



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

EMERSON SOUZA DA SILVA JÚNIOR

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE SISTEMAS TIPO-GRAFENO NA
PRESENÇA DE CADEIAS DE CELULOSE**

MANAUS-AM

2022

EMERSON SOUZA DA SILVA JÚNIOR

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE SISTEMAS TIPO-GRAFENO NA
PRESENÇA DE CADEIAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física, do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas.

Orientadora: Profa. Dra. Angsula Ghosh

MANAUS-AM

2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586p Silva Júnior, Emerson Souza da
Propriedades eletrônicas de sistemas tipo-grafeno na presença de cadeias de celulose / Emerson Souza da Silva Júnior . 2022
59 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Angsula Ghosh
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Teoria do funcional de densidade.. 2. Celulose. 3. Grafeno. 4. nitreto de boro hexagonal. 5. simulação computacional. I. Ghosh, Angsula. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

da SILVA JUNIOR, E. S. Propriedades eletrônicas de sistemas tipo-grafeno na presença de cadeias de celulose. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 24 de fevereiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA:

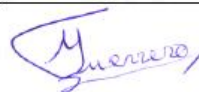
Profa. Dra. Angsula Ghosh

Presidente



Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas

Membro



Prof. Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza

Membro



Profa. Dra. Angsula Ghosh

Coordenadora do PPG-FIS



Agradecimentos

Deixo meus agradecimentos ao CNPq pelo financiamento através da bolsa de mestrado concedida ao PPGFIS-UFAM. Agradeço a CAPES pelo suporte ao PPGFIS. Agradeço a UFAM, ao PPGFIS e ao LMSC pela estrutura cedida para realização deste mestrado.

Agradeço ao departamento do qual sempre fui aluno, o DF-ICE, pelas conversas de corredor, pelos vínculos formados com grandes professores e aluno em torno dos assuntos de física e dos que mais permeassem a vida. Neste departamento, formei boas amizades desde a graduação que se mantiveram, aqui, no mestrado, por mais que nem todos tenham se jogado à carreira acadêmica. Aqui destaco Aércio, Roberta e Noah, que continuaram comigo inclusive como alunos do PPGFIS. Este último, inclusive, vizinho e como aluno da mesma orientadora. Aércio é um excelente amigo para muitos momentos, e o último companheiro que sobrou desde o início da graduação. Robertinha, foi a melhor adesão que pude ter aos amigos que vieram dos veteranos, também, desde a graduação. Muito boa esta dupla de experimentais sempre abertos a me explicar um pouco mais sobre as metodologias desenvolvidas no lab do lado hahaha.

Agradeço pela amizade daqueles que, com muito orgulho, consegui mandar para fora hahaha. Sim todos fazendo pós-graduação fora. Valeu a pena incentivar, brigar com a mãe de alguns e juntos correr atrás de algum professor legal. Melhor ainda é ver que a amizade não se desfez com a distância, afinal, hoje estamos aqui. Sim, eu estou falando de você: Italo, Iara, Mateus, Paulo e Vic, todes já citados nos meus agradecimentos de monografia também.

Agradeço também ao professor Puspitapallab Chaudhuri que é o coordenador do laboratório ao qual eu tenho feito parta nos últimos anos, o LMSC. Um grande entusiasta de bons projetos para o DF e seus alunos. Suas ótimas conversas e concelhos, levo comigo como bons ensinamentos.

Por último e, talvez, o mais importante agradecimento a minha queridíssima orientadora. Uma amiga inestimável que me resgatou em meu momento mais sombrio. Sem ela eu não estaria aqui, tanto como físico como pessoa. Suas orientações e conversas foram indispensáveis na minha vida e me arrisco a dizer que não sei onde estaria se não tivesse lhe conhecido naquele fatídico curso de física-matemática, umas das matérias da graduação que mais gosto até hoje. Mais de meia década se passou e aqui chegamos. Meu eterno agradecimento a senhora, Professora Angsula Ghosh, e desculpe pelos cabelos brancos que posso ter lhe dado hahaha.

Resumo

Utilizamos cálculos de *ab initio* para realizar o estudo da adsorção de cadeias de celulose tipo I em folhas de grafeno e de nitreto de boro hexagonal com variações entre sua fase isolante e semicondutora. Os efeitos advindos da adsorção nos sistemas tipo-grafeno foram analisados por meio do estudo da estrutura de bandas, densidade de estados, condutividade elétrica, cálculo das energias de coesão, além de cálculos referentes às estruturas. Foi verificado para os sistemas compostos pelas cadeias de celulose e nitreto de boro hexagonal, em todas as combinações possíveis, uma diminuição no valor dos *gaps* quando em comparação com os sistemas bidimensionais isolados. Além disso, a condutividade dos sistemas formados por cadeias adsorvidas em nitreto de boro hexagonal isolante se mostrou maior que a obtida pelo sistema bidimensional em sua forma pura.

Palavras-chave: **propriedades eletrônicas, teoria do funcional de densidade, celulose.**

Abstract

Cellulose I_α and cellulose I_β was adsorbed in three different monolayer graphene-like systems: graphene, hexagonal boron-nitrite (insulator and semiconductor). Using density functional theory calculations, we analysed the properties of the graphene-like systems in pristine form and the effect promoted by the adsorption of celluloses chains. Their stable interaction allows us to perform calculations about their energies, band struct, density of states, binding energies of adsorbed systems and electoral conductivity. Our study shows up better electrical properties of adsorbed systems when compared to the cellulose's chains. Revelling a significant electrical conductivity in cellulose I_β adsorbed in insulator hexagonal boron-nitrite.

Keywords: Cellulose, DFT, graphene, boron-nitrite, electrical conductivity.

Prefácio

A quem se interessou em ler essa dissertação, darei alguns, porém breves, avisos e adendos para seu melhor aproveitamento. Este é um trabalho completo, mas muitos são os motivos podem ter-lhe trazido aqui.

Primeiro, como dito no resumo, este trabalho aborda três assuntos de forma central: celulose I, sistemas tipo grafeno e teoria do funcional da densidade. Tendo os dois primeiros assuntos como temas dos capítulos de revisão bibliográfica e de resultados. Para tanto, não fizemos uma vasta varredura da literatura, fomos concisos no que nos interessava, dando aspectos gerais conhecidos destes materiais e, no capítulo de resultados, abordando as diferenças encontradas dada a forma como trabalhamos com esses materiais.

Segundo e o principal ponto de eu fazer esse prefácio, nós também abordamos assuntos associados a teoria do funcional de densidade, mas fizemos isso no capítulo de metodologia associando tal assunto diretamente ao código por nós utilizado, o *Quantum-ESPRESSO*. Se você veio, por algum motivo, buscando referências para entender a teoria ou até mesmo um manual básico sobre o assunto, recomendo, fortemente o meu trabalho de monografia. Volto a frisar, buscamos ser diretos nessa dissertação, contudo, no meu trabalho de monografia, fiz uma revisão mais completa sobre a teoria em si, bem como sobre as teorias do estado sólido que dão vazão para a importância que a teoria tomou nos últimos anos no estudo da matéria condensada. Mesmo os cálculos aqui apresentados, no capítulo de metodologia, estão resumidos e partem do pressuposto quem leia tenha alguma familiaridade com a teoria. A monografia se encontra no repositório da UFAM, no site: <https://riu.ufam.edu.br/handle/prefix/5642>. No mais, espero que o trabalho lhe seja útil.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação da ligação β -(1,4)-glicosídica entre unidades de β -D-glucopiranose. Fonte: referência [27] | 4 |
| Figura 2: Esquema reduzido dos processos de obtenção de celulose II-IV. Fonte: [31]..... | 5 |
| Figura 3: Estrutura cristalina da celulose I_α , a esquerda, e da celulose I_β , a direita. Fonte: [35] | 6 |
| Figura 4: Folha de grafeno. Fonte: [autor]. | 7 |
| Figura 5: Estruturas das hibridizações sp . Fonte: referência [39]. | 8 |
| Figura 6: Sub-redes do grafeno. Podemos ver duas redes triangulares formadas pelos pontos vermelhos (sub-rede A) e outra pelos cinzas (sub-rede B). Fonte: modificada da referência [41]. | 9 |
| Figura 7: Gráfico das bandas na primeira zona de Brillouin do grafeno (delimitada dentro do hexágono vermelho). Nele podemos ver os duplos-cones dos pontos de Dirac (os pontos K e K') para o grafeno Fonte: modificada da referência [42]...... | 9 |
| Figura 8: Célula de hBN. Fonte: [autor]...... | 10 |
| Figura 9: Estrutura de BN semicondutor. Fonte: [autor]...... | 11 |
| Figura 10: Fluxograma da resolução das equações de Kohn-Sham de maneira autoconsistente pelo QE, o referenciado <i>VHartree</i> é o <i>VH</i> referenciado nessa monografia. Fonte: modificada da referência [61]...... | 16 |
| Figura 11: Comparação de um pseudopotencial sua pseudofunção de onda com um potencial real e sua respectiva função de onda. Fonte: referência [61]...... | 18 |
| Figura 12: Comparação entre arquivos de pseudopotenciais. Nela podemos verificar que, para diferentes pseudopotenciais, diferentes considerações são feitas, como no raio de corte R_{cut} , ou das energias dos estados possíveis do átomo em cada orbital, bem como do funcional utilizado [Autor]. | 19 |
| Figura 13: Plano xz da celulose I_α (a), I_β (b). Fonte: [autor]. | 23 |
| Figura 14: Plano xy da celulose I_α (a), I_β (b). Fonte: [autor]. | 23 |
| Figura 15: Estruturas de bandas das diferentes fases da celulose I na supercélula do grafeno. Fonte: [autor]. | 24 |
| Figura 16: DOS das diferentes fases da celulose I, na supercélula do grafeno, no intervalo de - 6 eV a 6 eV. Fonte: [autor]. | 25 |
| Figura 17: Estruturas de bandas do sistema grafeno. Fonte: [autor]. | 26 |
| Figura 18: Gráfico da densidade de estados do grafeno. Fonte: [autor]. | 26 |
| Figura 19: Estruturas relaxadas do grafeno com a celulose I_α (a) e I_β (b). | 27 |

| | |
|--|----|
| Figura 20: Estruturas de bandas da composição de grafeno com as diferentes fases da celulose I. Fonte: [autor]. | 28 |
| Figura 21: DOS do sistema formado pelas diferentes fases da celulose I adsorvidas em uma folha de grafeno no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor]. | 29 |
| Figura 22: Plano xz da celulose I_{α} (a), I_{β} (b) na supercélula do hBN-I. Fonte: [autor]. | 30 |
| Figura 23: Plano xy da celulose I_{α} (a), I_{β} (b) na supercélula do hBN-I. Fonte: [autor]. | 31 |
| Figura 24: Estruturas de bandas das diferentes fases da celulose I, na caixa do hBN-I. Fonte: [autor]. | 31 |
| Figura 25: Plano xy do hBN-I. Fonte: [autor]. | 32 |
| Figura 26: Estruturas de bandas do sistema hBN-I. Fonte: [autor]. | 33 |
| Figura 27: DOS do hBN-I no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor]. | 33 |
| Figura 28: Estrutura relaxada do sistema hBN-I+celulose I_{α} . | 34 |
| Figura 29: Estrutura relaxada do sistema hBN-I+celulose I_{β} . | 34 |
| Figura 30: Estruturas de bandas da cadeia de celulose I_{α} adsorvida hBN-I (a) e da cadeia de celulose I_{β} adsorvida hBN-I (b). Fonte: [autor]. | 35 |
| Figura 31: Comparação dos gráficos de densidade de estados dos sistemas compostos por hBN-I com adsorções das cellulose I_{α} (a) e cellulose I_{β} (a). Fonte: [autor]. | 36 |
| Figura 32: Plano xz da celulose I_{α} (a), I_{β} (b) na supercélula do hBN-S. Fonte: [autor]. | 38 |
| Figura 33: Plano xy da celulose I_{α} (a), I_{β} (b) na supercélula do hBN-S. Fonte: [autor]. | 38 |
| Figura 34: Estruturas de bandas das diferentes fases da celulose I, na caixa do hBN-I. Fonte: [autor]. | 39 |
| Figura 35: Plano xy do hBN-I. Fonte: [autor]. | 40 |
| Figura 36: Estruturas de bandas do sistema hBN-I. Fonte: [autor]. | 40 |
| Figura 37: DOS do hBN-S no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor]. | 41 |
| Figura 38: Estrutura relaxada do sistema hBN-S+celulose I_{α} . | 42 |
| Figura 39: Estrutura relaxada do sistema hBN-S+celulose I_{β} . | 42 |
| Figura 40: Estruturas de bandas da composição de hBN-I com as diferentes fases da celulose I. Fonte: [autor]. | 43 |
| Figura 41: Gráficos de DOS dos sistemas formados pelo hBN-S e as diferentes fases da cellulose I. Fonte: [autor]. | 44 |
| Figura 42: O conjunto de gráficos representa a corrente em função da diferença de potencial. Os sistemas adsorvidos (2D+CHO) estão representados com linhas contínuas, enquanto os sistemas GL isolados (2D), com linhas tracejadas. Representando os seguintes sistemas: a) | |

| | |
|--|----|
| hBN-I+CHO-1, b) hBN-I+CHO-2, c) hBN-S+CHO-1, d) hBN-S+CHO-2, e) G+CHO-1, f) G+CHO-2. | 45 |
|--|----|

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Parâmetros da supercélula do grafeno | 22 |
| Tabela 2: Energias dos sistemas grafeno e celulose | 27 |
| Tabela 3: Parâmetros da supercélula do hBN-I | 30 |
| Tabela 4: Energias dos sistemas hBN-I e celulose | 35 |
| Tabela 5: Parâmetros de rede do hBN-S | 37 |
| Tabela 6: Energias dos sistemas hBN-I e celulose | 42 |
| Tabela 7: Energias coesivas do sistema | 46 |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivos | 3 |
| 3. Celulose | 4 |
| 4. Sistemas tipo-grafeno | 6 |
| 4.1. Grafeno..... | 7 |
| 4.2. Nitreto de Boro hexagonal | 10 |
| 5. Metodologia | 12 |
| 5.1. Relaxamento do sistema..... | 12 |
| 5.2. Uma breve introdução à Teoria do Funcional da Densidade. | 12 |
| 5.4. Energia de corte do sistema (ecut) | 17 |
| 5.5. Pseudopotentials..... | 18 |
| 5.6. Energia de ligação..... | 20 |
| 5.7. Condução Elétrica | 20 |
| 5.8. Parâmetros dos cálculos | 21 |
| 6. Resultados | 22 |
| 6.1. Grafeno..... | 22 |
| 6.1.1. Celuloses | 23 |
| 6.1.2. Grafeno..... | 25 |
| 6.1.3. Celulose+Grafeno | 27 |
| 6.2. Nitreto de boro hexagonal | 29 |
| 6.2.1. Celuloses | 30 |
| 6.2.2. hBN-I | 32 |
| 6.2.3. Celulose+hBN-I | 34 |
| 6.3. Nitreto de boro hexagonal semiconductor | 37 |
| 6.3.1. Celuloses | 37 |
| 6.3.2. hBN-S..... | 39 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| 6.3.3. Celulose+hBN-S | 41 |
| 6.4. Corrente elétrica..... | 44 |
| 6.5. Discussões finais | 46 |
| 7. Conclusão | 48 |
| 7. Referências Bibliográficas | 49 |

1. Introdução

Em um contexto inegáveis mudanças climáticas, a valorização de aplicações e estudos de materiais de baixo impacto ambiental ou mesmo em biomateriais é crescente [1]. Como consequência, vemos, nos últimos anos, inúmeros trabalhos que dão luz a recursos e materiais que, além de funcionais, apresentam uma alternativa verde para aplicações do dia a dia ou, até mesmo, em aplicações na área aeroespacial. Entre os biomateriais mais utilizados, a celulose tem grande espaço devido a sua grande abundância em matéria e de fontes de extração, além de se mostrar propriedades promissoras tanto quando do ponto de vista mecânico e estrutural como do ponto de vista de sua compatibilidade com demais materiais [1-3].

