



Ana Carolina Cortez Lemos

**Propriedades eletrônicas, óticas e estruturais do filme
semicondutor híbrido
poliidroxibutirato/polietilenoglicol/ferro**

Lavras – MG

2016

Ana Carolina Cortez Lemos

**Propriedades eletrônicas, óticas e estruturais do filme
Semicondutor híbrido poliidroxibutirato/polietilenoglicol/ferro**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Coorientadores

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva (UFLA)

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira (UFMG)

Lavras – MG

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Lemos, Ana Carolina Cortez.

Propriedades eletrônicas, óticas e estruturais do filme
semicondutor híbrido poliidroxibutirato/polietilenoglicol/ferro /
Ana Carolina Cortez Lemos. – Lavras: UFLA, 2016.

62 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientador(a): Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Semicondutor. 2. Híbrido. 3. Poliidroxibutirato.
4. Polietilenoglicol. 5. Ferro. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

Ana Carolina Cortez Lemos

**Propriedades eletrônicas, óticas e estruturais do filme semicondutor
híbrido poliidroxibutirato/polietilenoglicol/ferro**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de abril de 2016.

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| Dra. Elaine Fontes Ferreira da Cunha | UFLA |
| Dra. Kellen Cristina dos Reis | UNILAVRAS |
| Dr. Joaquim Paulo da Silva | UFLA |
| Dr. Felipe de Almeida La Porta | UTFPR |

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

LAVRAS-MG
2016

DEDICO

Com amor e gratidão aos meus queridos pais Rosenei e Agenor e, Vó Terezinha, meus maiores exemplos de sabedoria e humildade. Aos meus irmãos, Luís Paulo e Marcos Rodrigo, pela amizade sincera e apoio incondicional.

Obrigada, Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo.

À minha mãe Rosenei, meu pai Junior, minha vó Terezinha, ao Max, Alexandre e aos meus irmãos Marcos Rodrigo e Luis Paulo, pelo amor, paciência e cooperação em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Joaquim Paulo da Silva, pela orientação e principalmente pela amizade e constante apoio nas horas difíceis; Teodorico e Kelen, pela cooperação e ajuda e, Malu, Luiz, Elaine e La Porta, por aceitarem meu convite para a banca.

Ao Lucas, pela ajuda nos momentos difíceis e principalmente pelo apoio e ajuda com o artigo.

Ao Departamento de Química da UFLA, e em especial ao Grupo Mossbauer da UFMG, por ter me acolhido e me incentivado nesse caminho do mestrado.

À FAPEMIG, pelos auxílios concedidos.

Aos professores e professoras do Departamento de Química, principalmente ao Teodorico, pela ajuda.

Aos meus grandes amigos da Universidade e da dança, por todo amor e companheirismo.

*“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas.
Para os cientistas, no final de toda reflexão”.*

Max Planck

“É necessário cuidar da ética para não anestesarmos a nossa consciência e começarmos a achar que tudo é normal”.

(Mário Sergio Cortella)

RESUMO GERAL

Neste trabalho, os filmes de poliidroxibutirato (PHB) com polietilenoglicol (PEG) foram preparados usando a técnica de evaporação de solvente (*casting*). Os materiais híbridos foram obtidos pela deposição/dispersão de ferro (Fe^0) sobre o filme de PHB puro utilizando-se uma Fonte RF e *Sputtering* DC com uma potência de 50 Watts, para aplicação em dispositivos elétricos e fotocatalise. Os híbridos foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformata de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e, o *Band Gap* foi medido pelo espectrofotômetro Shimadzu, acoplado com um detector de reflectância difusa. As medições elétricas de capacitância, resistência, impedância e indutância foram realizadas em um medidor LCR. Os difratogramas de Raio-X para o PHB e para o híbrido PHB/PEG/Fe não apresentaram deslocamento nos picos, apenas uma menor intensidade foi observada. O DSC mostrou que a influência do ferro ocasionou a diminuição da temperatura de fusão do biopolímero PHB/PEG/Fe. Nenhuma alteração ou surgimento de novas bandas foi identificado pelo infravermelho, o que se deve provavelmente à pequena quantidade de ferro utilizada na deposição. Através da análise dos espectros pode-se afirmar que não houve interação do ferro com o PHB utilizando a técnica de deposição do ferro por *sputtering*. O PHB/PEG apresentou um *band gap* de 4,14 eV, característica de um quase isolante. Diferentemente, o híbrido PHB/PEG/Fe apresentou um *band gap* menor, 2,63eV, característica de um semicondutor. A diminuição do *band gap* pode favorecer tratamentos em que a transição de elétrons entre as bandas de valência são necessários, como por exemplo, o processo Fenton e a Fotocatalise e a aplicação do material híbrido em dispositivos. O teste fotocatalítico do híbrido PHB/PEG/Fe apresentou maior remoção de cor, comparado ao PHB/PEG, utilizando a luz ultravioleta (UV) e os testes elétricos confirmam a produção de um polímero híbrido semicondutor.

Palavras-chave: Semicondutor. Híbrido. Poliidroxibutirato. Polietilenoglicol. Ferro.

GENERAL ABSTRACT

In this work, the polyhydroxybutyrate (PHB) films with polyethyleneglycol (PEG) were prepared using the solvent evaporation technique (casting). The hybrid materials were obtained by deposition / dispersion of iron (Fe^0) over pure PHB film using an RF source and DC Sputtering with a power of 50 Watts, for application in electric and photocatalytic devices. The hybrids were characterized by Diffractometry X-ray (DRX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the Band Gap was measured by Shimadzu spectrophotometer coupled with a diffuse reflectance detector. The electrical measurements of capacitance, resistance, impedance and inductance were held in an LCR measurer. The X-ray diffraction for PHB and the hybrid PHB/PEG/Fe showed no shift in the peaks, only a lower intensity was observed. The DSC showed that the iron influence caused the decrease of the biopolymer melting temperature of PHB/PEG/Fe. No changes or appearance of new bands was identified by infrared which is probably due to the small amount of iron used in the deposition. By means of the spectra analysis can be said that there was no iron interaction with the PHB using iron deposition technique by sputtering. The PHB/PEG showed a band gap of 4.14 eV, characteristic of an almost insulating. Differently, the hybrid PHB/PEG/Fe showed a smaller gap band 2.63 eV characteristic of a semiconductor. The decrease of band gap may facilitate treatment in the transition of electrons between the valence bands are required, such as the Fenton process and Photocatalysis and application of the hybrid material devices. The photocatalytic test hybrid PHB/PEG/Fe had a higher color removal compared to PHB/PEG using ultraviolet light (UV) and the electrical tests confirm the production of a semiconductor hybrid polymer.

Keywords: Semiconductor. Hybrid. Polyhydroxybutyrate. Polyethyleneglycol. Iron.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

| | | |
|-----------------|---|----|
| Figura 1 | Polímero biodegradável Polihidroxibutirato (PHB)..... | 18 |
| Figura 2 | Molécula de polietilenoglicol. | 19 |
| Figura 3 | Componentes básicos de um sistema de vaporização catódica, ou pulverização (<i>sputtering</i>). | 27 |
| Figura 4 | Modelo Energético de Orbital molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas e o correspondente espaçamento dos níveis de energia. | 32 |
| Figura 5 | Lacuna energética dos materiais condutores, semicondutores e isolantes | 33 |
| Figura 6 | Medidor de mão LCR..... | 34 |

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

| | | |
|-----------------|---|----|
| Figure 1 | Scheme of the PHB/PEG film preparation with iron by sputtering. | 47 |
| Figure 2 | Diffraction Spectrum of X-rays of PHB and PHB/PEG/Fe..... | 50 |
| Figure 3 | Differential scanning calorimetry (DSC) of PHB and PHB/PEG/Fe (sputtering). | 51 |
| Figure 4 | Infrared spectrum with normalized Fourier Transforms (FTIR).... | 52 |
| Figure 5 | Absorption spectrum in the UV-vis considering (a) Remission of the Kubelka-Munk function (b) Energy band gap by Tauc formalism..... | 54 |
| Figure 6 | Results obtained in UV-vis spectrum for the comparison of (a) color removal using ultraviolet light, and (b) color reduction using visible light (white light) with exposure time | 58 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------------|--|----|
| Table 1 | Electronic Measurements of the materials with and without Fe0 deposition by sputtering obtained using an LCR meter with accuracy of 0.2% | 56 |
|----------------|--|----|

LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

PRIMEIRA PARTE

PHB – polihidroxitirato

PEG – polietilenoglicol

FE⁰ - ferro zero

DSC – calorimetria diferencial de varredura

FTIR – espectrometria de infravermelho com transformata de Fourier

DRX – difratometria de raio x

LCR – medidor

UV – ultravioleta

eV – eletrovolts

vis – visível

GAP – relectância difusa (*band gap*)

