, e diferentes tipos de câncer. Eles podem também ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos cardiovasculares, curativos para cicatrização de feridas e enxertos ósseos, além da entrega controlada de fármacos.

---

## Cap. 9

### Questão 1

Analisando o modelo unificado, diversas soluções são possíveis.

A primeira solução possível é: alterar o regime de deposição. A velocidade de 5 mm/s tipicamente reside no regime de drenagem, em que a espessura aumenta com o aumento da velocidade. No entanto, como a velocidade já é a máxima, resta utilizar velocidades baixas no regime capilar. Pode ser que, devido ao solvente ser água, exista a necessidade de se adicionar um solvente mais volátil para aumentar a taxa de evaporação e favorecer a formação do filme e não ser necessário atingir velocidades tão baixas. Ou pode-se utilizar substrato e soluções aquecidos para aumentar ainda mais a taxa de evaporação.

Outra opção é alterar a tensão superficial mantendo o regime de drenagem para deposição. A tensão superficial é inversamente proporcional à espessura do filme líquido. Logo, diminuir a tensão superficial da água (72 mN/m) irá proporcionar um aumento da espessura. Para diminuir a tensão superficial, duas abordagens podem ser utilizadas. A primeira, é utilizar um surfactante, como aditivo. A escolha do surfactante deve ser ponderada tendo em mente que este permanecerá no filme seco juntamente com o polímero, ou seja, prefere-se usualmente um surfactante com baixa constante micelar crítica, de modo que uma pequena quantidade dele já é suficiente para causar a variação desejada na tensão superficial. A segunda opção é utilizar um solvente miscível em água, como acetona ou isopropanol. Via de regra, os solventes mais comuns existentes nos laboratórios de pesquisa possuem tensão superficial menores que a água. Logo, uma mistura desses solventes irá diminuir a tensão superficial sem deixar resíduos, como no caso do uso de um surfactante. Contudo, o uso de um cossolvente pode causar a precipitação do material. O uso de cossolventes pode ser interessante do ponto de vista industrial e ambiental pois, neste caso, se utilizaria apenas uma fração ao invés de se utilizar na totalidade da solução um solvente orgânico.

Outra possível solução é utilizar um aditivo para aumentar a viscosidade da solução. Novamente, como no caso do surfactante, o uso de um aditivo deve ser ponderado considerando que ele permanecerá no filme seco depositado.

### Questão 2

Geralmente, o efeito de gota de café ocorre devido a um intenso fluxo capilar dentro da gota. Logo, diminuir esse efeito é desejável. Os métodos mais comuns são aumentar a temperatura de secagem ou do substrato, ou utilizar uma mistura de solventes com pontos de ebulição e viscosidades distintos.

### Questão 3

Durante a formação do filme produzido por *drop casting*, alguns defeitos de fabricação são observados devido à secagem do filme. Há 5 tipos de defeitos:

a. Padrão gota de café, caracterizado pela secagem da gota ocorrer no raio de contato constante; pela evaporação do solvente ser maior do que no resto da gota e pela convecção de Marangoni ser menor que o escoamento capilar.

b. Pontual: formação de uma porção central de material, caracterizada quando a convecção de Marangoni é maior que o escoamento capilar e quando a gota seca num ângulo de contato constante em substratos hidrofóbicos

c. Padrão prende-solta: caracterizado pela formação de padrão gota de café em sequência.

d. Rachaduras: formação de rachaduras na superfície do filme, ocasionadas pela adesão ao substrato e o encolhimento do filme devido à evaporação do solvente.

e. Vilosidades: defeitos formados na superfície do filme devido à competição das tensões internas da gota.

### Questão 4

As principais limitações na aplicação das técnicas *dip-coating* e *drop casting* estão relacionadas à homogeneidade do filme, já que os filmes produzidos por ambas as técnicas não permitem um rigoroso controle de espessura. Além disso, os filmes produzidos por ambas as técnicas podem apresentar desvantagens no processo de drenagem do filme, o que varia de acordo com o tipo de solvente utilizado na dissolução do polímero, além da viscosidade das soluções, tornando as técnicas menos utilizadas em escala industrial.

### Questão 5

A elipsometria, a perfilometria e a microscopia de força atômica podem ser utilizadas para determinação de espessura de ambos os filmes. No caso de filmes *drop-casting*, a medida da espessura pode ainda ser realizada com a utilização de um micrômetro.