A celulose é um polímero de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo formada por meros de β -D-glucopiranosose [4]. Tendo longas cadeias lineares que interagem via ligação de hidrogênio, resultando em um polímero com elevada massa molecular, semicristalino, hidrofílico e com variabilidade na morfologia e estrutura em escala micrométrica [5-7].

Dentre os polimorfismos que a celulose apresenta, a celulose tipo I é a mais abundante [4, 8, 9], visto que é encontrada na natureza, tendo fases cristalinas diferentes de acordo com a fonte do qual é extraído [10, 11].

Os sistemas tipo-grafeno têm sido amplamente estudados desde a comprovação experimental do próprio grafeno em 2004 por Novoselov e seus colaboradores [12-16]. Devido suas propriedades como um semicondutor de *gap* nulo, grafeno apresenta algumas limitações em suas aplicações, apesar da grande funcionalidade. Por isso, buscou-se desenvolver outros materiais bidimensionais a base do grafeno, seja por meio de dopagem [12] com outros elementos ou mesmo, o desenvolvimento de materiais híbridos, como compósitos nanométricos [12, 16]. Em paralelo a isso, também houve a busca de materiais com a mesma dimensionalidade na natureza ou por síntese.

O Nitreto de Boro hexagonal (hBN – hexagonal Boron Nitride) é um desses materiais que, como o grafeno, não estão na natureza em sua forma bidimensional, mas podem ser obtido a partir sua estrutura tridimensional [13, 14]. Isto ocorre pois os átomos dessa estrutura interagem por ligações covalentes, formando planos que se amontoam por uma interação mais fraca trazendo maior estabilidade ao cristal [13, 14, 16-20].

Nesta linha, buscamos estudar a interação e os efeitos que essas cadeias de celulose teriam em sistemas bidimensionais como próprio grafeno [13-15], que não tem átomos com alta eletronegatividade, e o sistemas de nitreto de boro hexagonal que já possui o átomo de nitrogênio e, portanto, uma possibilidade de interações por meio de ligações de hidrogênio com as cadeias de celulose [21-24].

Com esse trabalho, temos como objetivo principal o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas formados pela combinação de cadeias de celulose I_α e I_β com os sistemas grafeno, nitreto de boro hexagonal, tanto na sua forma isolante como semicondutora. Para mais, buscamos compreender as propriedades eletrônicas dos sistemas componentes de forma isolada, utilizando a estrutura de bandas e a densidade de estados das celulosas tipo I e dos sistemas bidimensionais. Ainda, queremos compreender o impacto que interação entre esses sistemas pode trazer quando comparamos as propriedades dos sistemas compostos com os sistemas bidimensionais em suas formas isoladas.

Para realizar o nosso estudo, utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) por meio do código computacional *Quantum-ESPRESSO*. Na seção 2 buscamos elencar nos objetivos, além do obvio e verbalizado no título desse projeto, objetivo de estudar as propriedades eletrônicas desses sistemas. Em seguida, na seção 3, iniciamos uma pequena revisão bibliográfica dos materiais que estudamos, passando pela celulose em sua forma natural e chegando aos sistemas tipo-grafeno estudados na seção 4. Utilizamos, como explicitado na seção 5, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) por meio do código computacional *Quantum-ESPRESSO* para realizar os estudos desse projeto. Nos concentramos em mostrar os resultados deste trabalho na seção 6, mostrando como as cadeias de celulose e os sistemas tipo-grafeno se comportam de forma isolada para cada supercélula dada pelos sistemas bidimensionais, além de explorar suas interações e consequências do ponto de vista de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Por fim, na seção 7, mostramos nossas conclusões deste trabalho, buscando sumarizar as conclusões conseguidas ao longo do desenvolvimento deste estudo.

2. Objetivos

Objetivo Geral

- Estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas formados por cadeias de celulose I e materiais tipo-grafeno.

Objetivos específicos

- Entender as propriedades eletrônicas da celulose I, tanto para fase I_α como a I_β por meio da estrutura de bandas e densidade de estados (DOS), apresentadas em diferentes supercélula regidas por sistemas tipo-grafeno.
- Compreender o impacto das diferenças estruturais nas propriedades eletrônicas das diferentes fases da celulose I.
- Estudar as propriedades eletrônicas dos sistemas tipo-grafeno propostos, grafeno e nitreto de boro hexagonal, de forma isoladas por meio da estrutura de bandas de DOS.
- Verificar que tipo de interação se dá entre as cadeias de celulose I e os sistemas tipo-grafeno propostos.
- Entender os efeitos das interações das cadeias de celulose nas folhas dos sistemas tipo-grafeno propostos.

3. Celulose

A celulose é o polímero natural de maior abundância no mundo, estando presente na parede celular das células vegetais além de outras estruturas de seres vivos como bactérias e fungos [1, 5, 7, 21]. Essa tem estrutura linear formada pelas ligações covalentes que ocorrem entre o grupo OH do carbono 4 e o carbono 1 (ligações β -(1,4)-glicosídicas) após as moléculas β -D-glucopiranosose sofrerem esterificação[4]. Após o processo de polimerização, devido à conformação que se dá por meio das ligações de hidrogênio, há a rotação de π vista na segunda molécula de β -D-glucopiranosose [4, 25, 26], formando a unidade de repetição chamada de celobiose que pode ser vista na figura 1.

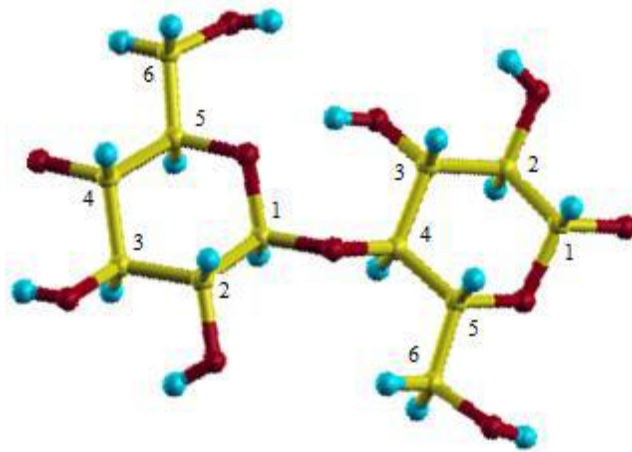


Figura 1: Representação da ligação β -(1,4)-glicosídica entre unidades de β -D-glucopiranosose. Fonte: referência [27]

A linearidade das cadeias de celulose, junto à riqueza de grupos OH em sua unidade de repetição, permite interação por meio de ligações de hidrogênio tanto de forma intermolecular quanto intramolecular [4, 6, 28, 29].

Dessa forma, as ligações intramoleculares concedem as cadeias de celulose maior rigidez, ocorrendo em sítios específicos das moléculas, enquanto as ligações intermoleculares são responsáveis pelo agrupamento das cadeias. Isto gera fibras que têm tanto regiões cristalinas, estas com contribuição da dureza conferida às cadeias pelas ligações intramoleculares, quanto regiões menos ordenadas. Essas regiões menos ordenadas se dão pelo fato das ligações intermoleculares não terem grupos preferenciais de ligações [4] contudo, dado a origem desse polímero, vale ressaltar que tais regiões também apresentam um papel biológico trazendo vantagens no transporte de água para os seres que o utilizam [1].

A celulose possui 7 alomorfismos [1, 4, 8], podendo ser dividida em 4 grupos, de acordo com a origem da celulose. As celuloses do tipo I, que são o foco deste trabalho, são

aquelas encontradas na natureza, sendo divididas em I_α e I_β [1]. A celulose tipo II é a mais estável das celuloses e é obtida a partir da celulose tipo I. A obtenção pode ser tanto pelo tratamento com solução aquosa de NaOH (mercerização) [30, 31, 33] quanto por processos de recristalização da celulose tipo I dissolvida (regeneração) [31, 33]. A celulose tipo III é obtida a partir do tratamento com amônia líquida das celuloses tipo I e da celulose tipo II, podendo ser classificada como Celulose III_I ou III_{II} de acordo com a celulose precursora. Assim como as celuloses tipo III, as celuloses tipo IV são classificadas de acordo com as precursoras e são obtidas por um tratamento com glicerol. Essas são classificadas em celulose IV_I , se a precursora for a celulose tipo I ou a celulose III_I , e em celulose IV_{II} se a precursora for a celulose tipo II ou III_{II} [1, 10, 11, 31, 32, 34] Pode-se ver na figura 2 um esquema reduzido de sua obtenção.

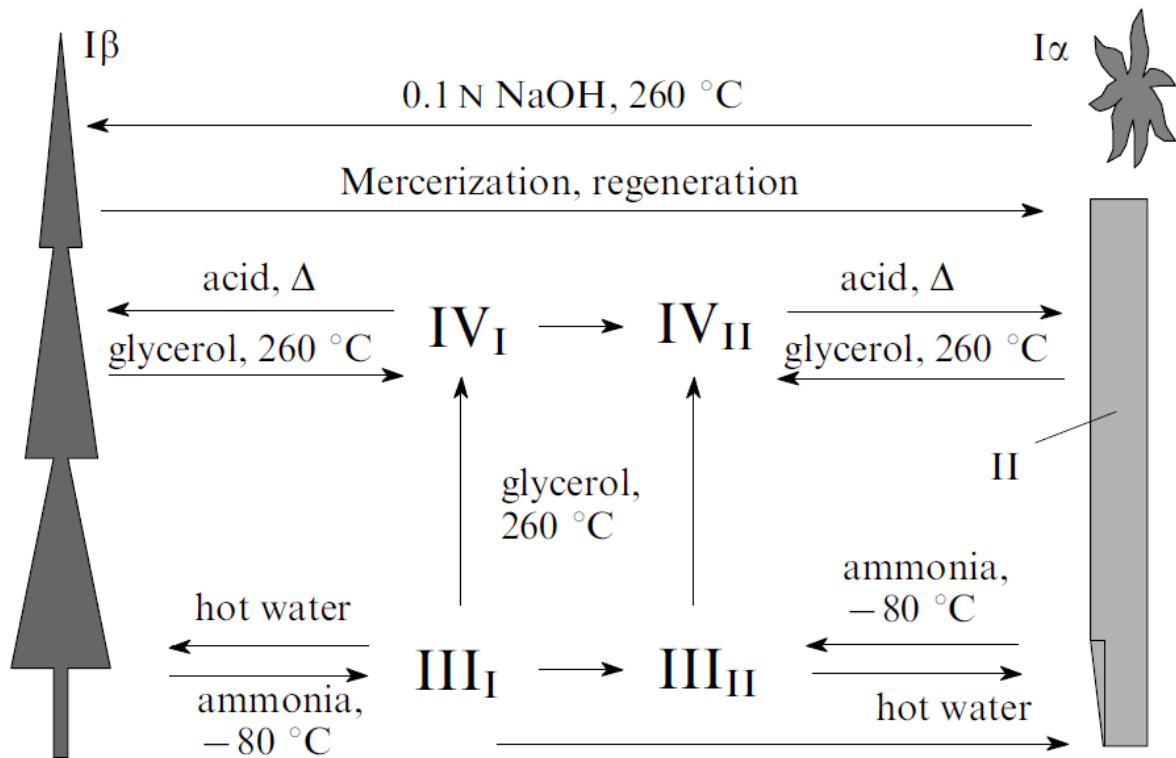


Figura 2: Esquema reduzido dos processos de obtenção de celulose II-IV. Fonte: [31].

A celulose I_α é a obtida, em maior quantidade, vinda organismos como algas e bactérias, esta tem célula unitária triclínica, contendo uma única cadeia de celulose [12, 27, 31]. Enquanto a celulose I_β é encontrada em materiais que, comumente, vão dar origem a biomassa, como madeira, caules e rejeito de folhas, tendo célula unitária monoclínica com duas cadeias paralelas não alinhadas, levemente inclinadas [10], como pode ser visto na figura 2. Vale lembrar que as duas fases podem ser encontradas, até mesmo, na mesma microfibrila [10, 11]. A diferença entre esses polimorfismos pode ser visto na figura 3.

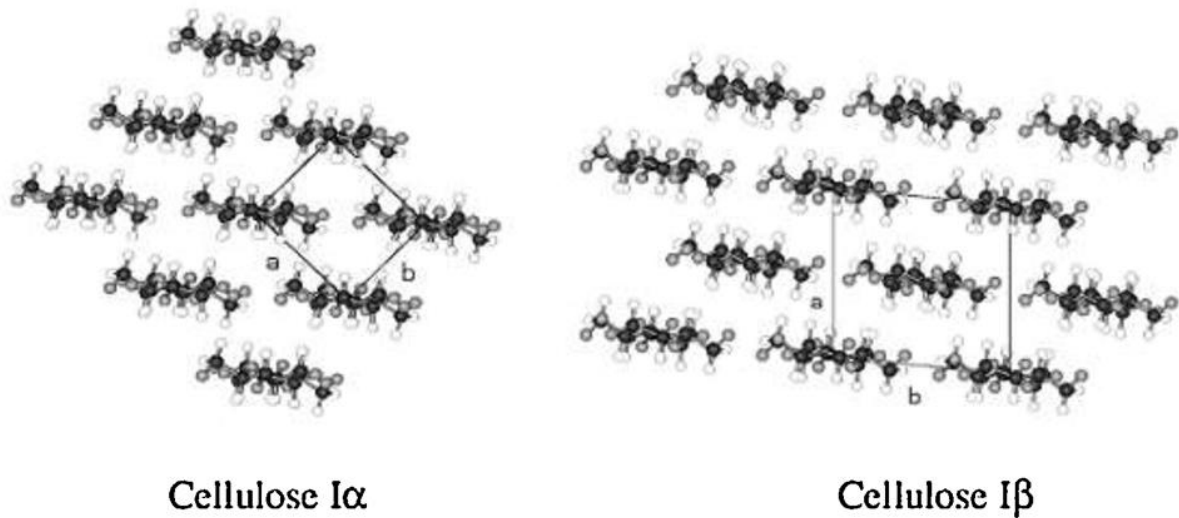


Figura 3: Estrutura cristalina da celulose I α , a esquerda, e da celulose I β , a direita. Fonte: [35]

Essa notável semelhança entre os polimorfismos faz com que sua diferenciação por meio de métodos de difração seja dificultosa, mas não impossível [34]. De fato, Nishiyama e seus colaboradores mostraram que a celulose I α tem uma estrutura triclínica com parâmetros a , b , c iguais a 6,717 Å, 5,962 Å e 10,400 Å e α , β , γ iguais a 118,08°, 114,80° e 80,37° respectivamente. Enquanto a celulose I β possui uma estrutura monoclínica com parâmetros a , b , c iguais a 7,784 Å, 8,201 Å e 10,38 Å e γ igual a 96,55° [10, 35].