λ – comprimento de onda

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|---|----|
| | PRIMEIRA PARTE | 14 |
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 17 |
| 2.1 | Biopolímeros | 17 |
| 2.1.1 | PHB | 17 |
| 2.1.2 | Plastificantes | 19 |
| 2.2 | Materiais Híbridos | 20 |
| 2.3 | Metal: Ferro | 21 |
| 2.4 | Aplicação de Materiais Híbridos | 22 |
| 2.4.1 | Adsorventes | 22 |
| 2.4.2 | Substâncias orgânicas para dispositivos eletrônicos | 23 |
| 2.5 | Filmes finos, multicamadas e sputtering | 24 |
| 2.6 | Fotocatálise | 27 |
| 2.7 | Técnicas de caracterização | 28 |
| 2.7.1 | Difração de Raio X (DRX) | 29 |
| 2.7.2 | Análise térmica | 30 |
| 2.7.2.1 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 30 |
| 2.7.3 | Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) | 31 |
| 2.7.4 | Reflectância Difusa (GAP) | 32 |
| 2.8 | Medidor LCR | 33 |
| 2.9 | Teste Catalítico (Solução) | 34 |
| 3 | OBJETIVOS | 36 |
| | SEGUNDA PARTE – ARTIGO | 41 |
| 1 | INTRODUCTION | 43 |
| 2 | MATERIALS AND METHODS | 46 |
| 2.1 | Materials | 46 |
| 2.2 | Film preparation | 46 |
| 2.3 | Characterization of hybrid semi-conductor material | 47 |
| 2.4 | Photocatalytic and electronic measurement tests | 49 |
| 3 | RESULTS AND DISCUSSION | 50 |
| 3.1 | X-ray diffraction | 50 |
| 3.2 | Thermal analysis | 51 |
| 3.3 | Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR) | 52 |
| 3.4 | Band Gap Analysis by Diffuse Reflectance | 53 |
| 3.5 | Electrical Measurements | 55 |
| 3.6 | Photocatalytic Tests | 57 |
| 4 | CONCLUSION | 59 |
| | REFERENCES | 61 |

PRIMEIRA PARTE

INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO

1 INTRODUÇÃO

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Nas últimas décadas, materiais híbridos orgânico/inorgânicos têm atraído muito interesse devido a seu grande potencial de aplicações em vários campos na ciência dos materiais (JOSÉ; PRADO, 2005). Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, em geral, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem (JOSÉ; PRADO, 2005). Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a submicrômetro (100-1000 nm). Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos componentes pelos quais foram formados (SAEGUSA, 1995). Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram e são bastante estudados. A partir da metade do século XX, vem se estudando também materiais híbridos contendo monômeros modificados com metais (FERREIRA, 2014).

A incorporação de materiais poliméricos em materiais inorgânicos é muito interessante, uma vez que a funcionalidade, composição e dimensão dessas macromoléculas permitem projetar propriedades específicas no material híbrido resultante, o que abre novas possibilidades de aplicações potenciais para o híbrido. Maior flexibilidade pode ser adquirida pela

incorporação do material polimérico na matriz inorgânica. Novas propriedades eletrônicas, como condutividade, propriedade redox etc., podem ser obtidas pela introdução de polímeros condutores, e ainda, a incorporação de tintas orgânicas ou polímeros π -conjugados em redes inorgânicas permite alterar as propriedades óticas, tanto linear como não linear (LIVAGE; GANGULLI, 2001).

Os materiais poliméricos estão entre os que apresentam maiores resistividades elétricas, sendo os que apresentam propriedades térmicas e mecânicas mais versáteis (SCHULER et al., 2008). Entre os polímeros se destaca o poliidroxibutirato (PHB) que é um homopolímero, composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono e, reconhecido pela sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Em função de ser biodegradável e da possibilidade de produção integrada à cadeia de açúcar e álcool, o PHB tem despertado interesse tecnológico, científico e comercial (NONATO; MANTELATO; ROSSELL, 2001).

Os semicondutores pertencem a uma das classes de materiais de grande importância tecnológica e integram partes de dispositivos eletrônicos, como transistores, células fotovoltaicas, sensores, fotocatalisadores, etc. (SANTOS, 2008). O grande interesse no desenvolvimento de semicondutores está relacionado, principalmente, às propriedades mecânicas, elétricas, óticas e magnéticas desses materiais, o que lhes permitem tais aplicações (SANTOS, 2008).

Eles são caracterizados por uma banda de valência (BV) cheia e uma banda de condução vazia (BC) a $T= 0$ K, separadas por um *gap* (espaçamento entre as bandas) de energia, relativamente pequeno, $E_g < 2$ eV. Por outro lado, as propriedades óticas dependem sensivelmente da forma das bandas de energia. As transições eletrônicas acompanhadas da

emissão ou absorção de fótons num cristal devem conservar energia e *momentum* (REZENDE, 2004).

A operação dos dispositivos semicondutores é baseada na dinâmica dos portadores de carga elétrica, que são os elétrons e buracos. Os principais processos dinâmicos são a criação de pares elétron-buraco, a recombinação de pares e o movimento coletivo desses portadores (LONGEN, 2010). O movimento coletivo das cargas resulta em corrente elétrica, que consiste no principal mecanismo de transmissão de informação nos dispositivos (SANTOS, 2008).

Considerando as propriedades acima discutidas, o presente trabalho propõe a produção de um material híbrido de PHB/PEG com ferro depositado por meio da técnica *sputtering* para aplicação em dispositivos elétricos e fotocatalisadores.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para a sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa (ZHANG, 2000).

O PHB utilizado é de poliéster produzido por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar, usado na produção de embalagens, itens de descarte rápido e filmes flexíveis.

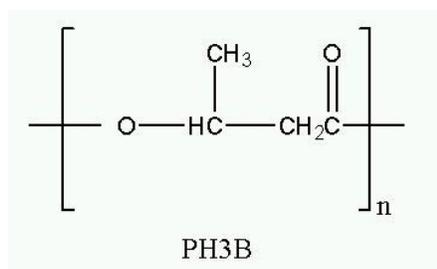
2.1.1 PHB

O polímero biodegradável PHB é o Poliidroxitirato (figura 1). O interesse pelo PHB só aumentou após a década de 50, quando foram realizados estudos sobre as propriedades físicas e químicas incluindo ponto de fusão, diferentes métodos e fontes de extração e, massa molecular (BUENO NETTO, 2000).

No processo de cristalização, o PHB forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e subsequentemente na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material, assim como sua morfologia. O tamanho dos esferulitos influencia diretamente as propriedades mecânicas do polímero, quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço o material, assim como

influenciam também a taxa de degradação do polímero. O número de esferulitos, tamanho e estrutura fina dependem da temperatura de cristalização, grandes estruturas são formadas em temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto uma grande quantidade de pequenos esferulitos é formada em temperaturas mais baixas. Dessa forma pode-se melhorar as propriedades mecânicas do PHB por meio da adição de plastificantes, lubrificantes e agentes de nucleação, ou misturando o PHB com outros polímeros (ALMEIDA, 2005).

Figura 1 Polímero biodegradável Polihidroxibutirato (PHB)



O Polihidroxibutirato (PHB) é um dos homopolímeros mais bem caracterizados da família dos poliidroxicanoatos, que são reconhecidos pela sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Em função de ser biodegradável e da possibilidade de produção integrada à cadeia de açúcar e álcool, o PHB tem despertado interesse tecnológico, científico e comercial. O processo resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO_2 (gás carbônico), CH_4 (metano), componentes celulares e outros produtos se tornando rígidos. Esses materiais rígidos são o poliéster, naturalmente produzido por um processo fermentativo da bactéria que consome glicose, e produz o PHB, como reserva energética (PINTO,2007). O cultivo dessa

2.2 Materiais Híbridos

Segundo José e Prado (2005), as mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares que não são encontradas em uma única substância (JOSÉ; PRADO, 2005).

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos (JOSÉ; PRADO, 2005).

Quando combinados em escala molecular, os nanocompósitos formados promovem o sinergismo entre as propriedades dessas fases, podendo produzir materiais com características e propriedades únicas e inusitadas que não são encontradas nas partes individuais. As particularidades dos novos materiais podem resultar em aplicações como melhoria de propriedades mecânicas, da estabilidade térmica, permeabilidade de gases, retardadores de chama, polímeros eletrólitos, entre outras (SILVÉRIO, 2009).

De acordo com a natureza da interface entre os componentes inorgânico e orgânico, os materiais híbridos podem ser classificados em três classes. Os híbridos da classe I são aqueles em que as fases orgânica e

inorgânica interagem por pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Os híbridos da classe II são constituídos de estruturas nas quais essas fases estão ligadas covalentemente. Por fim, os híbridos da classe III são provenientes da combinação dos dois tipos de interações descritos na classe I e II (JOSE; PRADO, 2005).

2.3 Metal: Ferro

O ferro é um metal de transição considerado um nutriente essencial para humanos desde 1860. A extensão da sua utilidade biológica está na capacidade de existir em diferentes estados de oxidação e de formar muitos complexos diferentes. Como constituinte da hemoglobina, o ferro é requerido para o transporte de oxigênio e dióxido de carbono, estando assim, diretamente envolvido no processo de respiração celular (UMBELINO; ROSSI, 2006).

Entre os metais de transição, o ferro é o mais abundante na crosta terrestre, encontrando-se na proporção aproximada de 5,5%. Para se ter uma ideia, o titânio, o segundo metal de transição mais abundante, está presente na proporção de 0,44 %, e o cobre, outro elemento metálico importante para os organismos vivos, está presente na proporção apenas de 0,01%. Tal abundância do ferro em relação aos demais metais de transição encontra paralelos na composição do sistema solar e do Universo como um todo. Isso acontece porque o ferro é o elemento químico mais pesado que pode ser produzido nas “fornalhas” estelares durante o processo chamado de nucleossíntese – uma cascata de reações de fusão nuclear em que prótons e nêutrons se combinam para se converterem nos átomos, e esses átomos, por sua vez, vão se combinando em outros cada vez mais pesados (ESPÓSITO, 2011).