---

**Cap. 10****Questão 1**

A primeira coisa a ser determinada é o solvente que será utilizado. O melhor solvente para o PVDF é a dimetilformamida (DMF), um solvente orgânico polar com fórmula química  $C_3H_7NO$  que apresenta miscibilidade em água e outros solventes orgânicos como a acetona, clorofórmio e etanol. O DMF apresenta ponto de ebulição de  $153\text{ }^\circ\text{C}$  e é considerado um solvente de baixa volatilidade. É possível obter filmes de PVDF pela técnica de revestimento por centrifugação usando o DMF, porém, neste caso será necessário um tratamento posterior para a completa evaporação do solvente, como um tratamento em temperatura elevada ou em um ambiente a vácuo. Outra alternativa é usar uma mistura de solventes. Nesse caso, primeiro o PVDF é dissolvido completamente em DMF e depois pequenos volumes de outro solvente mais volátil, como acetona, por exemplo, podem ser adicionados enquanto o sistema permanecer completamente homogêneo, ou seja, até o ponto em que a adição do segundo solvente não interfira na solubilidade do polímero e seja completamente miscível com o solvente principal. Usando essa mistura de solventes, pode ser possível que todo o solvente seja evaporado durante a rotação do filme, sem a necessidade de uma etapa secundária. Para se obter filmes com diferentes espessuras podemos variar a concentração da solução, onde quanto mais concentrada, maior será a espessura do filme seco. Porém, a solubilidade do PVDF tem um limite, então, a partir de um certo valor de concentração, não é possível obter filmes mais espessos aumentando a concentração. Nesse caso, se o objetivo for obter filmes ainda mais espessos, então será necessário o crescimento de múltiplas camadas, até atingir o valor de espessura desejado. Quando crescemos camadas de um mesmo material em um filme, precisamos ter cuidado para que ao depositar a solução em cima de uma camada já existente, usando o mesmo solvente, essa nova camada não destrua completamente a anterior, e para isso a evaporação do solvente precisa ser relativamente rápida.

**Questão 2**

Revestimentos antirreflexo, revestimentos condutores, sensores.

**Questão 3**

Uma agulha varre o filme com uma determinada pressão e o aparelho registra um valor de altura em função da distância percorrida. Utilizando-se um risco no filme que atinja o substrato e varrendo-se uma distância que inclua a profundidade do risco, pela diferença entre o fundo do risco (altura zero) e a altura do filme, se determina a espessura.

**Questão 4**

Vantagens: simplicidade e possibilidade de obtenção de filmes finos. Desvantagens: grande perda de material e não pode ser adaptado a um processo contínuo.

**Questão 5**

A velocidade de rotação, a concentração da solução e a sua viscosidade.



**Questão 6**

Podem aparecer se houver pequenas bolhas na solução, por rápida evaporação do solvente ou por problemas de molhabilidade do substrato. No caso das bolhas, pode-se removê-las da solução antes da deposição do fluido sobre o substrato. Para o caso da rápida evaporação do solvente deve-se retardar a evaporação utilizando-se uma velocidade menor de rotação ou uma temperatura ambiente menor. Também pode-se trocar o solvente por um menos volátil ou utilizar uma mistura com um solvente menos volátil. Já se o problema for a molhabilidade do substrato, pode-se utilizar aditivos para modificar a tensão superficial do fluido ou se não for possível, modificar a energia de superfície do substrato.

**Questão 7**

Escoamento do fluido, mais importante no início do revestimento, e evaporação do solvente, mais importante no final do revestimento.

**Questão 8**

a) diminui; b) aumenta; c) aumenta.

**Questão 9**

Na deposição estática o fluido é espalhado sobre todo o substrato com o rotor parado. Na deposição dinâmica, o fluido é dispensado de uma só vez sobre o substrato rodando em baixa rotação.

-----

**Cap 11****Questão 1**

Nos processos de impressão há a transferência de um padrão pelo contato entre a ferramenta de impressão e o substrato. Já nos processos de revestimento, não existe contato entre a ferramenta e o substrato ou a formação de padrão. A deposição por spray é essencialmente uma técnica de revestimento, pois não apresenta contato do bico com o substrato ou formação de padrão. Embora o uso de máscaras permita a formação de um padrão, ainda assim não há o contato com o substrato.

**Questão 2**

O fluxo é  $0,12 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

**Questão 3**

A espessura molhada é  $30,46 \text{ }\mu\text{m}$ . A espessura seca é  $1,523 \text{ }\mu\text{m}$ .

**Questão 4**

Trama com  $50 \text{ fios/cm}$ .

**Questão 5**

Pela variação da tonalidade dos pontos é possível modificar a espessura do filme impresso. No processo de gravação do cilindro, a profundidade com que cada ponto é gravado resulta em um volume de tinta transferido para o substrato.