4. Sistemas tipo-grafeno

Embora o grafeno tivesse sido previsto por há algumas décadas e, definitivamente, explorado por Wallace em seu artigo de 1947 [18, 19, 36], foi a sua detecção por Novoselov et. al [12-15] que, contrariando a previsão de grande instabilidade termodinâmica, abriu as possibilidades para sistemas bidimensionais como um interesse na pesquisa da física aplicada [18]. Sistemas tipo-grafeno (*Graphene-like* – GL), são sistemas bidimensionais que tem rede hexagonal, também chamada de favo de mel (*honeycomb*).

4.1. Grafeno

Antes da descoberta do grafeno bidimensional, “grafeno” era o nome dado a estrutura de uma única camada de átomos de carbono organizadas em uma rede hexagonal [13], nesse sentido, nanotubos de carbono eram entendidos como folhas de grafeno enroladas e o grafite, como um amontoado de folhas de grafeno [19].

Desde o trabalho de Wallace, já se sabia de sua semicondutividade anômala, aquilo que viríamos a conhecer como semicondutor de *gap* nulo [18]. Ainda em 1984 DiVincenzo e Mele mostraram que os elétrons de condução no grafeno se comportavam como férmions sem massa [37]. Obviamente, o grafeno possui muitas outras propriedades, o problema estava no fato de ele ser previsto como termodinamicamente muito instável, fadado a ser um artifício na modelagem de alguns alótropos do carbono [19, 37, 38]. Portanto, não é surpresa que a obtenção, em 2004, por meio de esfoliação mecânica, de uma estrutura planar de grafeno rendesse o Nobel de 2010 para o trabalho de Novoselov [18].

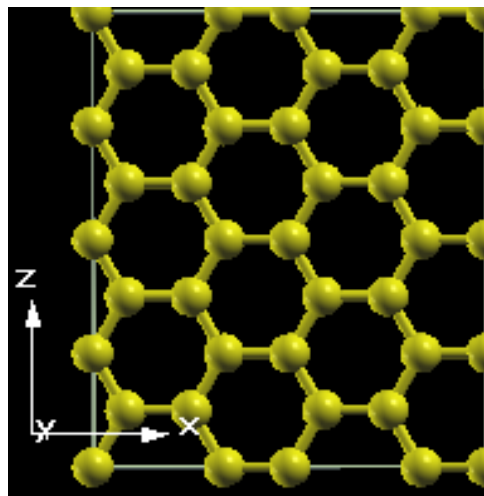


Figura 4: Folha de grafeno. Fonte: [autor].

Apesar de já entendida e prevista, vale a pena fazer uma breve apresentação da estrutura do grafeno, suas ligações e como isso advém das propriedades básicas do carbono em um modelo simples de mecânica quântica.

Partamos do estado fundamental do carbono, este sem apenas seis elétrons tendo distribuição $1s^2 2s^2 2p^2$. Essa distribuição nos dá uma primeira impressão de que é possível somente duas ligações para os átomos de carbono, contudo, de conhecimentos básicos, temos que o carbono é um átomo que faz quatro ligações como visto em moléculas de metano (CH_4) ou de gás carbônico (CO_2) [39]. por hibridização sp^2 com seus vizinhos planares, deixando o orbital $2p$ livre para fazer as ligações que foram o cristal de grafite ao se enfileirar folhas de

grafeno [18]. As ligações sp^2 entre os átomos de carbono do grafeno são ligações σ , mais fortes que as ligações π que é formada a partir do orbital $2p$ livre [18, 39, 40] como pode ser visto na figura 5. Os elétrons da ligação π são os responsáveis pela condução no grafeno, uma vez que estes não estão preso em ligações estruturais do material, que é o caso dos elétrons da ligação σ que vem da hibridização sp^2 .

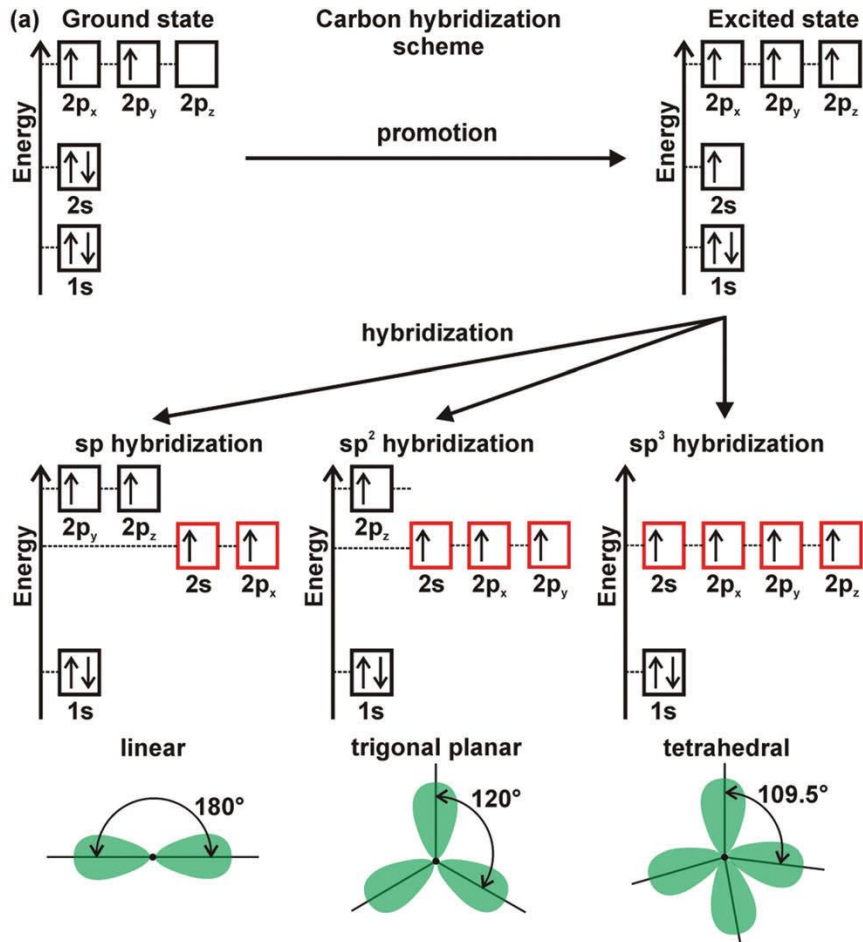


Figura 5: Estruturas das hibridizações sp . Fonte: referência [39].

Por essas diferenças, o grafeno não tem, naturalmente, propriedades que geralmente buscamos nos estudos de materiais no estado sólido. Não podemos, por exemplo, associar uma única rede de Bravais ao grafeno de forma a cada ponto corresponder a um único átomo. Portanto, utilizamos o artifício de modelar o grafeno por duas sub-redes triangulares, pois essas são redes de Bravais [36, 39], como pode ser visto da figura 6.

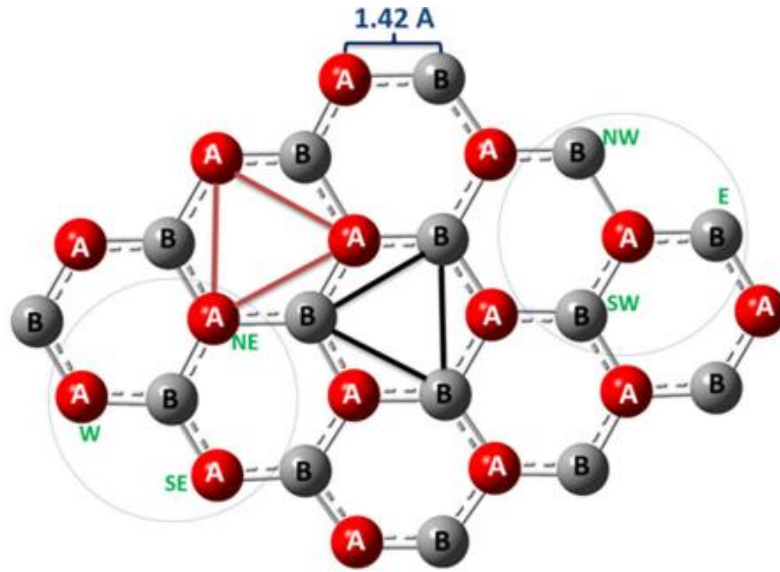


Figura 6: Sub-redes do grafeno. Podemos ver duas redes triangulares formadas pelos pontos vermelhos (sub-rede A) e outra pelos cinzas (sub-rede B). Fonte: modificada da referência [41].

Pelo mostrado na figura 6, fica evidente que os primeiros vizinhos de um átomo na sub-rede A serão da sub-rede B e vice-versa [36, 41]. Essa característica nos leva a aproximação de *tight-binding* que considera a possibilidade de um elétron de condução trocar de rede, saindo de seu átomo original e indo para seus primeiros vizinhos, e a possibilidade de um elétron se manter na mesma sub-rede, saindo de seu átomo original e indo para os seus segundos vizinhos, além de considerar a repulsão coulombiana [36].

Apesar de não adentrar nas contas e equações da aproximação de *tight-binding*, pois fugiria do escopo desse trabalho, uma vez que toda a modelagem será feita por DFT, as propriedades desveladas por essa modelagem não devem ser ignoradas. Uma delas são os pontos de Dirac, pontos, na zona de Brillouin, onde a banda de valência toca a banda de condução, formando um duplo-cone [42] como pode ser visto na figura 7. Nas proximidades

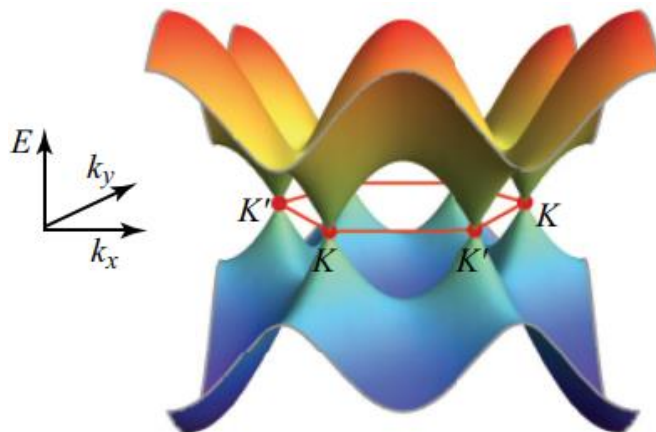


Figura 7: Gráfico das bandas na primeira zona de Brillouin do grafeno (delimitada dentro do hexágono vermelho). Nele podemos ver os duplos-cones dos pontos de Dirac (os pontos K e K') para o grafeno. Fonte: modificada da referência [42].

dessa região, as velocidades dos elétrons são da ordem de 10^6 m/s e sua energia é linearmente proporcional ao seu momento linear. Essas propriedades só são obtidas por um tratamento relativístico da mecânica quântica pois os elétrons de condução do grafeno se comportam como férmions sem massa [36, 42].

4.2. Nitreto de Boro hexagonal

Assim como o grafeno é encontrado nos cristais de grafite da natureza, o nitreto de boro hexagonal é encontrado em cristais de nitreto de boro, sendo essa estrutura bastante estável quando um cristal tridimensional, ainda realizando hibridização sp^2 [23, 24].

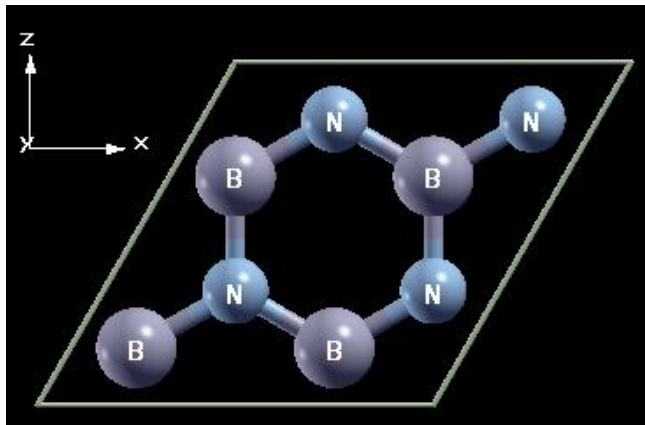


Figura 8: Célula de hBN. Fonte: [autor].

Sua estrutura é bem conhecida, localizando um tipo de átomo em cada sub-rede e pode ser visualizada na figura 8. O comprimento da ligação boro-nitrogênio é de $1,44 \text{ \AA}$, $0,02 \text{ \AA}$ a mais que o carbono-carbono do grafeno [22]. Contudo, a ligação boro-nitrogênio é bastante polarizada [43] o que leva o hBN ser tipicamente um isolante, apresenta *gap* cujo valor pode variar de $4,5 \text{ eV}$ a $5,5 \text{ eV}$ [22-24, 44, 45], podendo ter a diminuição deste *gap* se a estrutura sofrer o estresse adequado, como mostrado na referência [23]. Ainda, por sua rede hexagonal, o hBN compartilha algumas propriedades estruturais com o grafeno, como suas bordas que podem ser do tipo *zigzag* ou *armchair* e sua modelagem em duas sub-redes.

Suas principais aplicações está em, de fato, ser um material isolante bidimensional. Graças a isso, ele pode ser usado tanto como suporte para outros materiais bidimensionais quanto como uma barreira estrutural em sistemas de muitas camadas e alta complexidade. [46-48]

Outra forma de obter um *gap* diferente para esse material é assumindo a estrutura proposta na referência [16], onde, não mais temos um tipo de átomo por sub-rede, mas sim, uma estrutura que forma pares de átomos iguais, como podemos ver na figura 9.