Apesar de ser abundante na natureza, ele não pode ser absorvido na forma em que se encontra. Isso porque, em nosso planeta, onde os oceanos têm uma grande quantidade de sais dissolvidos e a atmosfera é composta de 20% de oxigênio, todo o ferro está na sua forma mais oxidada, mais “enferrujada”, que é o íon férrico (Fe^{3+}). Essa forma de ferro é caracterizada pela formação de minerais como óxidos ou hidróxidos muito pouco solúveis. Já o íon ferroso (Fe^{2+}) tende a formar compostos mais solúveis. Entretanto, em um ambiente oxigenado ele não é estável e se converte para a forma férrica (ESPÓSITO, 2011).

2.4 Apjoslicação de Materiais Híbridos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro (JOSÉ; PRADO, 2005).

2.4.1 Adsorventes

A adsorção é um processo de separação, no qual uma fase fluída é colocada em contato com uma fase particulada porosa sólida, que tem a propriedade de fixar uma ou mais espécies que originalmente estavam contidas na fase fluída. A adsorção envolve a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases. A parte da fase fluída adsorvida designa-se por adsorvato, enquanto que a fase sólida na qual

se dá a adsorção é o adsorvente. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se for pouco processado, se for abundante na natureza e se for um derivado ou resíduo industrial (CECHETTI et al., 2010).

A adsorção pode ser de dois tipos: adsorção química e adsorção física. Na adsorção física, há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. As interações do tipo van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Na adsorção química, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (DEMIRBAS, 2008).

Um bom adsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse. Os sítios são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do biossorvente. Alguns biossorventes podem ter as suas superfícies modificadas quimicamente com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e, por consequência, aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxil e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos (DEMIRBAS, 2008).

2.4.2 Substâncias orgânicas para dispositivos eletrônicos

Os polímeros consistem de moléculas com estrutura em cadeias longas, lineares e ramificadas, e que resultam da combinação química de certo número de unidades mais simples chamadas monômeros, repetidas de maneira regular ou aleatória. Enquanto que polímeros naturais, são conhecidos desde tempos imemoriais, só no século XX, com o desenvolvimento da indústria

química tornou-se possível a preparação do estudo das mais variadas propriedades e comportamentos (REZENDE, 2004).

Os materiais poliméricos mais utilizados na eletrônica são os “plásticos” que servem de isolantes elétricos para cobertura de fios, para encapsular dispositivos e para fabricar peças com funções variadas. Entretanto, nos últimos anos, foram descobertos polímeros e substâncias orgânicas que conduzem corrente elétrica de forma semelhante a metais, semicondutores ou mesmo supercondutores. Eles também têm propriedades ópticas semelhantes às dos semicondutores, e começa a ser empregados em dispositivos eletroluminescentes. A atividade de pesquisa em torno deles é muito intensa, e espera-se que em poucos anos venham substituir semicondutores e metais tradicionais em diversos dispositivos e sensores eletrônicos (REZENDE, 2004).

2.5 Filmes finos, multicamadas e sputtering

Muitos materiais empregados em dispositivos eletrônicos são fabricados na forma de filmes finos, isto é, camadas com espessuras que variam desde alguns angstroms ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$) até dezenas de microns ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$). Os filmes são feitos com metais, isolantes, semicondutores ou supercondutores, dependendo da aplicação desejada. Eles são usados em inúmeras aplicações, como resistores, capacitores, contatos metálicos em dispositivos semicondutores, camadas magnéticas em dispositivos de gravação, camadas dielétricas em dispositivos opto-eletrônicos, dispositivos de filmes semi ou supercondutores, transistores, etc. (REZENDE, 2004).

Os filmes finos podem ser preparados por vários métodos diferentes, dependendo da composição, estrutura, espessura e aplicação. Todos eles se baseiam na deposição gradual de átomos ou moléculas do material desejado

sobre a superfície de outro material que serve de apoio, chamado substrato (REZENDE, 2004).

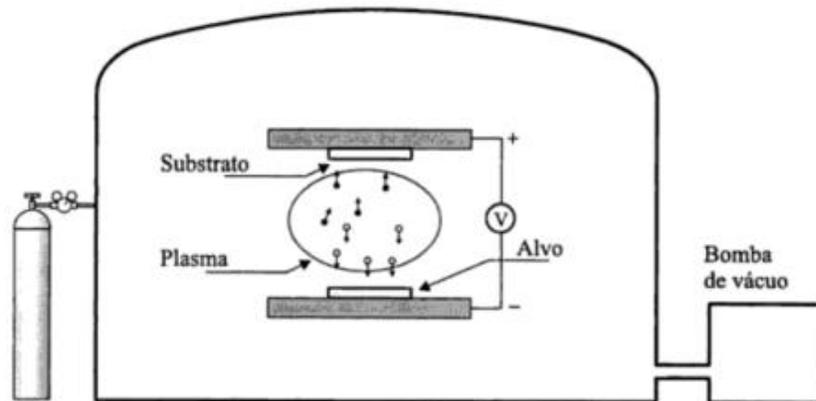
De acordo com Rezende (2004) a grande evolução nas técnicas de vácuo nas últimas décadas possibilitou o aperfeiçoamento dos processos de deposição de filmes finos. Atualmente é possível fabricar e evacuar câmaras com volumes da ordem de 1m^3 , atingindo rotineiramente pressões tão baixas quanto $10^{-11} - 10^{-9}$ Torr (1 Torr = 1mm de Hg). Isso possibilita a fabricação de filmes finos através da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas, uma sobre a outra, por meio de diversas técnicas diferentes. Em todas as técnicas o processamento é feito numa câmara de alto vácuo, e consta de três etapas: na primeira etapa os materiais que servem de matéria-prima são fragmentados em átomos neutros, íons ou moléculas, por meio da ação de fontes térmicas, ou de um plasma, ou um laser, ou bombardeamento por elétrons ou íons acelerados; na segunda etapa, o vapor físico formado pelos fragmentos da matéria é transportado na direção do substrato; finalmente, na terceira etapa, os fragmentos depositados no substrato reagem física ou quimicamente entre si, nucleando e formando porções maiores de material, resultando o filme desejado. As principais diferenças entre os métodos estão na primeira etapa.

Uma técnica de deposição de filmes e multicamadas, empregada em instalações industriais e que foi usada nesse trabalho, é a vaporização catódica, também chamada de pulverização (*sputtering*), cujo equipamento básico está demonstrado na Figura 3. Antes de iniciar o processo de deposição, a câmara é evacuada permanecendo com pressão muito baixa ($10^{-11} - 10^{-8}$ Torr) durante várias horas, para eliminar gases residuais. Em seguida um gás nobre (Ar, Ne) é injetado na câmara com pressão da ordem de 10^{-3} Torr, formando uma amostra inerte. Uma diferença de potencial a ordem de alguma KV é então aplicada entre os suportes do substrato e do alvo que contém a matéria-prima a

ser pulverizada, ionizando o gás da região e formando um plasma. Os íons do plasma são acelerados pela diferença de potencial, adquirindo energia suficiente para fragmentar o material do alvo e formando o vapor que é depositado no substrato.

O processo pode empregar vários alvos, possibilitando assim depositar um filme de certo material para outro diferente, sucessivamente, formando uma multicamada. Os sistemas atuais de vaporização catódica utilizam ímãs permanentes para criar um campo magnético que serve para cofinar o plasma na região do alvo, aumentando a eficiência do processo (*magnetron sputtering*). A alta tensão aplicada pode ser *dc*, utilizada para vaporizar metais, ou *rf*, mais adequado para materiais isolantes. Os aperfeiçoamentos usados na vaporização catódica têm tornado essa técnica cada vez mais poderosa, contribuindo para disseminar seu uso no processamento de dispositivos eletrônicos, tanto na pesquisa em laboratório quanto em plantas industriais (REZENDE, 2004).

Figura 3 Componentes básicos de um sistema de vaporização catódica, ou pulverização (sputtering).

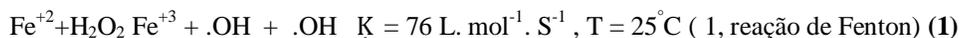


2.6 Fotocatálise

O termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados que se baseiam na geração do radical hidroxila altamente reativo. Esses radicais são gerados nesse tipo de fotocatalise quando um fotocatalisador (sólido semicondutor) é irradiado por radiação com energia igual ou superior ao seu *band gap*, provocando a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/lacuna em sua superfície. Essa lacuna pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador, formando radicais hidroxila, enquanto que o elétron na banda de condução reage com o O₂, formando espécies de oxigênio reativas como peróxido e ânions superóxidos. Um aspecto crítico da eficiência desse processo é a alta probabilidade de recombinação elétron/

lacuna, que compete com a separação entre as cargas fotogeradas (DEZZOTTI, 2003).