---

**Cap 12****Questão 1**

Agentes anfífilos são moléculas que contêm regiões polares e apolares, e adsorvem em interfaces entre uma fase polar e outra apolar, reduzindo a energia livre interfacial.

**Questão 2**

Filmes de Langmuir constituídos por lipídios e proteínas de membrana mimetizam a composição de biomembranas, como a citoplasmática e a mitocondrial. Assim, são modelos para uma das faces dessas bicamadas.

**Questão 3**

Franklyn espalhou uma colher de óleo sobre a água de um lago, e percebeu o efeito de calma sobre suas ondas devido à dispersão espontânea do óleo através da superfície. Foi uma das primeiras divulgações sobre formação de filmes monomoleculares sobre água.

**Questão 4**

A tensão superficial é proporcional à magnitude das forças intermoleculares, favorecendo a coesão molecular na superfície. Interações por ligações metálicas no mercúrio, por exemplo, são responsáveis pela sua alta tensão superficial.

**Questão 5**

O efeito Marangoni profere que as moléculas aderidas em interfaces tendem a se deslocar para regiões de maior tensão interfacial. Assim, a passagem de um suporte sólido de alta energia interfacial na interface ar-água, faz com que as moléculas que estão aderidas na superfície líquida na forma de filmes de Langmuir condensados, com baixa tensão superficial, se desloquem para o suporte sólido, minimizando a energia livre interfacial.

**Questão 6**

Em 1814, David Brewster, por experimentos de fenda dupla mostrou que há um determinado ângulo para o qual a luz com determinada polarização não era refletida, resultando no máximo de transmissão.

**Questão 7**

Para filmes em subfase aquosa, considerando o índice de refração para água e ar, o ângulo é 53°.

**Questão 8**

A microscopia no ângulo de Brewster possibilita visualizar a formação da monocamada e de domínios em tempo real com a pressão de superfície, permitindo uma análise detalhada da arquitetura do filme de Langmuir.

**Questão 9**

Quando a monocamada está em uma pressão superficial constante mantida pelas barreiras móveis, a monocamada pode ser transferida pelo método vertical ou horizontal. Pelo método vertical, denominado Langmuir-Blodgett, o substrato passa verticalmente pela monocamada. Pelo método de deposição horizontal, chamada Langmuir-Schaefer, o substrato toca horizontalmente a monocamada.

**Questão 10**

A taxa de deposição é a relação entre a variação da área da monocamada e a área depositada e indica a qualidade da transferência. A taxa igual ou próximas a 1 indica que a monocamada transferida tem a mesma área por molécula ocupada na interface ar-água, designando transferências bem-sucedidas de monocamadas estáveis e bem organizadas.

**Questão 11**

Para filmes tipo Y, o substrato deve ser hidrofílico e posicionados dentro da subfase, para tipo X, hidrofóbico e posicionado acima da monocamada.

**Questão 12**

A orientação e a compactação da monocamada (material anfílico e pressão de superfície), o tipo de substrato para a adesão, a temperatura, a composição e pH da subfase e a velocidade de deposição e secagem podem ser averiguados para assegurar a boa formação e reprodutibilidade dos filmes.

**Questão 13**

AFM pode varrer qualquer tipo de material, assim metais, semimetais, semicondutores e não condutores podem ser usados. Substratos de LB frequentemente usados para AFM são mica, silício e vidro, especialmente a mica, que apresenta maior homogeneidade, ou seja, é menos rugosa.

---

**Cap 13****Questão 1**

Um aumento na energia do fóton (ou diminuição do comprimento de onda do laser) e da energia de ligação.

**Questão 2**

O processo de estruturação com pulsos ultracurtos se completa numa escala

significativamente mais longa que a duração do pulso, ou seja, de nanossegundos a microssegundos.

### Questão 3

A energia do fóton de um laser operando em 400 nm é 3,1 eV. Dado que o material tem um *gap* de energia de 2,3 eV, o processo será de um fóton. Por se tratar de um processo de absorção de um fóton, a interação da luz com a matéria é linear. Portanto, não existindo um processo de interação não linear, não será possível estabelecer o confinamento da excitação no volume, não sendo assim possível a microfabricação volumetricamente confinada.

Para um laser operando em 1.030 nm, a energia do fóton correspondente será de 1,2 eV. Como o *gap* do material é de 2,3 eV, serão necessários dois fótons de 1.030 nm (1,2 eV) para promover a excitação do material. Por se tratar de uma interação não linear (absorção de dois fótons), neste caso, haverá confinamento da excitação e a microfabricação possibilita a obtenção de estruturas volumetricamente confinadas.