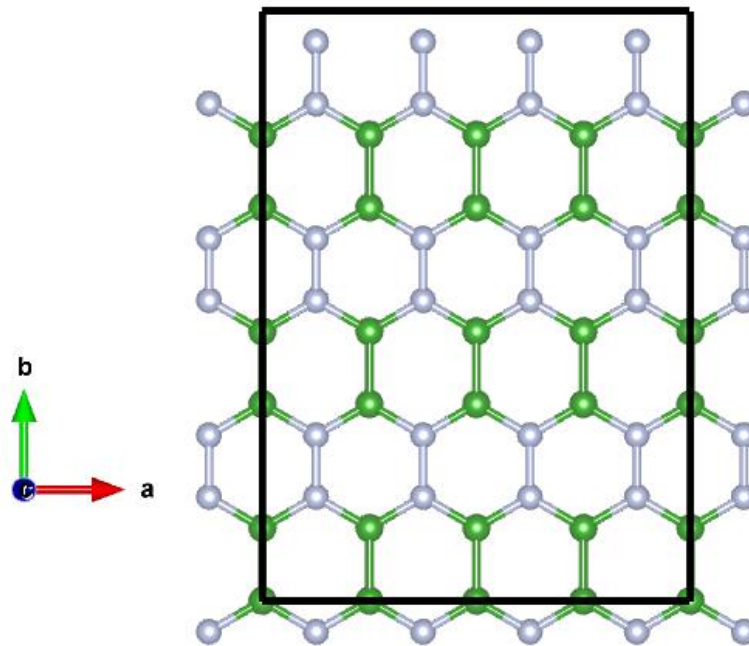


Figura 9: Estrutura de BN semicondutor. Fonte: [autor].

Nessa forma, o nitreto de boro hexagonal apresenta um comportamento semicondutor passando a ter uma *gap* de 0,52 eV. Além disso tem-se novos tipos de ligação, cada um com uma distância diferente, sendo 1,42 Å para ligações entre o boro e o nitrogênio, 1,42 Å para entre ligações nitrogênios, e 1,67 Å para ligações entre boros [16].

5. Metodologia

Os cálculos realizados nesse trabalho foram feitos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) por meio do *Quantum-ESPRESSO* [49]. Buscaremos explicar o funcionamento do código nas etapas realizadas para a obtenção destes resultados. Mostrando os parâmetros que foram utilizados no estudo dos sistemas propostos e um pouco da teoria por detrás dos cálculos realizados para análise dos sistemas propostos. Ademais, para uma introdução mais completa sobre a metodologia

5.1. Relaxamento do sistema

Os sistemas foram propostos e estudados de forma independente, buscamos propor uma caixa que não estressasse os sistemas GL e gerasse pouca tensão nas cadeias de celulose, visto que o mínimo múltiplo comum entre suas medidas nos resultaria em caixas demasiadamente grandes, o que demandaria muito tempo para o estudo do sistema.

Os sistemas propostos em suas respectivas caixas foram relaxados com o método BFGS [50], utilizado na rotina *relax* como parte do pacote do *Quantum-ESPRESSO*. A rotina consiste em propor uma posição pra os átomos dentro da célula e, a partir disto, deixá-los livres para que se movam de tal forma que estes se conformem em uma posição de menor energia total para o sistema. Assim como outros cálculos realizados no *Quantum-ESPRESSO*, os cálculos de energia realizados nesta etapa também utilizam o DFT como teoria base. Esse processo tem como padrão encerrar-se quando a diferença energética entre a iteração atual e a anterior for menor que 0,0001 Ry, mesmo assim, este fator de convergência pode ter sua precisão alterada. Caso os sistemas precisem de mais de 100 iterações para convergir, a rotina vai indicar os parâmetros propostos como não convergentes [49].

5.2. Uma breve introdução à Teoria do Funcional da Densidade.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) vem como uma reformulação da mecânica quântica, que traz a densidade eletrônica como grande protagonista e não a função de onda [49, 51, 52]. A DFT é construída com base em dois teoremas que explicitam a energia de um sistema como um funcional da densidade eletrônica e qual densidade é a solução adequada para tal sistema [51-54].

Teorema 1: A energia do estado fundamental, para a equação de Schrödinger de um sistema, é um funcional que depende somente da densidade eletrônica.

Teorema 2: A Solução da equação de Schrödinger é obtida pela densidade que minimiza o funcional da energia.

A consideração de tais teoremas nos permite derivar a equação de Schrödinger que modela um material de forma a obter as famosas equações de Kohn-Sham (KS) [55]. Para tanto, consideremos a equação de Schrödinger independente do tempo de um sistema atômico simples levando em conta a aproximação de Born-Oppenheimer e o sistema de unidades atômicas [56].

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \bar{\Psi} = E \bar{\Psi} \quad (1)$$

Nela, temos, como primeiro termo do Hamiltoniano, a energia cinética dos elétrons, como segundo, o potencial que os núcleos exercem sobre os elétrons, como terceiro, a energia de interação elétron-elétron e, por último, a interação núcleo-núcleo. Convém reescrever essa equação na notação de Dirac bem como apresentar a densidade eletrônica, $n(\vec{r})$.

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | -\sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi \rangle \\ n(\vec{r}) &= \sum_i \langle \Psi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow n(\vec{r}) = \sum_i \langle \bar{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \bar{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow n(\vec{r}) = N \langle \bar{\Psi}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \bar{\Psi}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow n(\vec{r}) = N \int |\bar{\Psi}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2)$$

Deste modo podemos explicitar a dependência da energia quanto a densidade eletrônica.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi \rangle &= \sum_i \langle \bar{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | V_{ext}(\vec{r}_i) | \bar{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle \Psi | \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi \rangle = \sum_i \int \bar{\Psi}^* V_{ext}(\vec{r}_i) \bar{\Psi} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle \Psi | \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \left[N \int |\bar{\Psi}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle \Psi | \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi \rangle = \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \therefore \end{aligned} \quad (4)$$

$$\therefore E = \langle \Psi | -\sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} | \Psi \rangle + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5)$$

A eq. (5) nos permite trabalhar com os teoremas do DFT diretamente, visto que nos fornece, de forma direta a dependência da energia quanto a densidade. Para tanto, é necessário exprimir alguns conceitos apresentados no artigo de KS (1965) [57].

- 1) A densidade do estado fundamental de um sistema real tem correspondência com uma densidade de um hamiltoniano auxiliar, que represente um sistema de partículas independentes.
- 2) O hamiltoniano auxiliar escolhido é tal que a energia cinética seja de um sistema de partículas não correlacionadas, mas o potencial é um potencial efetivo que age sobre o elétron no ponto dado por \vec{r} .
- 3) A densidade do sistema auxiliar é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\bar{\Psi}_i(\vec{r})|^2 \quad (6)$$

onde $\bar{\Psi}_i(\vec{r})$ é o i -ésimo orbital ocupado no estado fundamental com energia \mathcal{E}_i .

- 4) A energia cinética do sistema auxiliar será dada por

$$T_{aux}[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \bar{\Psi}_i(\vec{r}) | \nabla^2 | \bar{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \int \bar{\Psi}_i^* \nabla^2 \bar{\Psi}_i d\vec{r} \quad (7)$$

Vale ressaltar que, embora o operador energia cinética do sistema auxiliar seja o mesmo do sistema real, o valor de T_{aux} é diferente do valor da energia cinética, isso pois o estado, $|\Psi\rangle$, que descreve um sistema interagente é diferente do que descreve partículas independentes. Para mais, podemos escrever a energia de Hartree do sistema auxiliar de modo a termos uma energia de interação entre cargas elétricas que sejam explicitamente dependentes da densidade eletrônica. Ademais, definiremos a energia cinética e a energia de interação coulombiana do sistema real por $T[n]$ e $E_{int}[n]$ respectivamente.

$$\langle \Psi | - \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} | \Psi \rangle = T[n] \quad (8)$$

$$\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} | \Psi \rangle = E_{int}[n] \quad (9)$$

Isso nos permite reescrever a energia total do sistema de modo a abarcar as energias do sistema auxiliar, um sistema não interagente.

$$E = T[n] + E_{int}[n] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \Rightarrow$$

$$E_{aux} = T_{aux}[n] + E_H[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (10)$$

$$E_{xc} = (T[n] - T_{aux}[n]) + (E_{int}[n] - E_H[n]) \quad (11)$$

A eq. (10) nos dá uma energia com termos muito mais simples de serem calculados computacionalmente, tendo sua complexidade restrita ao termo de troca e correlação (*Exchange and Correlation* – XC). Esse termo é chamado de Energia de troca Correlação, E_{xc} , e contem toda dos valores de energia do sistema real para o sistema auxiliar.

Assim, como para as energias cinéticas, vale ressaltar que a energia da eq. (10) não é mais a energia total do sistema, pois essa depende tanto da densidade eletrônica do sistema real como a do sistema auxiliar, não obedecendo, portanto, o **Teorema 2**, que nos diz que esta energia só será solução da equação de Schrödinger se esta depender exclusivamente da densidade que minimiza a energia. A minimização da eq. (10) nos traz as chamadas equações de Kohn-Sham, onde temos o hamiltoniano de Kohn-Sham, H_{KS} , e as chamadas funções de onda de Kohn-Sham [56].

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

$$H_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (13)$$

Tudo isso, nos permite não ter que fazer mais aproximações para a equação de Schrödinger e sim para o potencial de troca e correlação, V_{xc} , (termo advindo da minimização da E_{xc}) onde recai toda a complexidade do cálculo. Este termo, como mostrado no artigo de 1965 de Kohn e Sham, pode ser resolvido de forma autoconsistente.

5.3. *Quantum-ESPRESSO*

Para modelarmos nossos sistemas por meio do DFT, utilizamos o *Quantum-ESPRESSO* como já mencionado. Ele realiza os cálculos das energias do sistema por meio de DFT seguindo um algoritmo repetitivo simples para a resolução das equações de Kohn-Sham (KS) de modo autoconsistente [51,52, 58-60].

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (14)$$

Pode-se reduzir essa equação (14) definindo um potencial efetivo (V_{eff}) que seja resultado da soma do potencial que os elétrons enxergam dos núcleos, ou potencial externo (V_{ext}), o potencial de Hartree (V_H), e o potencial de troca de correlação (V_{xc}). Dessa forma, terminamos com o que é expresso na equação (15).

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (15)$$

O Quantum ESPRESSO opera de maneira a resolver a equação supracitada com método autoconsistente, seguindo os seguintes passos [60, 61]:

1. Estima-se a densidade eletrônica no estado fundamental, $n(\vec{r})$, a partir do $V_{ext}(\vec{r})$.
2. Calcula-se o potencial de Hartree, $V_H(\vec{r})$, e o de troca e correlação, $V_{xc}(\vec{r})$.
3. Obtém-se então o potencial efetivo, $V_{eff}(\vec{r})$, do Hamiltoniano de Kohn-Sham.
4. Resolve-se as equações de Kohn-Sham a fim de encontrar as funções de onda, $\psi_i(\vec{r})$.
5. Calcula-se a nova densidade eletrônica a partir das $\psi_i(\vec{r})$ encontradas.
6. Verifica-se se a densidade está dentro do fator de convergência:
 - a. Se estiver, a densidade eletrônica encontrada é dada como valor de saída e será utilizada para calcular as propriedades do sistema.
 - b. Senão, utilizamos essa densidade para voltar ao passo 2 (dois) e repetir os processos até que a convergência seja atingida ou ultrapasse 100 (cem) iterações.

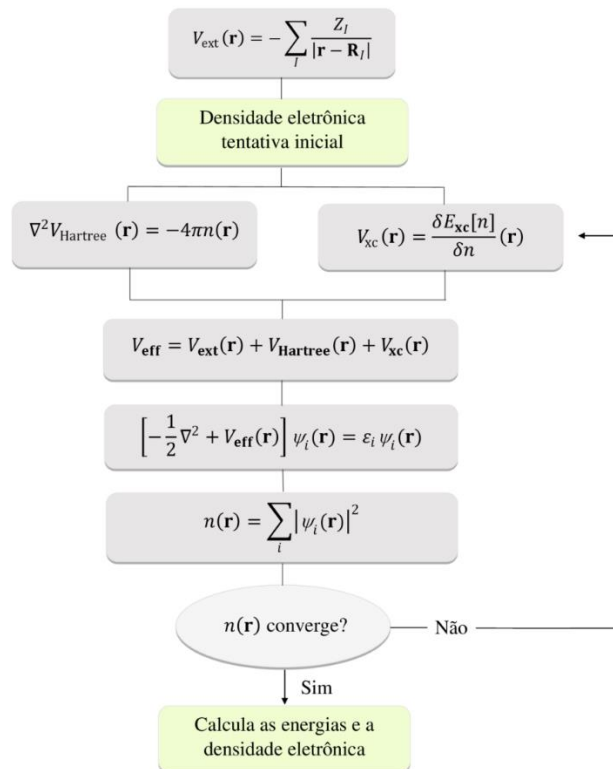


Figura 10: Fluxograma da resolução das equações de Kohn-Sham de maneira autoconsistente pelo QE, o referenciado $V_{Hartree}$ é o V_H referenciado nessa monografia. Fonte: modificada da referência [61].

5.4. Energia de corte do sistema (ecut)

O *Quantum-ESPRESSO* modela uma célula unitária e a repete “infinitamente” nas três direções espaciais por meio de condições de contorno periódicas. Devido a este fato, podemos expandir a funções de onda de KS da equação (14) em ondas planas e aplicar o Teorema de Bloch, passando a ter a equação:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (16)$$

Esta forma da equação também é solução das equações de Kohn-Sham, portanto, solução da equação (14), de tal modo que podemos calcular a energia cinética do sistema associado.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \nabla^2 \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} \frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{k}|^2 C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (17)$$

Essa análise nos mostra que a energia cinética total do sistema está diretamente relacionada à energia cinética das ondas planas dada pelo termo:

$$E_{COP} = \frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \quad (18)$$

A expansão e ondas planas estende o somatório em \vec{G} até o infinito, deste modo se faz impossível resolver a expansão computacionalmente, não obstante, pode-se conseguir uma boa aproximação escolhendo um \vec{G}_{cut} que limite este somatório, visto que os estados de mais baixa energia são aqueles com uma contribuição maior. Em vista disso, otimiza-se ao máximo o tempo de cálculo computacional mantendo uma precisão satisfatória. Com isso passamos a ter uma energia de corte (*ecut*) associada a esse \vec{G}_{cut} , de tal forma que:

$$ecut = \frac{1}{2} |\vec{G}_{cut}|^2 \quad (19)$$

de tal forma que:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{G}+\vec{k}| < |\vec{G}_{cut}|} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (20)$$

5.5. Pseudopotentials

No termo $V_{ext}(\vec{r})$ (figura 10), Z_I representa o peso que cada átomo contribui para o potencial efetivo, ou seja, Z_I não é o número atômico do átomo. Isso ocorre pois esse termo corresponde a um “pseudopotencial”, um potencial efetivo do íon formado pelo núcleo e os elétrons do caroço [62].

Este potencial é construído de forma a descrever os elétrons de valência do sistema, mantendo as propriedades das autofunções destes, visto que eles são os principais responsáveis pelas propriedades do material [63, 64], porém, fazendo com que as autofunções dos elétrons do caroço sejam mais suaves [61, 65]. A figura 11 ilustra isso, antes do raio de corte tanto a pseudofunção de onda e o pseudopotencial (em azul) são diferentes dos reais (em vermelho), porém, depois do raio de corte, eles coincidem.