Geralmente, os materiais utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como Fe₂O₃, ZnO, ZnS, CdS e TiO₂ (DEZZOTTI, 2003). A alta reatividade do radical •OH resulta em reações rápidas, da ordem de 1×10^{10} , e inespecíficas com os distintos substratos, o que implica que a velocidade de reação normalmente é limitada pela velocidade de difusão. Quando é utilizado Fe³⁺ ao invés de Fe²⁺ e H₂O₂ em excesso (reação tipo Fenton), outros radicais de menor potencial de oxidação como hidroperoxila (HO₂•) e ânion superóxido (O₂•⁻) também são formados. A proporção na qual esses radicais são produzidos é determinada pelo pH, pois a protonação do ânion superóxido ocorre em meio ácido, cujo equilíbrio apresenta pKa de 4,88, como na Equação (1).



A imobilização catalítica tem despertado muito interesse por parte dos investigadores. A atividade catalítica de nanopartículas ferromagnéticas depende largamente do método de preparação utilizado, da quantidade de sílica aplicada, da temperatura de sintetização do produto e da composição das fases (GAO et al., 2003).

2.7 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização são usadas para estudar as propriedades dos materiais como cristalinidade, defeitos, contornos, composição, fases, poros, entre outros.

2.7.1 Difração de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios X tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais poliméricos. Entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Isso é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d\sin(\Theta) \quad (2)$$

Em que:

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

Θ : ângulo de difração

Entre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa dessas fases (SANTOS, 1989).

2.7.2 Análise térmica

A análise térmica representa um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função de temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

2.7.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Segundo Skoog, Holler e Nieman (2002) a calorimetria diferencial de varredura (DSC) é a técnica que mede a temperatura e a taxa de calor associados a transições em matérias com uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Não geram picos nas curvas de DCS, apresentando-se como um deslocamento da linha base.

Principais parâmetros determinados pela calorimetria diferencial de varredura: temperatura de transição vítrea (mudança de linha base), calor específico (mudança de linha de base), temperatura de fusão (endotérmico), temperatura de cristalização (exotérmico), oxidação (exotérmico), pureza (endotérmico), cinética de reação (endo e exotérmico) e estabilidade térmica (endo e exotérmico).

2.7.3 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho foi uma técnica para a análise de materiais laboriosos no laboratório por mais 70 anos. Um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências de vibrações entre as ligações dos átomos que compõem o material. Porque cada material diferente é uma combinação única de átomos, não há dois compostos a produzir o mesmo espectro infravermelho exato. Portanto, espectroscopia de infravermelho pode resultar em uma identificação positiva (Análise qualitativa) de cada tipo diferente de material. Além disso, o tamanho dos picos no espectro é uma indicação direta da quantidade de material presente. Com algoritmos de software modernos, infravermelho é uma excelente ferramenta para a análise quantitativa (THERMO NICOLET, 2001).

Infravermelho com Transformata de Fourier (FT-IR). A espectrometria foi desenvolvida a fim de ultrapassar as limitações encontradas com os instrumentos de dispersão. A principal dificuldade foi o processo de digitalização lenta. Um método para a medição de todas as frequências de infravermelhos simultaneamente, em vez de individualmente. A solução foi desenvolvida empregando-se um dispositivo óptico muito simples, chamado interferômetro. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências de infravermelhos "codificados" nele. O sinal pode ser medido muito rapidamente, normalmente na ordem de um segundo ou mais. Assim, o elemento tempo por amostra é reduzido para uma questão de alguns segundos, em vez de vários minutos (THERMO NICOLET, 2001).

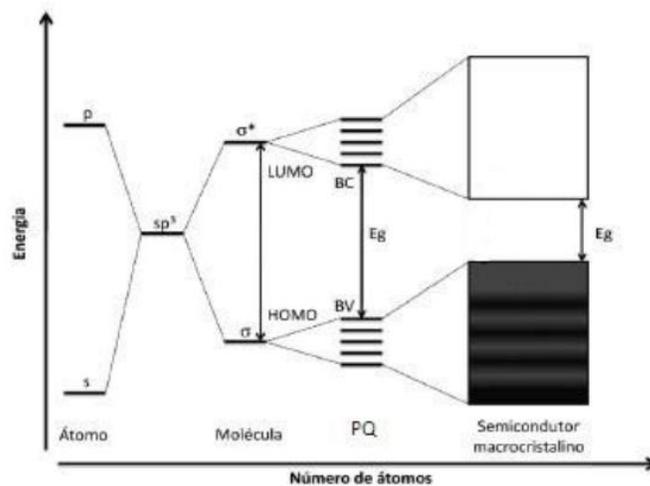
É necessário um meio de "descodificar" as frequências individuais. Isso pode ser conseguido através de uma técnica matemática conhecida

como transformata de Fourier. Essa transformação é realizada pelo computador que, em seguida, apresenta ao utilizador a informação espectral desejada para análise (THERMO NICOLET, 2001).

2.7.4 Reflectância Difusa (GAP)

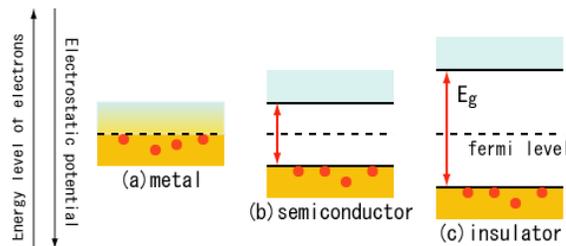
O valor da lacuna energética do material (Figura 4) está diretamente associado com interação entre os orbitais atômicos para sistemas com aproximadamente 2000 entidades nucleares ou monoméricas que são indistinguíveis do ponto de vista de orbitais atômicos (BOMFIM, 2007). A transferência de carga nesses compostos ocorre devido à energia da luz ser maior ou igual à lacuna energética. Assim, esses valores são suficientes para que o elétron nesses materiais saia da banda de valência (BV), posição ocupada pelo elétron de mais baixa energia, até um nível de energia mais alto na banda de condução (BC), gerando o par recombinante “elétron/buraco” (elétron que foi excitado para BC/buraco deixado pelo elétron excitado ao sair da BV).

Figura 4 Modelo Energético de Orbital molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas e o correspondente espaçamento dos níveis de energia



Os valores da lacuna energética classificam os materiais em condutores, semicondutores e isolantes. O valor da banda proibida depende da temperatura do material, e defeitos estruturais (OLIVEIRA, 2013).

Figura 5 Lacuna energética dos materiais condutores, semicondutores e isolantes



2.8 Medidor LCR

Um medidor de LCR é um dispositivo usado para testar a impedância elétrica de uma peça de equipamento. Em operação, é capaz de identificar a medição da resistência de um objeto e a corrente elétrica constante. Isso é mais útil quando se lida com corrente alternada (AC). Um tipo de medidor de LCR vai determinar a alteração relativa na magnitude das variações repetitivas das amplitudes, como tensão e corrente (BRANCO, 2012).

Indutância é uma das principais propriedades que um medidor de LCR irá testar. Indutância é uma alteração no fluxo de corrente através de um circuito, e alguns dispositivos, tal como um resistor. Esses dispositivos impedem que a mudança ocorra. Isso é chamado de força eletromotriz. Como as correntes elétricas produzem campos magnéticos que reduzem a taxa de alteração na corrente, a LCR irá medir a proporção de fluxo magnético (BRANCO, 2012).

De acordo com Branco (2012), um medidor LCR (figura 5) também irá medir a capacidade de um objeto de continuar a manter uma carga elétrica. Isso é conhecido como capacitância. O medidor pode testar a quantidade de carga armazenada em um ponto específico conhecido como potencial elétrico. Normalmente, medido em volts, o potencial elétrico mostra a carga exata estática no campo elétrico do objeto. Por exemplo, os testes são conduzidos em uma variedade de indústrias para assegurar que um produto elétrico está funcionando corretamente.

Figura 6 Medidor de mão LCR



2.9 Teste Catalítico (Solução)

Um espectro ultravioleta visível é essencialmente um gráfico (ou plotagem) da absorbância *versus* o comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível. Tal espectro pode facilmente ser produzido pelos espectrofotômetros mais sofisticados. Ele utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter

informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra (OLIVEIRA FILHO; SARAIVA, 2014).

O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvido pela amostra (OLIVEIRA FILHO; SARAIVA, 2014). A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I . A transmitância da amostra é definida pela razão (I/I_0), a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorbância de ambos é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda. Os espectrofotômetros mais sofisticados normalmente fazem isso automaticamente (MENDHAM et al., 2002).

O método utilizado para determinar quantitativamente a concentração de substâncias em solução, que absorvem radiação, usa a Lei de Beer-Lambert (Equação 3): $A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L$ (3)

Em que A é a absorbância medida, I_0 é a intensidade da luz incidente a um dado comprimento de onda, I é a intensidade transmitida pela amostra, L é o caminho óptico pela amostra (distância que a luz percorreu por ela), ϵ é uma constante conhecida como absortividade molar (a qual varia de substância para substância), e c é a concentração da substância em (mol/L) (OLIVEIRA FILHO; SARAIVA, 2014).

A concentração também pode ser dada em (g/L), em que em vez de ϵ , pode ser utilizado a absortividade. Então, temos a relação entre ϵ e α dada pela Equação 4: $\epsilon = \alpha \cdot MM$ (4)

Em que MM é a massa molecular da substância analisada (MENDHAM et al., 2002).