### Questão 4

Quando um feixe de comprimento de onda  $\lambda$  é focalizado por uma objetiva de abertura numérica AN, seu raio no foco é dado por:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi AN} \sqrt{n^2 - AN^2}$$

Utilizando essa relação e expressando  $\lambda = 0,775 \mu\text{m}$  para as AN dadas no enunciado temos:

$$w_0 = 1,46 \mu\text{m} \text{ para } AN = 0,25$$

$$w_0 = 0,89 \mu\text{m} \text{ para } AN = 0,40$$

$$w_0 = 0,56 \mu\text{m} \text{ para } AN = 0,60$$

Portanto, a objetiva de AN = 0,25 não poderia ser usada pois produziria uma mancha com espessura de 2,92  $\mu\text{m}$  ( $2w_0$ ), ou seja, maior do que a largura desejada. As demais objetivas resultariam em larguras de 1,78  $\mu\text{m}$  e 1,12  $\mu\text{m}$ , portanto menores que a desejada, podendo então ser utilizadas fazendo sobreposição de varreduras.

### Questão 5

A dependência não linear do processo de absorção de dois fótons com a intensidade incidente por si só já possibilita um confinamento abaixo do limite de difração, uma vez que o perfil de intensidade transversal do feixe ao quadrado ( $I^2(r)$ ) é mais estreito que o perfil  $I(r)$ . Além disso, se o sistema for operado com intensidade muito próxima ao limiar de fotopolimerização, só a região central do perfil transversal de intensidade possibilitará a indução da polimerização, diminuindo ainda mais o limite dimensional das estruturas.

**Questão 6**

Para um processo de absorção de dois fótons, o coeficiente de absorção do material é dado por  $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$ . Portanto, a mudança no coeficiente de absorção da amostra será dada apenas por  $\beta I$ .

O coeficiente de absorção de dois fótons,  $\beta$ , é dado por

$$\beta = \frac{N\sigma_{A2F}}{h\nu}$$

Pelos dados do problema

$$N = 19,8 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3 = 19,8 \times 10^{24} \text{ moléculas/m}^3$$

$$\sigma_{A2F} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} = 1 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$$

$$\lambda = 1.000 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$I = 1 \text{ GW/cm}^2 = 1 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$$

Assim, calculando, tem-se:

$$\beta I = \frac{N\sigma_{A2F}}{h\nu} I = \frac{N\sigma_{A2F}\lambda}{hc} I = 0,1$$

**Cap 14****Questão 1**

a) Ácido e base, respectivamente. A produção de estruturas do tipo placa, conforme verificado em eletromicrografias, está associada às características da etapa de condensação catalisada por ácido, onde há formação de estruturas pouco ramificadas e pouco densas, tendendo a se organizar na forma de cadeias longas e com fraca interação entre elas.

b) O tempo 1 será mais longo do que o tempo 2. Isso se deve às formações de espécies com fraco caráter nucleofílico em processo sol-gel catalisado por ácido. A presença de nucleófilos fracos leva à formação de estruturas alongadas e pouco densas, que necessitaram de mais tempo para atingir uma concentração suficientemente alta, levando à densificação, gelificação e precipitação da rede inorgânica.

**Questão 2**

a) Produção de sol-gel em matriz polimérica pré-formada. Para executar esse tipo de síntese é necessário levar em consideração fatores como:

i. Compatibilidade entre a matriz polimérica e etanol, visto esse ser o solvente produzido e liberado durante o processo sol-gel (ao partirmos de TEOS precursor de sílica);

ii. Escolha de solvente capaz de permitir a miscibilidade das fases inorgânica e orgânica;

iii. A temperatura deve ser adequada para garantir a fluidez do polímero, mas sem afetar as propriedades desejadas para as nanopartículas produzidas;

iv. A velocidade de agitação deve ser adequada, tal como a temperatura; e

v. A presença ou não de grupos funcionais, tanto na matriz polimérica quanto nas nanopartículas, capazes de facilitar ou dificultar a interação entres os materiais.

b) A alternativa mais adequada seria a funcionalização C, pois o aumento da cadeia carbônica, promove o aumento da afinidade por compostos orgânicos de caráter lipossolúvel e, conseqüentemente, hidrofóbico. Podemos fazer um paralelo com técnicas cromatográficas, onde se utilizam deste tipo de funcionalização para a produção de colunas de separação ditas apolares (aplicadas para compostos apolares).

**Questão 3**

O fator de forma nos indica possíveis formas geométricas associadas à nossa amostra. O fator de estrutura nos traz informações sobre a existência ou não de interação entre as partículas.