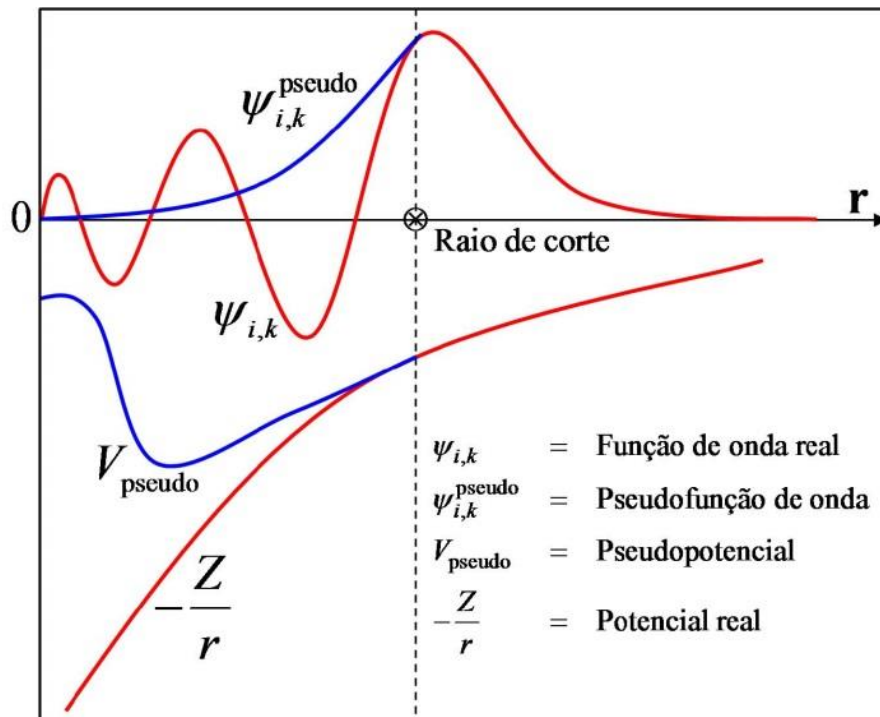


Figura 11: Comparação de um pseudopotencial sua pseudofunção de onda com um potencial real e sua respectiva função de onda. Fonte: referência [61].

O uso deste tipo de potencial buscar diminuir o tempo computacional utilizado para resolução das equações de Kohn-Sham. As oscilações das funções de onda dos elétrons que ocorrem região do caroço no espaço real são intensas, por conseguinte, a energia de corte ($ecut$) o que aumenta o tempo computacional necessário em proporções exponenciais.

Por usarmos os pseudopotenciais para diminuir do $ecut$ necessário para descrição correta do sistema, é oportuno classifica-los, podendo ser feito nas categorias *hard*, *soft* e *ultrasoft*, em ordem decrescente do valor de $ecut$ necessário [61].

Ademais, os pseudopotenciais também regem como o V_{xc} é calculado, pois diz que funcional deve ser usado e minimizado [66]. Afinal, uma densidade eletrônica única para um sistema suficientemente grande, não descreveria o sistema de forma precisa. Logo, os pseudopotenciais também nos dizem que tipos de aproximações são feitas para a densidade eletrônica do sistema, como podemos ver na figura 12. Entre as mais famosas temos a da “densidade local” (*Local Density Approximation – LDA*) e a do “Gradiente Generalizado” (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) [60].

```

Au.blyp-van_ak.UPF - Bloco de Notas
Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda
<PP_INFO>
Generated using Vanderbilt code, version 7 3 4
Author: unknown Generation date: 4 3 5
Automatically converted from original format
1 The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
2.4000000000E+00 Local Potential cutoff radius
n1 pn l occ Rcut Rcut US E pseu
6S 6 0 1.00 10.0000000000 2.4000000000 -0.51608543082
6P 6 1 0.50 10.0000000000 2.6000000000 -0.10909789098
5D 5 2 9.50 10.0000000000 2.0000000000 -0.65149837372
</PP_INFO>

<PP_HEADER>
0 Version Number
Au Element
US Ultrasoft pseudopotential
F Nonlinear Core Correction
SLA LYP B88 BLYP BLYP Exchange-Correlation functional
11.0000000000 Z valence
-66.37672587365 Total energy
0.0000000 0.0000000 Suggested cutoff for wfc and rho
2 Max angular momentum component
895 Number of points in mesh
3 6 Number of Wavefunctions, Number of Projectors
Wavefunctions n1 l occ
6S 0 1.00
6P 1 0.50
5D 2 9.50
</PP_HEADER>

<PP_MESH>
<PP_R>
0.0000000000E+00 5.36339355442E-07 1.08184668364E-06 1.63667869830E-06
2.20099479192E-06 2.77495708159E-06 3.35873045558E-06 3.95248262067E-06
4.55638415037E-06 5.17060853392E-06 5.79533222607E-06 6.43073469788E-06

Au.pbe-nd-rrkjus.UPF - Bloco de Notas
Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda
<PP_INFO>
Generated using "atomic" code by A. Dal Corso (espresso distribution)
Author: ADC Generation date: 1Jul2006
Au
1 The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
0 2.5000000E+00 L component and cutoff radius for Local Potential
n1 pn l occ Rcut Rcut US E pseu
5D 3 2 10.00 1.8000000000 2.4000000000 -0.50544221016
5D 3 2 0.00 1.8000000000 2.4000000000 -0.30000000000
6P 2 1 0.00 3.3000000000 3.3000000000 -0.05660928042
6S 1 0 1.00 2.5000000000 2.5000000000 -0.42349308894
</PP_INFO>

<PP_HEADER>
0 Version Number
Au Element
US Ultrasoft pseudopotential
T Nonlinear Core Correction
SLA PW PBE PBE PBE Exchange-Correlation functional
11.0000000000 Z valence
-67.71546830712 Total energy
0.0000000 0.0000000 Suggested cutoff for wfc and rho
2 Max angular momentum component
1279 Number of points in mesh
3 3 Number of Wavefunctions, Number of Projectors
Wavefunctions n1 l occ
5D 2 10.00
6P 1 0.00
6S 0 1.00
</PP_HEADER>

<PP_MESH>
<PP_R>
1.15428096906E-05 1.16880003629E-05 1.18350173091E-05 1.19838835008E-05
1.21346221987E-05 1.22872569559E-05 1.24418116221E-05 1.25983103467E-05

```

Figura 12: Comparação entre arquivos de pseudopotenciais. Nela podemos verificar que, para diferentes pseudopotenciais, diferentes considerações são feitas, como no raio de corte $Rcut$, ou das energias dos estados possíveis do átomo em cada orbital, bem como do funcional utilizado [Autor].

A LDA dividi o sistema em um número finito de regiões e calcula a densidade eletrônica de cada uma dessas regiões, dessa forma calcula-se a densidade normalmente, porém restrita a uma determinada localidade do sistema. Isto posto a E_{xc} também é calculada em cada região, de forma a buscar uma curva suave formado pelas médias das densidades eletrônicas de cada região. A GGA propõe que a energia de troca e correlação levem em conta as informações da magnitude do gradiente da densidade eletrônica [64]. Existe mais de uma forma de se incluir as informações do gradiente na E_{xc} , por conseguinte, existem muitos tipos de funcionais GGA, por esses motivos, esses tipos de funcionais são os mais amplamente utilizados [67, 68, 69].

5.6. Energia de ligação

Para verificarmos a viabilidade dos sistemas compósitos, comparamos a energia dos sistemas isolados e dos sistemas cadeia+tipo-grafeno. Para isso, definimos energia de ligação, ou energia coesiva, pela equação abaixo.

$$E_B = E(2D + CHO) - (E(2D) + E(CHO)) \quad (21)$$

Se a energia do sistema ligado for mais negativa que a energia dos sistemas que o compõem, então teremos um E_B negativo, mostrando que o sistema é de fato viável e mais estável que os sistemas separados. Senão, o sistema proposto não é viável e os sistemas individuais não terão ligações de nenhum tipo.

5.7. Condução Elétrica

A condutividade elétrica dos sistemas foi calculada utilizando o pacote WanT, um pacote complementar ao *Quantum-ESPRESSO* [70]. O pacote WanT utiliza o formalismo de Landauer para calcular a transmitância quântica do sistema e, a partir dela, calcular a condução elétrica do sistema em um intervalo de diferença de potencial indicado [61, 71].

Uma das equações centrais do formalismo é a chamada equação de Landauer

$$g = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (22)$$

onde g é a condutância que tem fator 2 pela degenerescência do spin, assim o termo $\frac{e^2}{h}$ é a condutância por spin, $T(E)$ é a transmitância em um nível de energia qualquer E .

O seu formalismo se utiliza da equação de Landauer, dada pela equação (22), para calcular a condutância de um sistema. Essa condutância é proporcional a transmitância, que nada mais é do que a probabilidade de um elétron, com uma energia determinada, atravesse um centro espalhador [72, 73], que, no caso, será o nosso sistema. Pelo formalismo, a transmitância é calculada utilizando funções de Green por meio da equação de Fisher Lee [70, 74].

Por fim, utiliza-se a seguinte equação para se calcular a corrente do sistema:

$$I = \frac{2e^2}{h} \int_0^\infty T(x)(f(x) - f(x + e\rho))dx \quad (23)$$

onde I é a corrente, $f(x)$ é a função de Fermi-Dirac, e é a carga fundamental e ρ é a diferença de potencial aplicada no sistema.

5.8. Parâmetros dos cálculos

Para estudo desses sistemas propostos nesse trabalho, criamos duas supercélula, uma para o sistema com o grafeno com as dimensões de 9,84 Å nos eixos “x” e “y” e de 14,76 Å no eixo “z” e outra, para o hBN com as dimensões de 10,05 Å nos eixos “x” e “y” e de 15,07 Å no eixo “z”. Para todos os casos, utilizamos pseudopotenciais de Perdew, Burke e Ernzerhf (PBE) [68,69] sendo o `h_pbe_v1.4.uspp.F.UPF` para o átomo de hidrogênio, `c_pbe_v1.2.uspp.F.UPF` para o átomo de carbono, `o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF` para o átomo de oxigênio, `b_pbe_v1.4.uspp.F.UPF` para o átomo de boro e `n_pbe_v1.2.uspp.F.UPF` para o átomo de nitrogênio. Tendo *ecut* de 90 Ry e *Kpoints* na configuração 6 6 3, que segue a ordem dos eixos xyz, tendo menos pontos na dimensão onde os sistemas bidimensionais não se propagam.

Os sistemas foram colocados em suas respectivas caixas e relaxados considerando correções de dispersão de longo alcance para as interações de van der Waals, buscando a configuração de menor energia para os cálculos a serem realizados. Em seguida, calculamos as energias dos sistemas para, por fim, calcularmos a sua estrutura de bandas e densidade de estados e sua condutividade elétrica.

Os processos foram realizados primeiro para os sistemas isolados e, posteriormente, em uma configuração dos GL nas presenças das cadeias de celulose.

6. Resultados

Neste trabalho, modelamos o grafeno e dois sistemas GL buscando ver seu comportamento na presença de cadeias de celulose. Para tanto, escolhemos as celulosas I_α e I_β . Os sistemas GL escolhidos foram o hBN isolante que chamaremos de hBN-I e o hBN proposto na referência [16], que apresenta um comportamento semicondutor, portanto, hBN-S.

Os sistemas foram modelados com base no padrão de uma única folha do sistema bidimensional junto a uma única cadeia de Celulose dentro de uma caixa dada pelo sistema GL. A distância de separação proposta entre a cadeia e o sistema bidimensional era de 2,00 Å, de modo que os sistemas pudessem interagir durante o relaxamento buscando uma posição favorável. Os sistemas propostos foram estudados de forma individual e em conjunto (folha+cadeia) sendo primeiro relaxados para depois serem estudados no que se refere a suas energias e, por fim, quanto as propriedades obtidas das análises de seus diagramas de bandas de densidade de estado, assim como exposto no capítulo de metodologia.

Todas as supercélulas propostas foram escolhidas tendo como padrão a supercélula do sistema GL em questão. Essa escolha foi feita para privilegiar o estado puro do grafeno, de modo que qualquer alteração nas distâncias interatômicas nos sistemas GL foram atribuídas a sua interação com a cadeia de celulose e não devido ao relaxamento em uma supercélula inadequada.

6.1. Grafeno

Nessa seção, buscamos mostrar os resultados obtidos referentes aos sistemas que tem como padrão a supercélula do grafeno. Para tanto, foram performados relaxamento, cálculo das energias do sistema, cálculo da estrutura de bandas e densidades de estados nos sistemas das cadeias de celulose I_α e I_β isoladas e no sistema folha+cadeia. Os parâmetros da supercélula são aqueles indicados na seção 5.8, resumidos, aqui, na tabela 1. Essas dimensões foram obtidas com base no comprimento de 1,42 Å para a ligação entre carbonos (C-C).

Tabela 1: Parâmetros da supercélula do grafeno

| | |
|-------------------------|----------------------|
| $a = 9,84 \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| $b = 9,84 \text{ \AA}$ | $\beta = 90^\circ$ |
| $c = 14,76 \text{ \AA}$ | $\gamma = 120^\circ$ |

6.1.1. Celuloses

As celuloses I_α e I_β foram modeladas na supercélula do grafeno com os parâmetros de rede indicados pela tabela 1. A modelagem das cadeias gerou ambas estruturas contendo o mesmo número de átomos, quarenta e dois. Posteriormente, as cadeias foram relaxadas, obtendo da conformação mostrada nas figuras 13 e 14. Nesta caixa, tanto as cadeias de celulose I_α quanto I_β mantiveram sua estrutura linear, não demonstrando qualquer tendência de mudança na conformação da cadeia, tendo mudanças somente no que se refere as distâncias interatômicas dentro da própria molécula de celobiose. Nas figuras 13 e 14 podemos ver os átomos de carbono são os de tons próximos ao marrom, os de oxigênio, são os de tons vermelhos e os de hidrogênio, brancos.

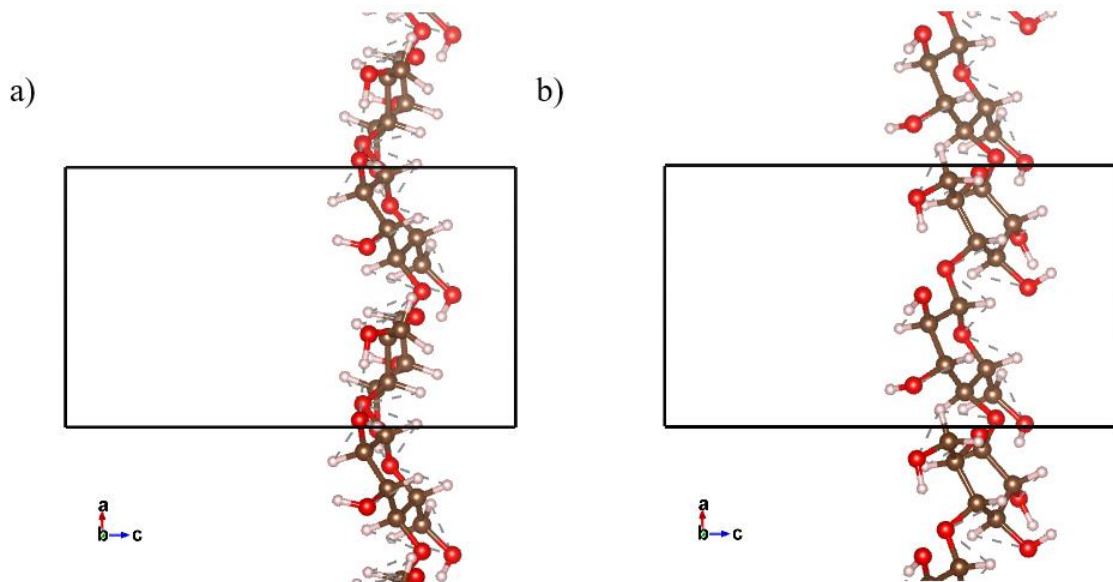


Figura 13: Plano xz da celulose I_α (a), I_β (b). Fonte: [autor].