3 OBJETIVOS

Tendo em vista as inúmeras vantagens do uso da técnica de *sputtering* e os benefícios de materiais híbridos, neste trabalho teve-se como foco a obtenção de materiais híbridos a partir do PHB/PEG com Fe depositado por *sputtering* para aplicação em diversas áreas. Objetivou-se o desenvolvimento do material híbrido PEG + PHB + Ferro. Esse material híbrido foi caracterizado por diversas técnicas, quanto às propriedades químicas e físicas, como também avaliação da capacidade catalítica em processos fotocatalíticos frente ao corante azul de metileno e, a avaliação das propriedades eletrônicas do material híbrido para aplicações em dispositivos eletrônicos.

O trabalho está dividido em duas partes: a primeira está centralizada nos estudos já descritos na literatura, os quais estão mencionados no referencial teórico; a segunda diz respeito ao artigo, em que se tem os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. M. S. **Análise por XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHB**. 2005. 78 f. Tese (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BOMFIM, B. L. **Nb2O5 como fotocatalisador para degradação de índigo de carmina**. 2007. 55 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BRANCO, R. **Características de um medidor de LCR**. 2013. Disponível em: <<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6051-caracteristicas-de-um-medidor-de-lcr/>>. Acesso em: 23 jun. 2015.

BUENO NETTO, C. L. et al. **Processo para produzir polihidroxicanoatos a partir de açúcares extraídos da cana de açúcar**. Patente brasileira PI 9103116-8. 2000.

CECHETTI, R. et al. Utilização de adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes têxteis. In: ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 2., 2010, Toledo. **Anais...** Toledo: UTFPR, 2010. p. 46-49.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 57, n. 2/3, p. 220-229, 2008.

DEZZOTTI, M. **Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2003. (Apostila).

ESPÓSITO, B. P. **Ferro: um metal que vale ouro**. 2011. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/ferro_um_metal_que_vale_ouro>. Acesso em: 22 out. 2014.

FERREIRA, G. R. **Híbridos orgânico-inorgânicos a partir de íons metálicos**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

GAO, Z. et al. Localization of the Raf-like kinase CTR1 to the endoplasmic reticulum of Arabidopsis through participation in ethylene receptor signaling complexes. **Journal of Biology Chemistry**, Rockville, v. 278, p. 34725-34732, 2003.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, Mar./Apr. 2005.

KAHOVEC, J.; FOX R. B.; HATADA, K. Nomenclature of regular single-strand organic polymers. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, n. 10, p. 1921–1956, 2002.

LIVAGE, J.; GANGULLI, D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Amsterdam, v. 68, p. 365-381, 2001.

LONGEN, F. R. **Semicondutores magnéticos diluídos do tipo (Zn, Co, Fe) O sintetizados por liofilização**. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 4, p.7055-7011, 2003.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Berlin, v. 71, 307-312, 1994.

MENDHAM, J. et al. **Vogel**: análise química quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

NONATO, R. V.; MANTELATO, P. E.; ROSSELL, C. E. V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 57, p. 1-5, 2001.

OLIVEIRA FILHO, K. S.; SARAIVA, M. F. O. **Tutorial sobre espectroscopia do Instituto de Física da UFRGS**. Disponível em: <<http://astro.if.ufrgs.br/rad/espec/espec.htm>>. Acesso em: 16 out. 2014.

OLIVEIRA, H. S. **Óxidos de ferro dopados com vanádio ou níbio como catalisadores em reações de oxidação**. 2013. 77 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Minas gerais, Belo Horizonte, 2013.

PINTO, C. E. S. **Estudos do efeito da pressão e incorporação de fibras de cana-de-açúcar nas propriedades do PHB**. 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 542 p.

SAEGUSA, T. Macromolecules. **Pure and applied chemistry**, Oxford, v. 67, n. 12, p. 1965–1970, Jan. 1995.

SANTOS, E. B. **Sinergismo de propriedades em semicondutores com estrutura hierárquica**. 2008. Qualificação (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: E. Blücher, 1989. v. 1.

SCHULER, T. E. et al. Synthesis and characterization of semiconductor polymers having different phenylene vinylene conjugation lengths. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 43, p. 541-545, 2008.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 1 mar. 2016.

SILVÉRIO, F. **Preparação e caracterização de materiais híbridos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e siliconas aniônicas**. 2009. 131 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

THERMO NICOLET. **Introduction to fourier transform infrared spectrometry**. Tipo: catálogo/ 2001. Disponível em: <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2014.

UMBELINO, D. C.; ROSSI, E. A. Deficiência de ferro: consequências biológicas e propostas de prevenção. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Araraquara, v. 27, n. 2, p. 103-112, 2006.

ZHANG, J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. **Polymer**, Tokyo, v. 8, n. 15, p. 2569-2578, 2000.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

**ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF HYBRID
SEMICONDUCTOR POLYHYDROXYBUTYRATE/IRON**

ABSTRACT

In this work, the PHB films with PEG were prepared using the solvent evaporation technique (casting). The hybrid materials were obtained by deposition/dispersion of iron (FeO) over pure PHB film using an RF source and DC sputtering with a power of 50 Watts, for application in electric and photocatalytic devices. The hybrids were characterized by Diffractometry X-ray (DRX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the band gap was measured by Shimadzu spectrophotometer coupled a diffuse reflectance detector. The electrical capacitance measurements, resistance, impedance and inductance were conducted in an LCR meter. The X-ray diffraction patterns for the hybrid PHB and PHB/Fe showed no shift in the peaks, only a lower intensity was observed. The DSC showed that the influence of iron caused the decrease of the biopolymer melting temperature of PHB/PEG/Fe. No changes or appearance of new bands was identified through infrared, which is probably due to the small amount of iron used in the deposition. Through the analysis of the spectra it can be said that there was no iron interaction with the PHB using the iron sputtering deposition technique. The PHB/PEG showed a band gap of 4.14 eV, an almost insulating characteristic. Unlike the hybrid, PHB/PEG/Fe showed a lower bandgap, 2.63 eV, characteristic of a semiconductor. The decrease in band gap may facilitate treatment in the transition of electrons between the valence bands, such as the Fenton process and photocatalysis and application of the hybrid material devices. The photocatalytic test hybrid PHB/PEG/Fe had a higher color removal compared to PHB/PEG using ultraviolet (UV) light. And, the electrical tests confirm the production of a semiconductor hybrid polymer.

Keywords: Semiconductor. Hybrid. Iron.

1 INTRODUCTION

The latest technologies require materials with a combination of properties not found in conventional materials. In recent decades, organic hybrid/inorganic materials have attracted much interest because of their great potential applications in various fields in materials science [1]. The organic-inorganic hybrid materials are formed by the combination of organic and inorganic components that generally have complementary properties giving rise to a single material with different properties from those from which it originated [1]. These materials are homogeneous, due to the mixing of the components at the molecular level, usually on a sub-micron nanometer-scale (100-1000 nm). While such materials are macroscopically homogeneous, their properties reflect the chemical nature of the components for which they were formed [2]. The organic-inorganic hybrid materials were and are extensively studied. From the mid-twentieth century, hybrid materials have also been studied containing monomers modified with metals [3].

Incorporation of inorganic materials into polymeric materials is very interesting, since the functionality, composition and size of these macromolecules allow designing specific properties in the resultant hybrid material, which opens new potential application possibilities for the hybrid. Greater flexibility can be gained by incorporating the polymeric material in the inorganic matrix. New electronic properties such as conductivity, redox property etc. can be obtained by introducing conductive polymers. Further, the incorporation of dyes or organic π -conjugated polymers in inorganic networks allows changing the optical properties, either linear or nonlinear [4].

Polymeric materials are among those which have higher electrical resistivities, and those with more versatile thermal and mechanical properties [5]. Among the polymers polyhydroxybutyrate (PHB) stands out, which is a

homopolymer comprising monomer units of four carbon atoms and recognized for its biocompatibility and biodegradability. Because it is biodegradable and the possibility of its integration in the chain of sugar and alcohol, PHB has aroused technological, scientific and commercial interest [6].

A few years ago, however, the concept that these materials are exclusively electrical insulation was changed with the discovery of Conductive Polymers [5]. A key property of a conducting polymer is the presence of conjugated double bonds along the polymer chain. In conjunction, the bonds between the carbon atoms are alternately single and double. Each link contains a "sigma" link (σ) which forms a strong chemical bond. On the other hand, each double bond also contains a "pi" (π) link less strongly localized and therefore weaker [7]. However, not just the material has conjugated double bonds [7]. In order for it to become electrically conductive, it has to be disturbed, that is, electrons should be removed or inserted. This can be done by doping or development of hybrid materials.

These semiconductors belong to one of the material classes of great technological importance and integrated in electronic devices such as transistors, photovoltaic cells, sensors, photocatalysts, etc. [8]. The great interest in the development of semiconductors is mainly related to mechanical, electrical, optical and magnetic properties of these materials can allow such applications[8].

The semiconductors are characterized by a valence band (BV) full and an empty conduction band (BC) $T = 0$ K, separated by a relatively low energy gap (spacing between bands) $E_g < 2$ eV. Moreover, the optical properties depend substantially on the shape of the energy bands. The electronic transitions accompanied by the emission or absorption of photons in a crystal must conserve energy and momentum [9].