**Questão 4**

Dois motivos estão relacionados à importância desse parâmetro: (i) a facilidade de obtenção dessa informação, faz com que a técnica de DLS seja utilizada para o monitoramento de sistemas nanométricos, ainda que os valores obtidos sejam maiores que os reais; (ii) a determinação do raio hidrodinâmico promove o tamanho da partícula em condições muito próximas às quais as partículas serão aplicadas, sendo mais interessante (em alguns casos) do que a dimensão em sistema isolado.

**Cap 15****Questão 1**

$3,48 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , obtida aplicando Equação (15.4). Região do espectro ultravioleta.

**Questão 2**

Figura 15.5 (a) está relacionada com a Figura 15.5 (c), processo de Absorção. Nesse processo, fótons com energia entre  $h\nu = h(\nu_2 - \nu_0)$  e energia  $h\nu = h(\nu_1 - \nu_0)$  são absorvi-

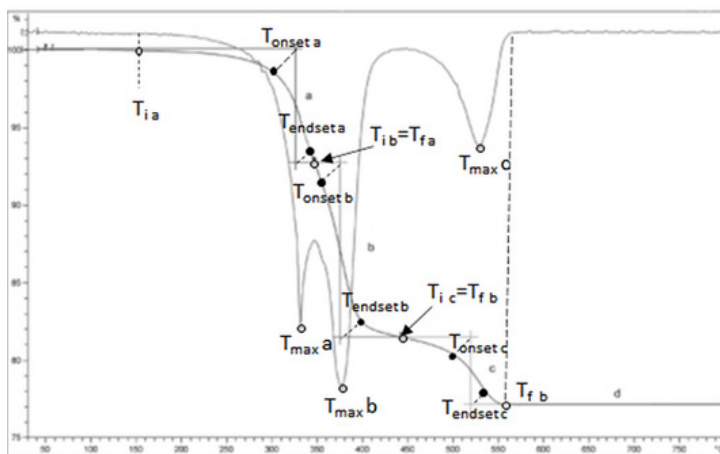
dos. Figura 15.5 (b) representa o espectro da Figura 15.5 (d), processo de Absorção seguido de luminescência, o espectro mostra a emissão de fótons de frequência  $h(\nu_2 - \nu_0)$ ,  $h(\nu_1 - \nu_0)$  e  $h(\nu_1 - \nu_2)$ .

**Questão 3**

A) O experimento ocorreu em atmosfera oxidativa, pois observa-se em c o último estágio de decomposição para materiais orgânicos, a oxidação.

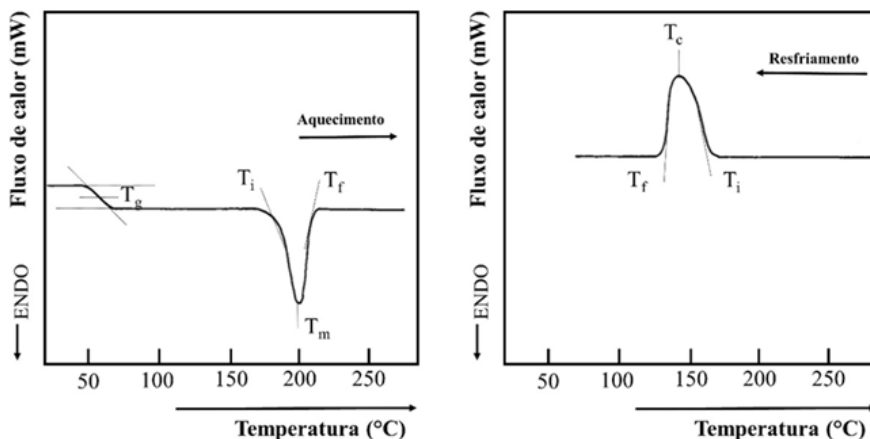
B) Em (a), tem-se a primeira fase de degradação a uma temperatura relativamente baixa, relativo a substâncias voláteis, como água ou solventes. Os estágios b e c representam reações de pirólise e oxidação. O estágio d representa a fração do resíduo da amostra.

C)



D) A estabilidade térmica do material é a T<sub>onset</sub> (a), é de 300 °C

**Questão 4**



Considerando que a escala da figura não permite medições precisas, as temperaturas aproximadamente dos picos de fusão e cristalização e a transição vítrea são:

Temperatura de fusão ( $T_m$ ) /°C	Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) /°C	Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) /°C
$T_i = 185$	$T_i = 163$	$T_i = 50$
$T_m = 200$	$T_c = 143$	$T_g = 58$
$T_f = 210$	$T_f = 131$	$T_f = 63$