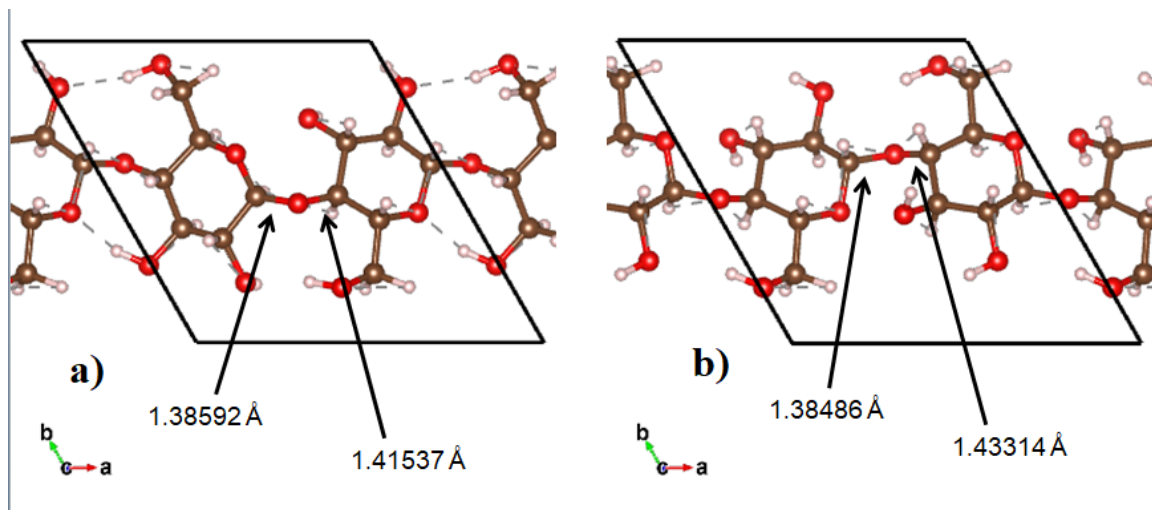


Figura 14: Plano xy da celulose I_α (a), I_β (b). Fonte: [autor].

Ambos polimorfismos são conhecidos como materiais isolantes em sistemas de três dimensões, mantendo essa característica nas cadeias modeladas. Essa análise pode ser feita facilmente ao verificarmos os gráficos de estruturas de bandas, tanto para o sistema de celulose I_α quanto I_β (figura 15). Neles, podemos ver perfis ligeiramente diferentes na estrutura, mas claramente isolantes.

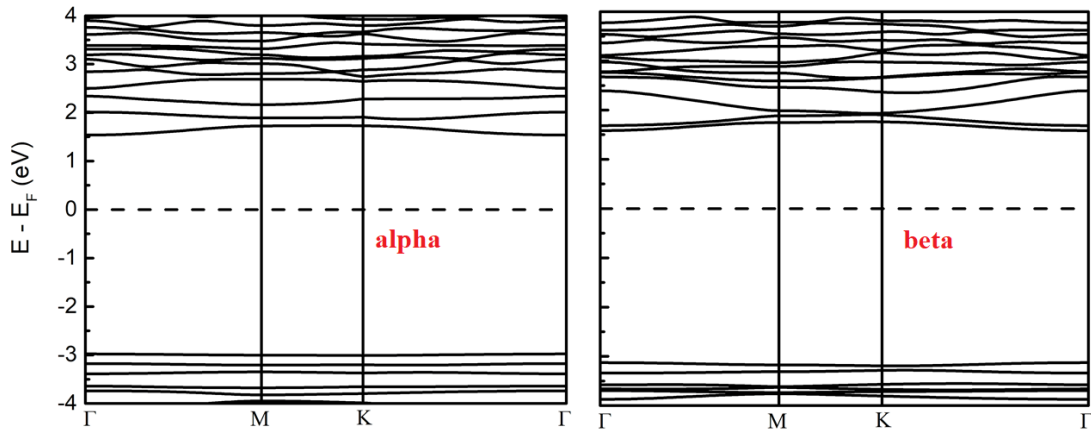


Figura 15: Estruturas de bandas das diferentes fases da celulose I na supercélula do grafeno. Fonte: [autor].

Os *Kpoints* escolhidos ao performar os cálculos para a construção desse gráfico da estrutura de bandas foram $\Gamma - M - K - \Gamma$. Assim, como as supercélulas foram escolhidas de modo a preservar as características do grafeno, os *Kpoints* foram escolhidos de modo a permitir a visualização nas vizinhanças dos pontos de Dirac.

A cadeia de celulose I_α demonstrou um *gap* na estrutura de bandas no de 4,50 eV enquanto a I_β mostrou um valor de 4,66 eV. Ambas estruturas apresentam um *gap* direto. Tais dados são corroborados pelas pesquisas feitas com nanofilmes de celulose [75]. Contudo, vale ressaltar que os valores desse *gap* podem variar de acordo com a estrutura adotada para as celuloses I, tendo, para a forma *bulk*, valores de 5-6 eV, sendo reportado, até mesmo, valores acima de 8,0 eV [75] em alguns trabalhos teóricos de DFT que utilizam pseudopotenciais híbridos. Nossos dados estão, portanto, próximos a dados reportados em estudos experimentais.

As conclusões supracitadas, referente aos dados da estrutura de bandas, são corroborados pelos que se apresentam no gráfico da densidade de estados (DOS), mostrados na figura 16. Nela podemos ver que os estados dominantes das “bandas de valência” são dados pelo orbital 2p do átomo de oxigênio, enquanto a “banda de condução” parece ser dominada por bandas dadas pelo orbital 1s do hidrogênio. Isto ocorre não só na celulose I_α como na celulose I_β .

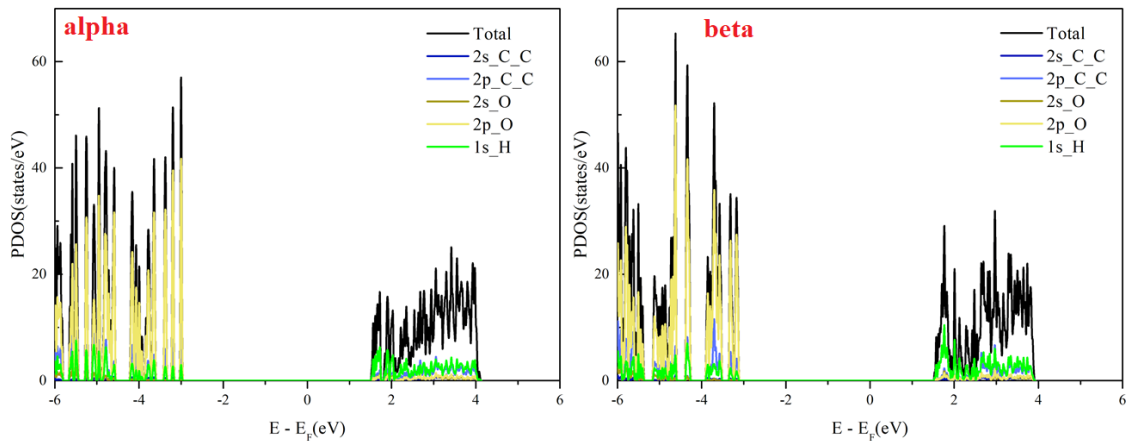


Figura 16: DOS das diferentes fases da celulose I, na supercélula do grafeno, no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor].

Ao analisarmos os gráficos de DOS das cadeias de celulose (figura 16) nas imediações do nível de Fermi, podemos verificar quais orbitais podem ser responsáveis pelo mais alto orbital ocupado (highest occupied molecular orbital — HOMO) e pelo mais baixo orbital desocupado (lowest unoccupied molecular orbital — LUMO) dessas estruturas. Tais conceitos nos ajudam a compreender o tipo de ligação que ocorre no material e substituem os conceitos de “banda de valência” e de “banda de condução”, respectivamente, para materiais isolantes.

Com isso, se torna mais fácil identificar que o HOMO da celulose I_α é formado por uma alta contribuição do 2p do oxigênio, corroborando análise anterior, contudo, também temos uma contribuição pouco significativa de estados 1s do hidrogênio, enquanto o LUMO é constituído apenas do 1s do H. Quanto a celulose I_β temos o mesmo que foi apresentado para a celulose I_α , não obstante, em perfis diferentes, como já podia ter sido visto na figura 15. Na figura 16 podemos ver alguma contribuição relevante dos orbitais 2p do carbono para a fase I_β na região de 4 eV abaixo do nível de Fermi, que é ausente na I_α .

6.1.2. Grafeno

Inaugurando os sistemas bidimensionais, o grafeno molda a forma dada aos sistemas de rede hexagonal. Obedecendo a supercélula descrita no início dessa seção, o sistema tem um comportamento característico, um semiconductor de gap nulo.

Em seu gráfico de estrutura de bandas, figura 17, podemos ver, além de seu comportamento padrão, as consequências que a modelagem de sua supercélula nos traz. Graças a isso, podemos verificar os conhecidos pontos de Dirac (ponto K) nos $Kpoints$, ponto este, onde a banda de valência e condução se tocam para dado material.

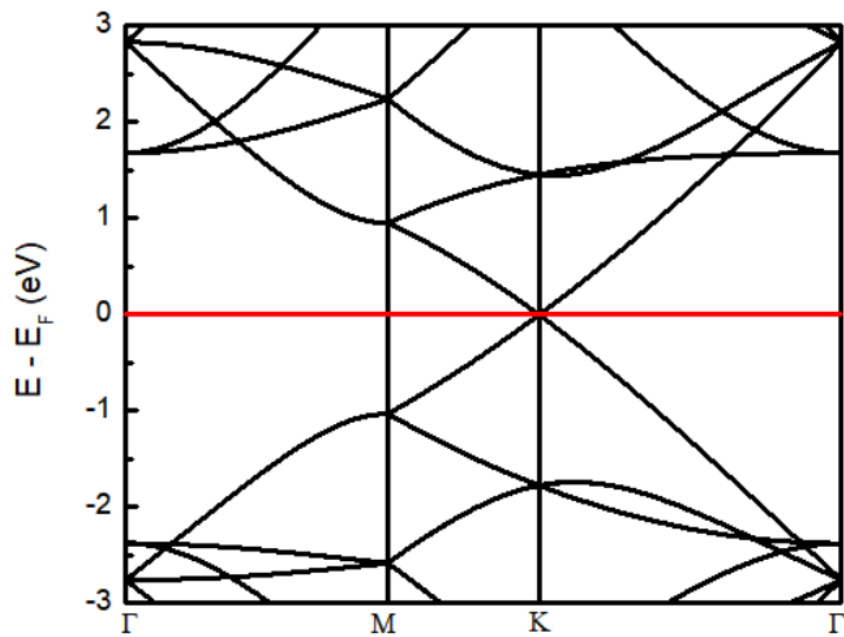


Figura 17: Estruturas de bandas do sistema grafeno. Fonte: [autor].

As informações obtidas com o gráfico da estrutura de bandas podem ser complementadas com o gráfico da densidade de estados do material (figura 18), onde podemos ver, com clareza a existência de estados acessíveis no nível de Fermi.

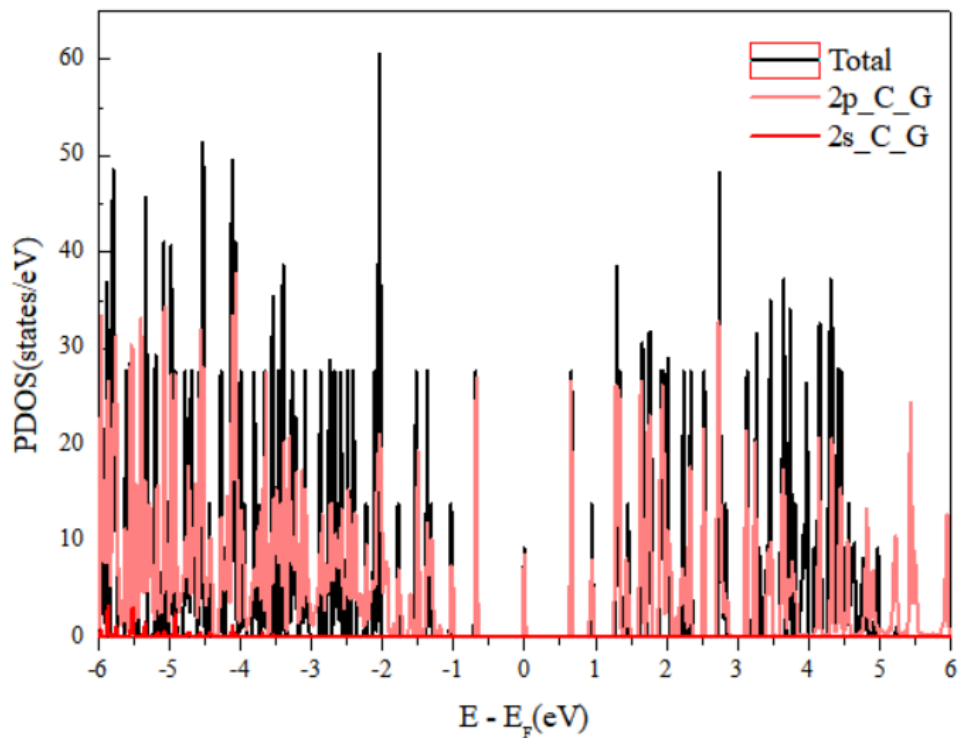


Figura 18: Gráfico da densidade de estados do grafeno. Fonte: [autor]

Além do exposto, ainda podemos ver que as vizinhanças do nível de Fermi são dominadas pelo orbital 2p, o que condiz com o ilustrado na figura 5 da seção 3.1, onde vemos

que a hibridização sp^2 é a ocupada pelos elétrons das ligações entre os carbonos, deixando o orbital $2p_z$ livre para a mediação dos elétrons desemparelhados que percorrem o material.

6.1.3. Celulose+Grafeno

Como dito no início desse capítulo, os sistemas compostos foram modelados dando prioridade para os sistemas bidimensionais (tabela 1), com a cadeia distando, inicialmente, 2,00 Å, passando primeiro pelo relaxamento para depois partirmos para o cálculo das energias do sistema. O relaxamento dos sistemas pode ser visto na figura 19, onde os átomos de carbono do grafeno têm tons azuis, diferente dos que estão na cadeia de celulose (marrons).