The operation of semiconductor devices is based on the dynamics of the electric charge carriers, which are electrons and holes. The main dynamic processes are the creation of electron-hole pairs, recombination of pairs and the collective movement of these carriers [10]. The collective movement of charges results in electric current, which is the main information transmission mechanism in devices [8].

This paper proposes the production of a hybrid material PHB/PEG iron deposited by the sputtering technique for use in electrical devices and photocatalysis.

2 MATERIALS AND METHODS

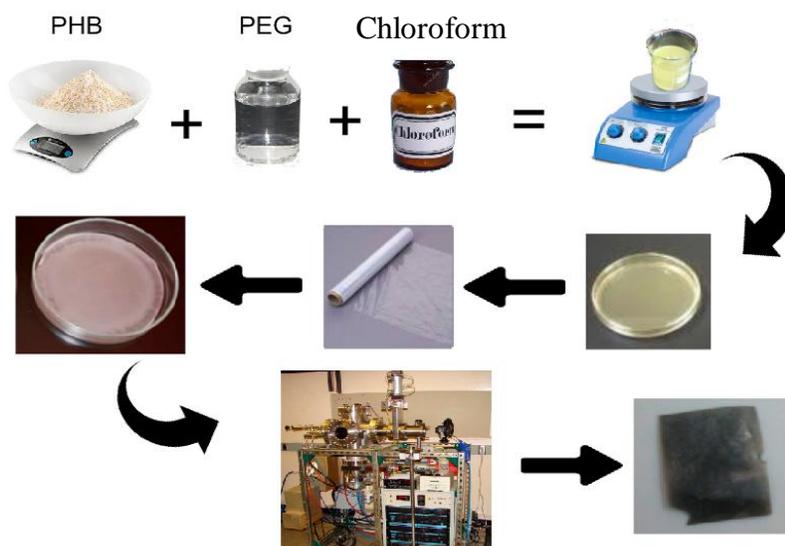
2.1 Materials

PHB from Biocycle® (Figure 1), were conceded by PHB industrial S/A (Serrana, São Paulo, Brasil) of the Balbo group. Polyethylene glycol, Arcsul 400 brand was used as plasticizer and chloroform P.A. from Merc was used as solvent and iron zero valence(Fe^0).

2.2 Film preparation

The PHB films were produced by a solvent evaporation technique (Casting). 3g of PHB were weighed(Biocycle®, PHB Industrial, Serrana, SP) and 0.45g of PEG as plasticizer (15% of the mass of the PHB) in a beaker of 250ml and 100ml of chloroform was added as solvent. The mixture was heated under constant agitation until reaching 60 degrees in a closed flask. The mixture rested for 10 minutes under a temperature of 60 degrees. Utilizing a beaker, 10 ml of the mixture were poured onto petri dishes. The mixture, covered by film for a slow dry, dried out at ambient temperature,. After drying the films were removed from the petri dishes, which were stored in polyethylene bags.

Figure 1 Scheme of the PHB/PEG film preparation with iron by sputtering



The hybrids PHB/PEG/Fe were obtained in the nuclear technology development center (CDTN/UFMG). The hybrid materials were obtained by deposition/dispersion of iron (Fe⁰) over a film of pure PHB utilizing an RF source and DC sputtering with a 50-wattpower, thickness between 30-40 nm, base pressure of 3.5×10^{-5} and a working pressure of 3.8×10^{-2} mbar (Figure 1).

2.3 Characterization of hybrid semi-conductor material

In order to characterize the phases of the material, we utilized the DRX technique with the XRD patterns SHIMADZU, model XRD-7000 X-RAY utilizing a copper tube and radiation Cu K α =1,54051. The analysis was conducted at an angle of 20 degrees varying from 4 to 60 degrees and sweep velocity of 40 min. The analysis of DSC allows for the determination of vitreous transition temperatures (T_g) and fusion (T_m) the heat or fusion enthalpy (ΔH_m).

The sample was analyzed under nitrogen atmosphere (50 mL.min⁻¹), with heating velocity of 10°C/minute on a Perkin Elmer DSC 60 apparatus equipment, previously calibrated with an aluminum melting pot. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) is a technique utilized for analysis of the material absorption peaks, which correspond to the vibration frequencies of bonds among atoms that comprise them. The film analysis results were carried out in an Elmer 1000 (FTIR) equipment. The range of analyses was from 4000 to 400 cm⁻¹, 4 cm resolution and 2 cm interval.

The band gap spectrum was collected in the visible ultra violet region (200-800 nm) utilizing a Shimadzu 3550 spectrophotometer coupled to a diffuse reflectance detector. Data of absolute reflectance obtained were converted to the Kubelka-Munk reference function (Eq.01).

$$\frac{F(R)}{2R} = \frac{(1-R)^2}{S} = K \quad (1)$$

Where R is the absolute reflectance, K is the absorption coefficient and the scattering coefficient is S. The band gap calculation was derived by Eq.02. It was determined by Tauc formalism in which only direct transitions with n=1/2 was considered.

$$A h \gamma^\alpha = (F(R) \cdot h \gamma)^\alpha, \quad (2)$$

Where α is the absorption coefficient, h is Planck's constant, γ is the radiation frequency.

2.4 Photocatalytic and electronic measurement tests

The two types of films (PHB/PEG & PHB/PEG/ Fe) were treated under the same photocatalytic conditions. We used a 10 ppm methylene blue solution in a structure containing the ultraviolet and visible light, the materials, (dimensions: 1.5cm x 1.0 cm), were placed into these solutions leaving them for 1 hour for adsorption. After 1 hour, the lamp was turned on. During the treatment, aliquots were removed for the catalytic test at times of 30, 60, 180, 360 and 480 minutes. Absorption spectra in the ultraviolet-visible region (200-800nm) were registered in UV-Vis SPECTROPHOTOMETER 2600 SHIMADZU belonging to the Physical Chemistry Laboratory / DQ-UFGM.

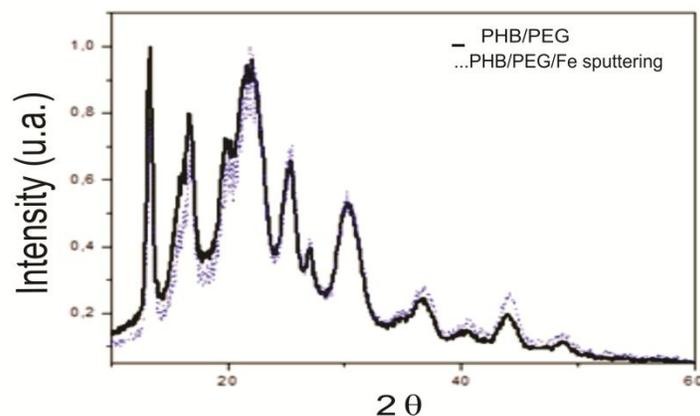
As for the capacitance measurements, resistance, impedance and inductance they were taken in a hand held LCR meter U1731C / U1733C, with a resolution of 20,000 units, 0.2% precision, wideband width LCR, with selectable test frequency (100 Hz, 120 Hz, 1kHz, 10 kHz and 100 kHz) belonging to the Laboratory of Physics / DEX-UFLA. The LCR meter is used to determine data specific electrical magnitudes. These LCR meters meet all the safety requirements of IEC-1010-1 and CAT II.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 X-ray diffraction

The X-ray diffraction patterns for the hybrid PHB and PHB/PEG/Fe are shown in Figure 2. It is observed a diffraction profile 2θ equal to approximately 13.2° , 17.1° and 20.3° for the most intense peaks, and the peaks at 22.0° , 25.3° , 27.1° , 30.3° , 36.9° , 40.6° , 44.0° and 49.0° represented by medium and small peaks. Similar results were reported in the literature [11,12]. According to Thiré (2006)[12], the profile of the pure PHB sample displays well-defined peaks at 2θ equal to 13.6° , 17.1° , 21.7° , 22.7° and 25.6° , which correspond to reflections 20,110,101,111 and 121, respectively, and an orthorhombic type unit cell.

Figure 2 Diffraction Spectrum of X-rays of PHB and PHB/PEG/Fe

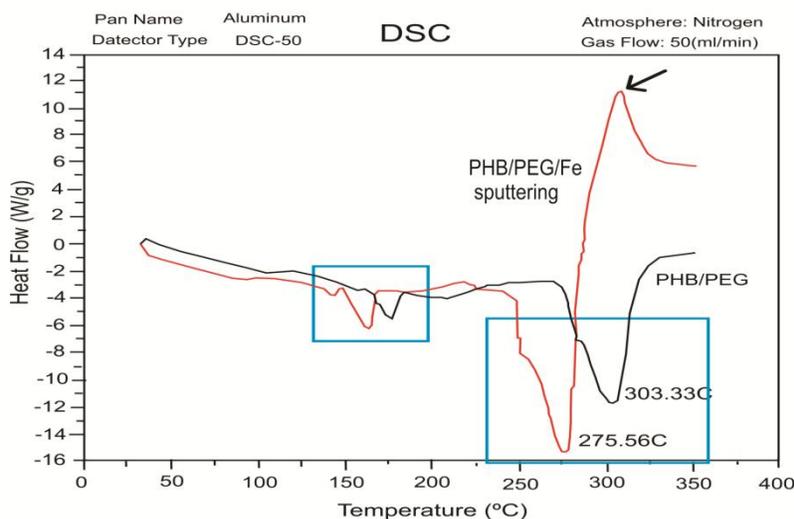


There was no shift of the peaks in hybrid film PHB/PEG/Fe, only a lower intensity can be observed.

3.2 Thermal analysis

Figure 3 shows the differential scanning calorimetry results for the film obtained from PHB and PHB/PEG/Fe hybrid obtained after sputtering. The thermal events that generate DSC curve changes are basically of first and second order transitions [13]. The first-order transitions are enthalpy changes (endothermic or exothermic) and give rise to the formation of peaks. Endothermic peaks may be observed from 50 to 350°C for PHB and 50°C to 340°C for hybrid PHB/PEG/Fe. An exothermic peak above 300°C was only observed for the hybrid PHB/PEG/Fe (Figure 3).

Figure 3 Differential scanning calorimetry (DSC) of PHB and PHB/PEG/Fe (sputtering).



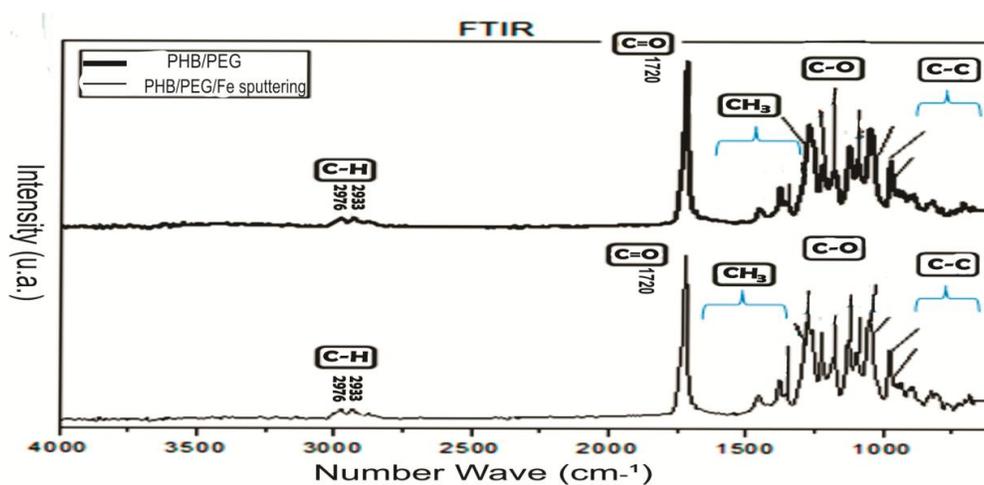
Exothermic events can be observed in polymers: crystallization, polymerization reactions, curing, oxidation, oxidative degradation, absorption and others. Endothermic events may be melting, weight loss, desorption and reduction reactions [13]. At approximately 145°C there is a crystallization peak for hybrid PHB/PEG/Fe and at about 170°C for PHB. Melting peaks were observed at about

155° C and 275.56°C for hybrid PHB/PEG/Fe and 175°C and 303.33°C for pure PHB, which indicates an influence of iron on the reduction of the biopolymer melting temperature of PHB. At 300°C there is a crystallization peak only for hybrid PHB/PEG/Fe. According to Popescu et al. (2011)[14] peaks located at about 300°C may be due to fusion of the organic part of the hybrid processing and possible iron oxide phase structures. The results observed for the pure PHB biopolymer agree with values reported by Reis et al. (2015)[15] and Reis et al. (2008)[16] in work with PHB copolymer blends and composites.

3.3 Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR)

The FTIR spectra corresponding to the PHB film and PBH / Fc hybrid film are illustrated in Figure 4.

Figure 4 Infrared spectrum with normalized Fourier Transforms (FTIR)



The spectra corresponding to the PHB and PHB/PEG/Fe illustrate intense absorption bands and polyester characteristics due to axial deformation of the

carbonyl C = O 1720 cm^{-1} . This major band was reported by Moraes (2004), Duarte (2004), Imam et al (1998) and Mozarovska and Grozdanov (2009)[17–20], and the last band refers to the stretch mode of the crystalline PHB [21].

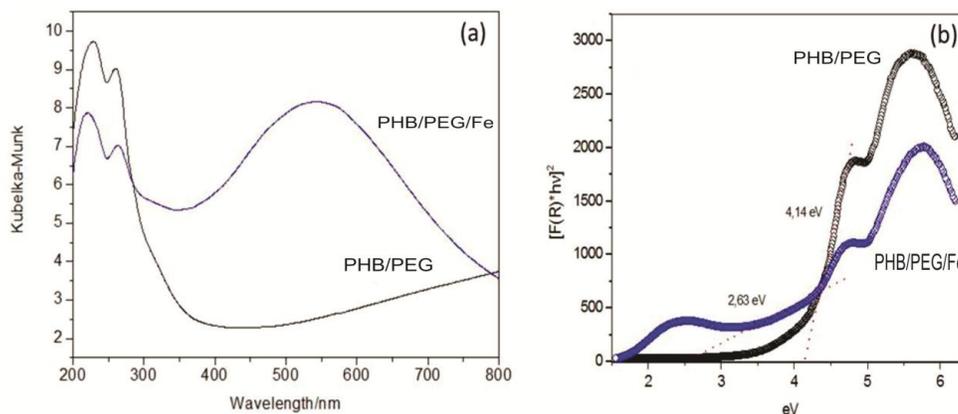
Bozarovska and Grozdanov (2009)[20] point out that the peaks between 1290 and 1060 cm^{-1} for the pure PHB sample are related to deformations and links C-O-C of the crystalline portion of the biopolymer. The C-O stretching bands appearing between 1300 and 1000 cm^{-1} are characteristic of the ester group. Since the bands located between 980 and 950 cm^{-1} are due to axial deformation of the carbon-carbon bond.

No changes or appearance of new bands was identified by infrared which is probably due to the small amount of iron used in the deposition. Through the analysis of the spectra it can be said that there was no iron interaction with the PHB using the iron deposition technique by sputtering.

3.4 Band Gap Analysis by Diffuse Reflectance

The diffuse reflectance technique UV-Vis was used as a tool to verify emission bands characteristic of the material and estimating the band gap values for the pure PHB and PHB hybrid materials containing Fe (Figure 5).

Figure 5 Absorption spectrum in the UV-vis considering (a) Remission of the Kubelka-Munk function (b) Energy band gap by Tauc



The two bands that appear below 300 nm are characteristic of PHB and it can be observed that when we decrease the amount of PHB on the surface there is a reduction in absorbance bands (PHB/PEG/Fe). Above 400 nm, the pure PHB does not show significant absorbance, since PHB/PEG/Fe presents a band between 450 and 650nm where the maximum absorbance of the hybrid material was at 550 nm (Figure 5a).

In Figure 5(b), it is observed that PHB has a band gap of 4.14 eV, an almost insulating characteristic. Unlike the hybrid PHB/PEG/Fe, it showed a smaller band gap, 2.63eV. The material band gap decrease may facilitate treatments in which the transition of electrons between valence bands are necessary, such as in the Fenton process and photocatalysis and application of the hybrid material in electronic devices. Where the structure of the energy bands in the solid defines the material as insulation, where the filled valence band is separated from the empty conduction band by a relatively large spacing between bands (> 2 eV) and semiconductors where the spacing between the bands is relatively narrow (< 2 eV) [22].

3.5 Electrical Measurements

Table 1 shows that the resistance measurements of hybrid materials presented values of 18.66 K Ω the 20.33K Ω (measured in Volts / Ampere) at different frequencies studied (100 Hz to 110,000 Hz). Lower resistance values were observed for films of PHB / pure PEG 1,000 Hz and higher frequency (107 Volt / Ampere). The hybrid materials PHB/PEG/Fe showed lower values for resistance when compared to materials without the Fe⁰ zero when measurements were performed at the same frequency 110,000 Hz. Electrical resistance is the ability of a body to oppose any passage of electric current, even when there is a potential difference applied. Thus it is observed that the hybrid material allows electrical passage, which corroborates the band gap results, where there was a lower band gap value for hybrid PHB/PEG/Fe. The capacitance or amount of electric energy that can be stored on other by a determined voltage and the amount of alternating current through the capacitor at a certain frequency is presented in Table 1.