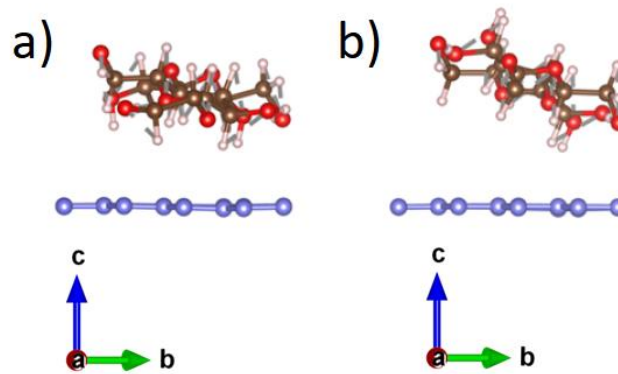


Figura 19: Estruturas relaxadas do grafeno com a celulose I_α (a) e I_β (b).

Após o relaxamento, verificamos que as cadeias de celulose se afastaram das folhas de grafeno em relação a distância proposta, com a celulose I_α distando 2,35 Å e a celulose I_β distando 2,17 Å. Ademais, a adição do grafeno adicionou trinta e dois átomos ao sistema, nos dando um sistema com um total de 74 átomos no sistema.

Dado o sistema composto por dois materiais que tem viabilidade de forma independente, analisar a energia de ligação deste novo sistema é parte vital do seu estudo pois indica se o novo sistema ocorre ou não fisicamente. Para tanto, usaremos a equação (21) como descrita e explicada na seção 5.6 (capítulo de metodologia) para elencar os dados na tabela 2.

Tabela 2: Energias dos sistemas grafeno e celulose

| Sistemas | Energia total (Ry) | 2D+CHO (Ry) | Energia coesiva (Ry) |
|----------|--------------------|-------------|----------------------|
| G+CHO-1 | -852,175 | -852,108 | -0,067 |
| G+CHO-2 | -852,160 | -852,110 | -0,050 |

Na tabela 2, os sistemas CHO são referentes às cadeias de celulose, sendo CHO-1 referente a celulose I_α e CHO-2, à celulose I_β . Nesta mesma linha de pensamento, G refere-se ao grafeno. O termo 2D+CHO refere-se ao segundo termo da equação 21, sendo a soma das energias totais dos sistemas individualmente envolvidos. Logo, podemos ver os dois sistemas com as diferentes celuloses são estáveis enquanto interagentes, tendo a adsorção das cadeias de celulose na folha de grafeno. Podemos ainda verificar que a adsorção da celulose I_α é mais estável do que a da celulose I_β apesar dessa ter uma posição de equilíbrio mais distante do sistema bidimensional.

Com essa etapa esclarecida e com os cálculos das energias do sistema feitos, podemos partir para a análise das estruturas de bandas de cada sistema composto por uma folha de grafeno e uma cadeia de celulose.

Mais uma vez, o comportamento dos dois sistemas com diferentes celuloses é afim. Em ambos os casos, a interação da cadeia com a folha de grafeno não alterou sua condição de semicondutor de gap nulo. Portanto, ao analisarmos o gráfico da estrutura de bandas dos dois sistemas (figura17), vemos que estes mantem a característica do grafeno.

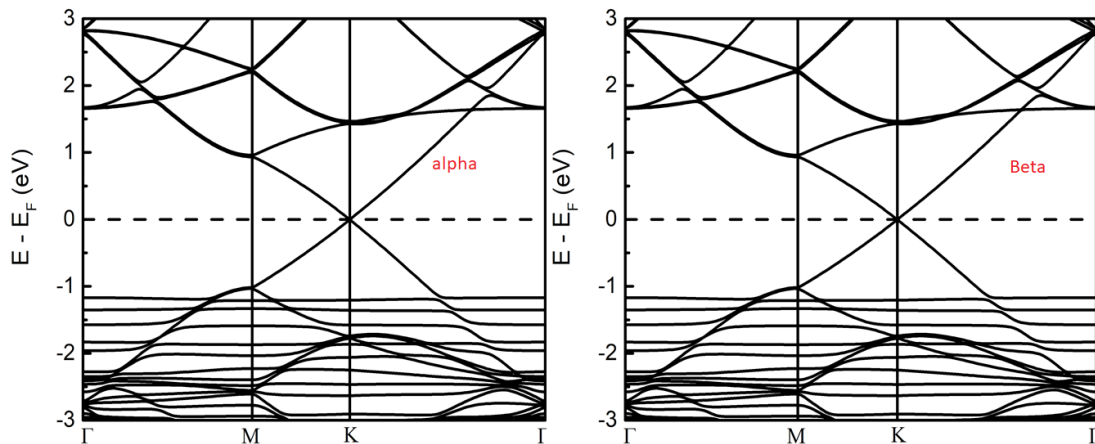


Figura 20: Estruturas de bandas da composição de grafeno com as diferentes fases da celulose I. Fonte: [autor].

Podemos ver, para os dois casos, que a estrutura de bandas é composta por uma sobreposição das bandas do grafeno com uma maior população de bandas devido às cadeias de celulose abaixo do nível de Fermi.

Como já exposto, os *Kpoints* escolhidos nos permitem ver as imediações dos pontos de Dirac, onde vemos comportamento do grafeno exposto na seção anterior. Além disso, podemos notar um deslocamento do nível de Fermi para os dois sistemas [78]. Para ambos o deslocamento é semelhante, mas não igual, tendo o valor de 1,79 eV para a celulose I_α (CHO-1) e o deslocamento de 1,68 eV para a celulose I_β (CHO-2).

Essas informações são corroboradas pelo que pode ser visualizado no gráfico da densidade de estados (figura 21), como esperado. Nele podemos, inclusive, visualizar, claramente, que a condução desse sistema é mediada pelo grafeno, visto que os estados, próximos ao nível de Fermi, são exclusivamente pertencentes aos átomos de carbono do grafeno.

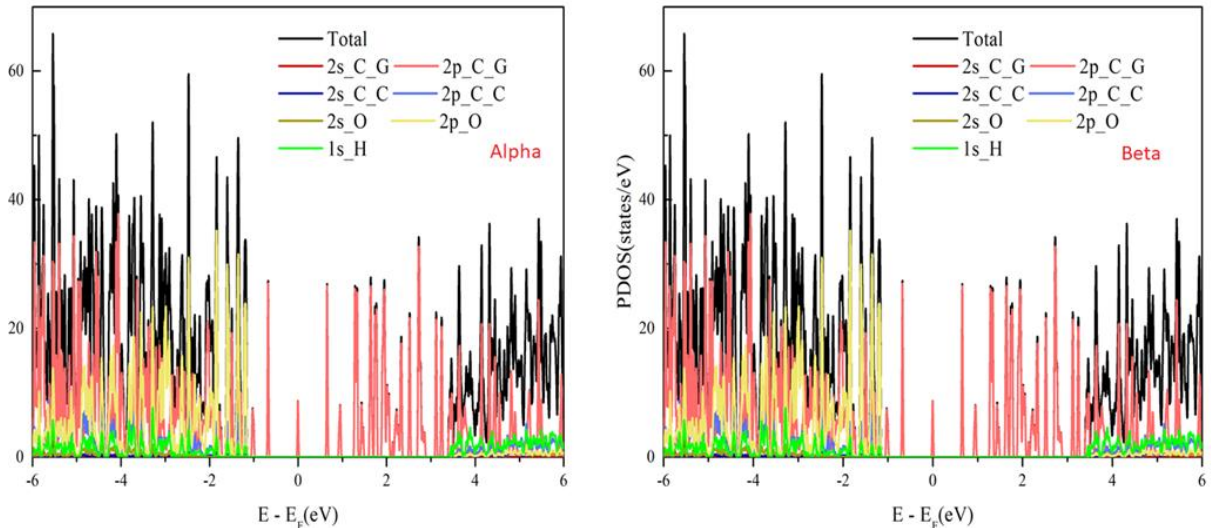


Figura 21: DOS do sistema formado pelas diferentes fases da celulose I adsorvidas em uma folha de grafeno no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor].

Para além das proximidades do nível de Fermi, podemos ver que o orbital 2p do grafeno apresenta uma contribuição majoritária para os níveis acima do nível de Fermi. Em contra partida, no intervalo entre 1-4 eV abaixo do nível de Fermi, a contribuição majoritária é dos orbitais associados às cadeias de celulose. Assim, como mostrado na subseção anterior, essa contribuição é dominada pelos orbitais 2p do oxigênio, mas tendo perfis ligeiramente diferentes.

6.2. Nitreto de boro hexagonal

Aqui, buscamos mostrar os resultados obtidos referentes aos sistemas que tem como padrão a supercélula do nitreto de boro hexagonal isolante (hBN-I). Para tanto, assim como exposto na seção anterior, foram performados relaxamento, cálculo das energias do sistema, cálculo da estrutura de bandas e densidades de estados nos sistemas das cadeias de celulose I_α e I_β isoladas e no sistema folha+cadeia. Além disso, seguimos o mesmo roteiro para o hBN-I isolado, visto que, mesmo como material isolante, seu gap pode sofrer variação tanto em relação ao valor quanto em relação ao tipo de *gap*. Os parâmetros da supercélula são aqueles indicados na seção 5.8, resumidos, agora, na tabela 2. Como para a seção anterior, os valores

para essas dimensões foram obtidos com base no comprimento das ligações do sistema GL. Neste caso o valor é de 1,45 Å para a ligação entre boro e nitrogênio (B-N).

Tabela 3: Parâmetros da supercélula do hBN-I

| | |
|-------------------------|----------------------|
| $a = 10,05 \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| $b = 10,05 \text{ \AA}$ | $\beta = 90^\circ$ |
| $c = 15,07 \text{ \AA}$ | $\gamma = 120^\circ$ |

6.2.1. Celuloses

As cadeias de celuloses I_α e I_β foram modeladas na supercélula do hBN-I com os parâmetros de rede indicados pela tabela 2. Posteriormente, as cadeias foram relaxadas, obtendo da conformação mostrada nas figuras 22 e 23. Assim como foi para a supercélula do grafeno, tanto a cadeia de celulose I_α quanto I_β mantiveram sua estrutura linear, não demonstrando qualquer tendência de mudança na conformação da cadeia, tendo mudanças somente no que se refere as distâncias interatômicas dentro da própria molécula de celobiose, visto que esta caixa permite maior estiramento na direção do crescimento das cadeias.

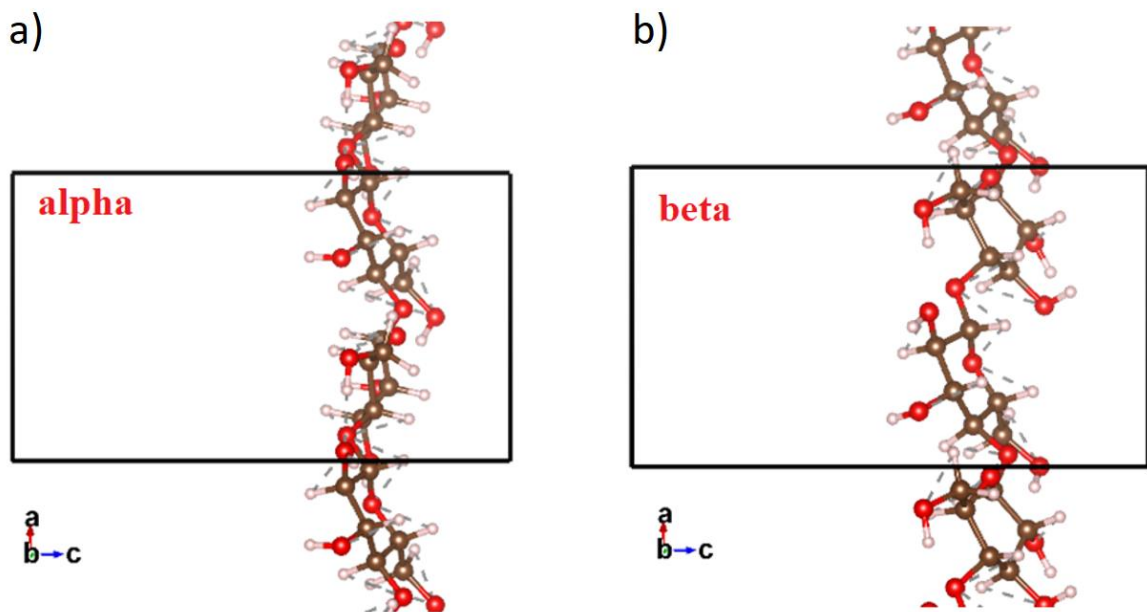


Figura 22: Plano xz da celulose I_α (a), I_β (b) na supercélula do hBN-I. Fonte: [autor].

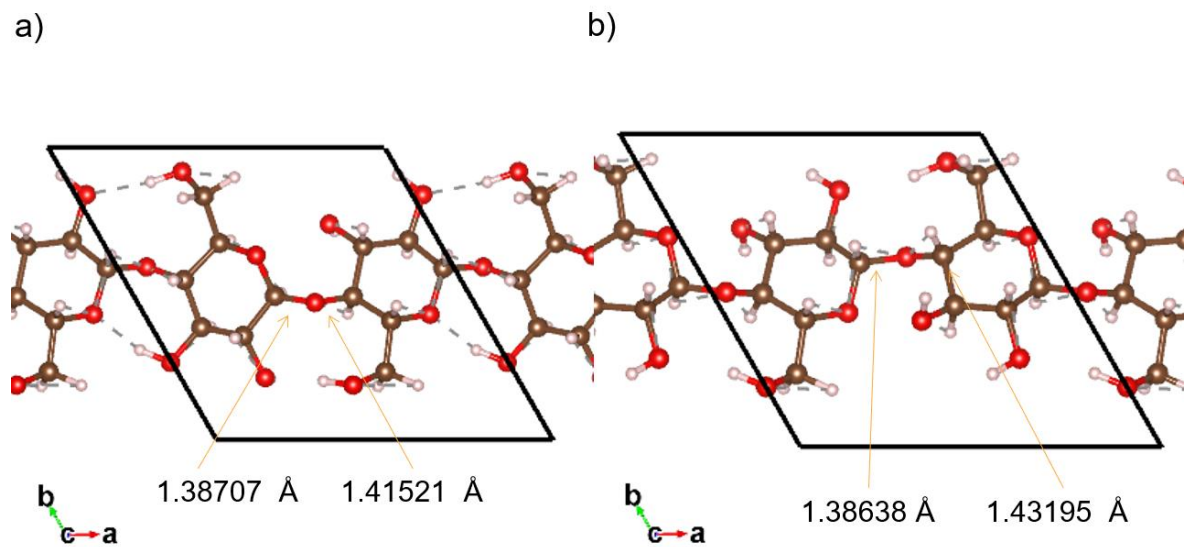


Figura 23: Plano xy da celulose I α (a), I β (b) na supercélula do hBN-I. Fonte: [autor].