Table 1 Electronic Measurements of the materials with and without Fe0 deposition by sputtering obtained using an LCR meter with accuracy of 0.2%

| PHB/PEG/Fe Sputtering deposited side | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| Frequency (Hz) | Resistance (K Ω) | Capacitance (nF) | Impedance (K Ω) | Inductance (mH) |
| 100 | 18,66 | - | 20,48 | 1082 |
| 120 | 18,93 | - | 20,78 | 864,33 |
| 1000 | 20,42 | - | 20,66 | 84,3 |
| 10.000 | 20,34 | 21,5 | 20,87 | 12 |
| 110.000 | 20,33 | 2,39 | 20,12 | 0,757 |
| PHB/PEG/Fe Sputtering reverse side | | | | |
| Frequency (Hz) | Resistance (K Ω) | Capacitance (nF) | Impedance (K Ω) | Inductance (mH) |
| 100 | - | 0,0005 | - | - |
| 120 | - | 0,00025 | - | - |
| 1000 | - | 0,00233 | 61,2 | - |
| 10.000 | - | 0,001925 | - | -131300 |
| 110.000 | 130 | 0,00164 | - | -1550 |
| PHB/PEG pure | | | | |
| Frequency (Hz) | Resistance (K Ω) | Capacitance (nF) | Impedance (K Ω) | Inductance (mH) |
| 100 | - | 0,001 | - | - |
| 120 | - | 0,0028 | - | - |
| 1000 | - | 0,0028 | 55 | - |
| 10.000 | - | 0,002042 | - | -123050 |
| 110.000 | 107 | 0,001652 | 0 | -1526 |
| Unidades | Ω = Volt/Ampere | F = Coulomb/Volt | Ω = Volt/Ampere | H = Weber/Ampere |

It is noted that measurements obtained at 0,000 and 110,000 Hz showed higher capacitance values for the hybrid material - PHB/PEG/Fe. The 10,000 Hz PHB hybrid/Fe showed 21.5nF capacitance.

The impedance indicates the total opposition that a circuit offers to the flow of electric current in a variable time. The impedance of Hybrid PHB/PEG/Fe was less than the PHB/pure PEG material, that is, hybrids offered a lower opposition to the current flow (20.66 K Ω 55 K Ω against a 1000 Hz frequency). The inductance values (mH), in other words, the relationship between magnetic flux and the current that produces it, were higher for PHB/PEG/Fe hybrids. These electronic measurements showed that the PHB/PEG/Fe hybrid presented ideal values for application of this material as a dielectric or substrate in electronic resistors or other applications that aim to apply a biopolymer in various areas of bioelectronics and green electronics.

3.6 Photocatalytic Tests

The performance of PHB and PHB/PEG/Fe in the photocatalytic process can be seen in Figure 6.

Figure 6a exhibits that PHB/PEG/Fe hybrid showed a greater color removal compared to pure PHB using ultraviolet (UV) light. According to Nogueira, Jardim (1998)[23] the heterogeneous photocatalysis process involves the generation of an electron-hole pair (e⁻/h⁺) when a semiconductor metal oxide is activated by UV radiation with energy greater than or equal to its band gap. The efficiency of the photocatalysis depends on the competition between the process in which the electron is removed from the semiconductor surface and the electron pair recombination process/gap, resulting in heat release [24].

Figure 6 Results obtained in UV-vis spectrum for the comparison of (a) color removal using ultraviolet light, and (b) color reduction using visible light (white light) with exposure time

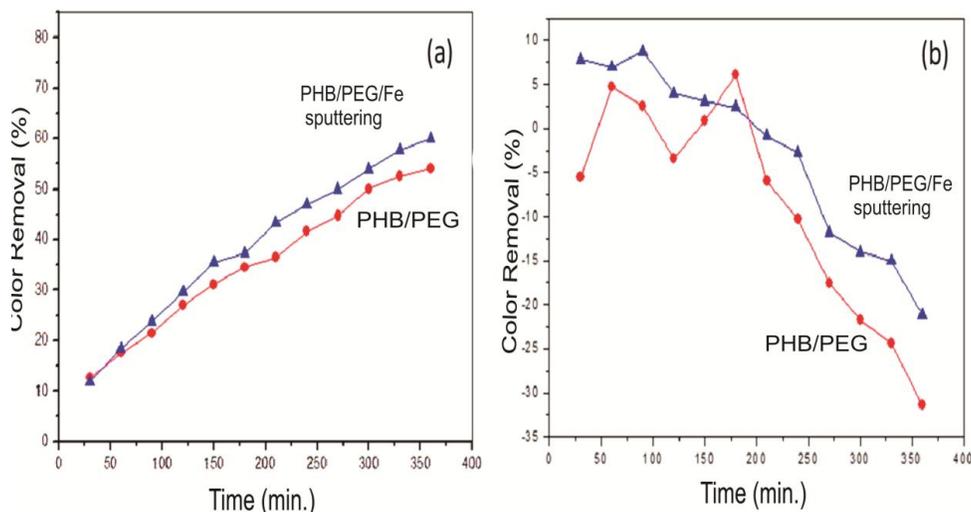


Figure 6b shows the the color reduction of the materials results from exposure to white light (visible). A lower color removal over time can be observed, featuring a desorption. This may have occurred due to the increase in temperature caused by visible light. Raising the temperature favors desorption and degradation of the material. According to Quental et. al (2010) [25], the hydrophilic nature of PEG increases the PHB degradation, that is, decreases the degradation temperature.

Since the thermal degradation results in a decrease of the PHB molecular weight, all the physical and mechanical properties are also changed. For example, thermal degradation may result in decreased melting temperature and degree of crystallinity, viscosity, and make the PHB mechanically fragile [26]. A less significant result was obtained in visible light due to lower energy radiation.

According to Kurachi (2001)[27], the UV light is an electromagnetic radiation that has shorter wavelengths than visible light, so there is greater activation of the semiconductor with UV light because the shorter the wavelength, the more the energy.

4 CONCLUSION

The Fe deposition on the PHB/PEG films was possible and resulted in a material with potential for application in bioelectronics because it is a biopolymer obtained from renewable sources. It is bioabsorbable and has physical and chemical properties of an insulator, that after deposition, has an insulating surface and. The potential of removal/catalysis also showed better results for the hybrid PHB/PEG/Fe where there was a higher removal % with use of UV light. There will be future work, in-depth, to enable its use on a commercial scale in photocatalysis and bioelectronics.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors thank the Brazilian funding agencies FAPEMIG and CNPq as well as Federal University of Lavras, Federal University of Minas Gerais (UFMG) for the analysis and assigned space.

CONFLICTS OF INTEREST

Authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

REFERENCES

1. N. M. José and L. A. S. de A. Prado, *Quim. Nova* **28**, 281 (2005).
2. T. Saegusa, *Pure Appl. Chem.* **67**, 1965 (1995).
3. G. . Ferreira, **1**, 43 (2015).
4. J. Livage and D. Ganguli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **68**, 365 (2001).
5. T. E. Schuler, S. H. Wang, S. Possidonio, and R. K. Onmori, *J. Mater. Sci.* **43**, 541 (2007).
6. R. Nonato, P. Mantelatto, and C. Rossell, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **57**, 1 (n.d.).
7. R. C. Rocha-filho, *Química* **12**, 4 (2000).
8. E. D. B. Santos, 1 (n.d.).
9. S. M. Rezende, *Materiais E Dispositivos Eletrônicos* (Editora Livraria da Física, 2004).
10. P. E. M. Física, P. E. M. Física, and P. E. M. Física, (2010).
11. Željko Škrbić, V. Divjaković, and Z. S. Petrović, *Polymer (Guildf)*. **38**, 1239 (1997).
12. R. M. S. M. Thiré, T. A. A. Ribeiro, and C. T. Andrade, *J. Appl. Polym. Sci.* **100**, 4338 (2006).
13. S. V. Canevarolo Jr, (2003).
14. L. Popescu, R. Piticescu, G. Doni, and A. Danani, *Rev Roum Chim* **57**, 35 (2011).
15. K. C. Reis, L. Pereira, I. C. N. A. Melo, J. M. Marconcini, P. F. Trugilho, and G. H. D. Tonoli, *Mater. Res.* **18**, 546 (2015).
16. K. C. Reis, J. Pereira, A. C. Smith, C. W. P. Carvalho, N. Wellner, and I. Yakimets, *J. Food Eng.* **89**, 361 (2008).

17. M. F. V. de Moraes, (2004).
18. M. A. T. Duarte, *Estudo Do Processamento E Da Degradação Térmica Do Poli-Idroxibutirato E Suas Bledas Com Policaprolactona* (2004).
19. S. H. Imam, L. Chen, S. H. Gordon, R. L. Shogren, D. Weisleder, and R. V. Greene, *J. Polym. Environ.* **6**, 91 (1998).
20. A. Buzarovska and A. Grozdanov, *J. Mater. Sci.* **44**, 1844 (2009).
21. F. M. Mendes, *An. Do 10o Congr. Bras. Polímeros* 198 (2009).
22. Willian D. Callister, *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5^a ed. (São Paulo, 2002).
23. R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, *Quim. Nova* **21**, 69 (1998).
24. J. C. S. Wong, A. Linsebigler, G. Lu, J. Fan, and J. T. J. Yates, *J. Phys. Chem.* **99**, 335 (1995).
25. A. C. Quental, F. P. De Carvalho, E. Dos Santos Tada, and M. I. Felisberti, *Quim. Nova* **33**, 438 (2010).
26. R. Bertazzoli and R. Pelegrini, *Quim. Nova* **25**, 477 (2002).
27. C. Kurachi, A. M. Tuboy, D. V Magalhães, and V. S. Bagnato, *Dent. Mater.* **17**, 309 (2001).
28. L. O. Ferreira, A. C. C. Lemos, F. G. E. Nogueira, I. R. Guimaraes, M. C. Guerreiro, M. V. J. Rocha, R. M. L. SAVEDRA, P. Hammer, A. D. B. Brito, E. F. F. da Cunha, J. P. Silva, and T. C. Ramalho, *J. Iran. Chem. Soc.* **13**, 377 (2016).