Como esperado, a mudança no tamanho da supercélula não alterou o comportamento já observado para os dois polimorfismos, mantendo ambas cadeias como sistemas isolantes. Apesar disso, a nova estrutura alterou os *gaps* desses sistemas da mesma forma, diminuindo-os. A cadeia de celulose I α passou a ter um *gap* de 4,39 eV enquanto a I β , 4,56 eV. Esta pequena alteração não é muito visível no gráfico da estrutura de bandas (figura 24), mas podemos notar que o tipo de *gap* não se alterou.

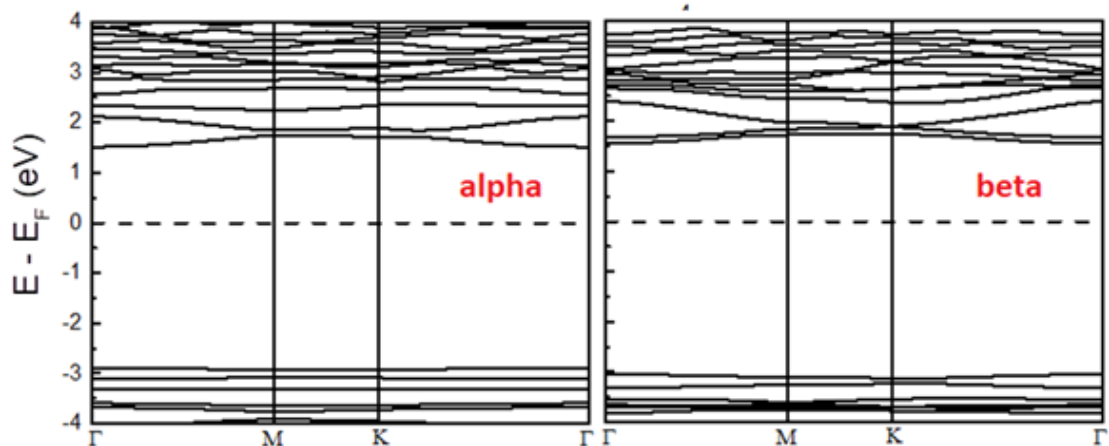


Figura 24: Estruturas de bandas das diferentes fases da celulose I, na caixa do hBN-I. Fonte: [autor].

Além disso, a pequena alteração no valor dos *gaps* não faz com que o resultado entre em discordância com os resultados dos trabalhos anteriormente referenciados.

6.2.2. hBN-I

Como dito no início da seção, decidimos performar toda a rotina de cálculos para além de uma simples confirmação de um comportamento conhecido, como no caso do grafeno. Ao fazermos isso com o sistema hBN-I, buscamos mostrar sobre quais parâmetros estamos trabalhando no que diz respeito ao valor e ao tipo no seu *gap* (direto ou indireto) [45].

O modelo da folha levou em consideração o mesmo número total de átomos que o a folha de grafeno, trinta de dois, com metade sendo átomos de boro (verde) e a outra, de nitrogênio (cinza). As ligações químicas sempre intercalando o tipo de átomos de modo a só termos ligações do tipo B-N. Se levarmos em consideração a descrição do grafeno utilizando sub-redes [77], é como se tivéssemos uma sub-rede para cada tipo de átomo. Essa configuração foi relaxada, como pode ser visto na figura 25, e se manteve de acordo com o que foi modelado inicialmente, como nas referências [78] e [79].

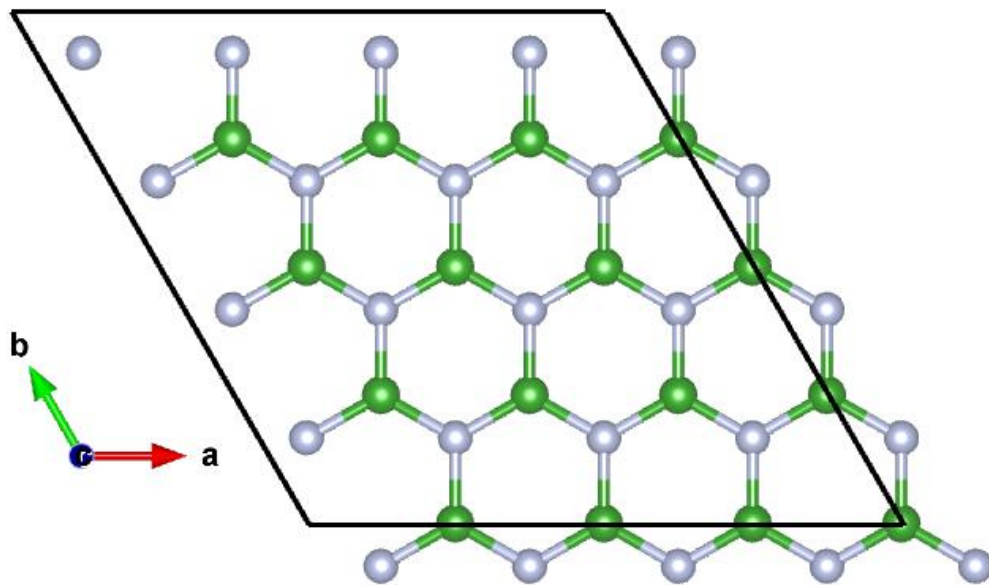


Figura 25: Plano xy do hBN-I. Fonte: [autor].

Esse material é conhecido por suas capacidades isolantes, sendo usado até mesmo na composição com demais sistemas bidimensionais, como o grafeno, para auxiliar a obter medidas de condutibilidade elétrica, isolando-os. Esse comportamento foi observado no nosso modelo, como pode ser visto no gráfico da estrutura de bandas (figura 26).

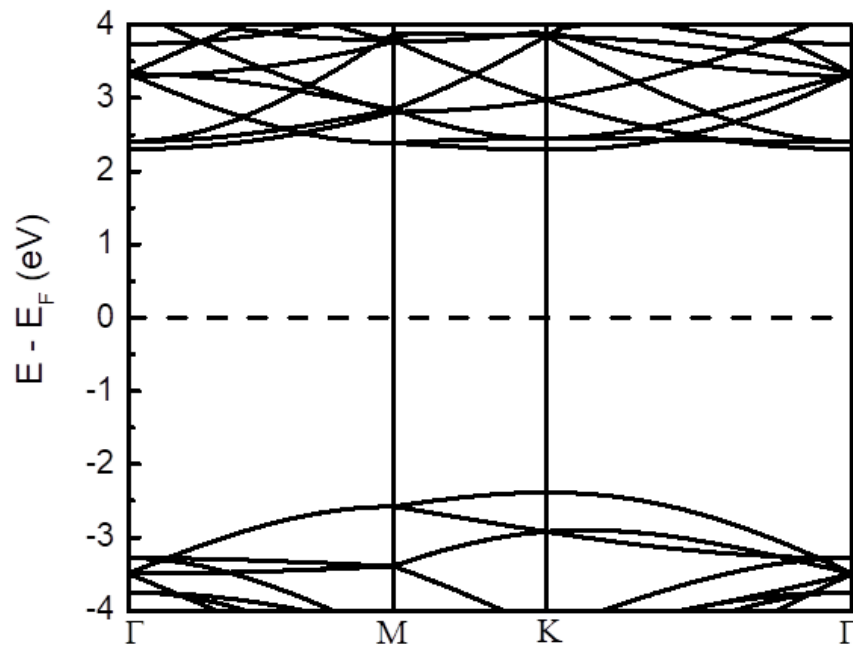


Figura 26: Estruturas de bandas do sistema hBN-I. Fonte: [autor].

Na figura 27, podemos verificar que, com efeito, que o sistema hBN-I é um isolante, tendo, como valor de *gap*, 4,68 eV o que está de acordo com trabalhos reportados na literatura [45, 80]. Além disso, podemos verificar que seu *gap* é direto no ponto K.

Como complemento na descrição deste material, também realizamos cálculos referentes a densidade de estados, assim como fizemos para as cadeias de celulose. Podemos, portanto, ter informações referentes ao HOMO e ao LUMO deste isolante.

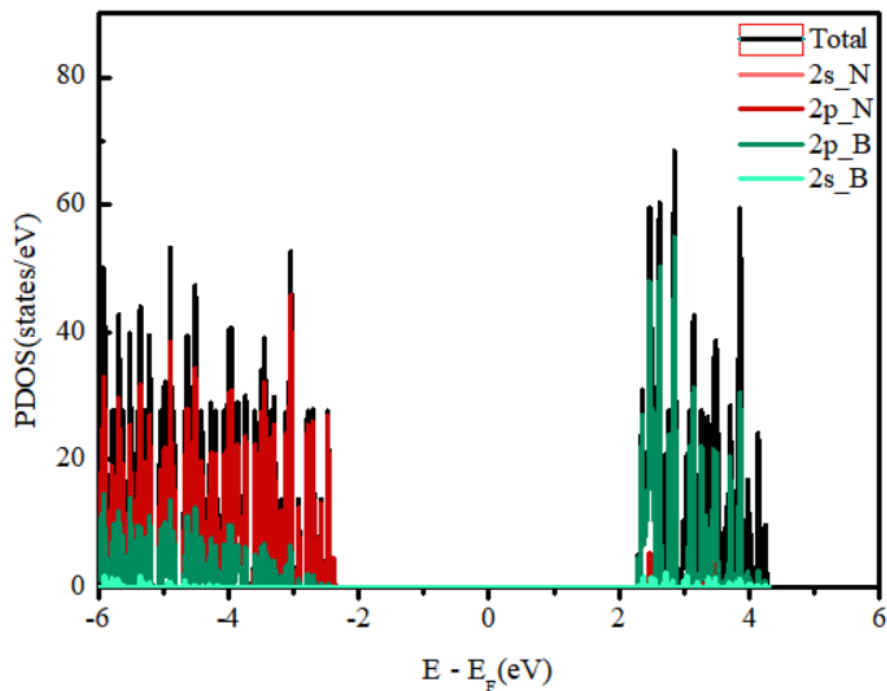


Figura 27: DOS do hBN-I no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor].

Podemos observar, quanto ao HOMO e LUMO, um comportamento reportado em nanotubos deste mesmo material. A contribuição majoritária no HOMO é dada pelo 2p do nitrogênio, quanto, para o LUMO, é dada pelo 2p do boro.

6.2.3. Celulose+hBN-I

Como já falado, o sistema cadeia+folha foi montado, ponto uma distância de 2,00 Å entre elas e, então, relaxado, para podermos performar os cálculos referentes às energias dos sistemas e verificar sua viabilidade.

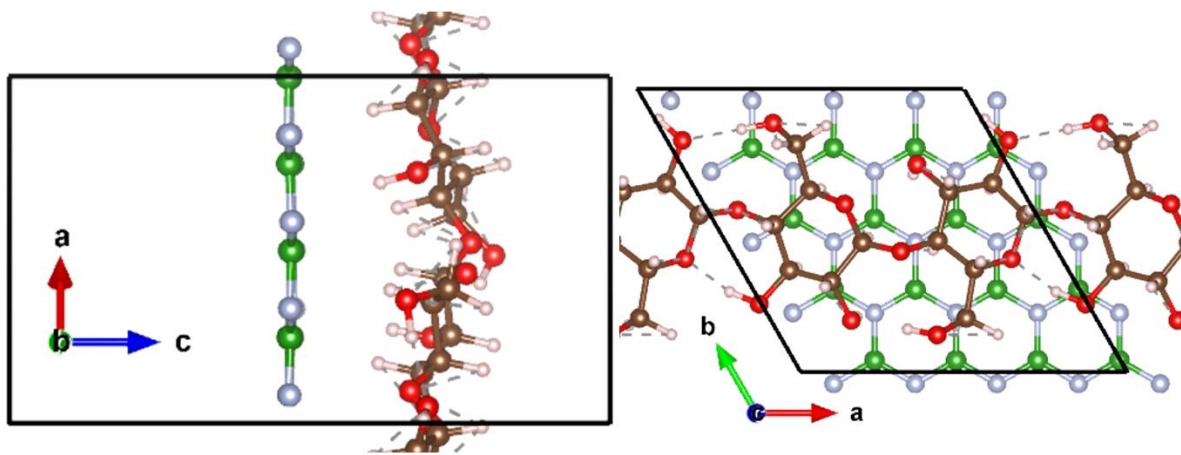


Figura 28: Estrutura relaxada do sistema hBN-I+celulose I_{α} .

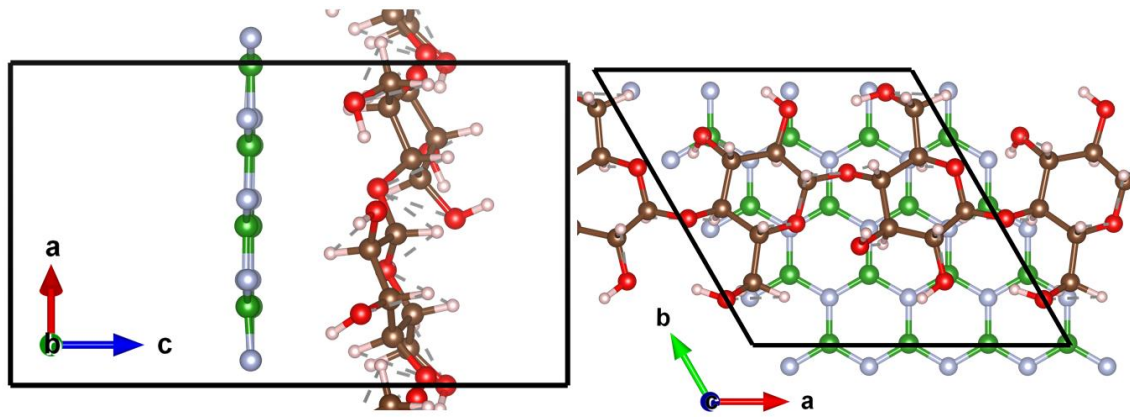


Figura 29: Estrutura relaxada do sistema hBN-I+celulose I_{β} .

Os sistemas, após o relaxamento, podem ser observados na figura 28 para a celulose I_{α} e na figura 29 para a celulose I_{β} . Em ambos os casos, a distância entre a cadeia e a folha foi maior do que a proposta inicialmente, assim como ocorreu com o grafeno. Contudo, as distâncias obtidas para esses sistemas são, as duas, menores que aquelas encontradas nos sistemas com o grafeno. Para o sistema com a celulose I_{α} a distância, após o relaxamento, foi de 2,17 Å, enquanto que, para a I_{β} a distância foi de 2,15 Å.

Esta etapa realizada, partimos para o cálculo de energias do sistema, a fim de verificarmos sua estabilidade energética enquanto um sistema interagente. Por padrão, realizamos os cálculos da energia coesiva utilizando a equação (21) como descrito na seção 5.6 do capítulo de metodologia. Para mais, assim como fizemos anteriormente, as informações referentes às energias em uma tabela (tabela 4).

Tabela 4: Energias dos sistemas hBN-I e celulose

| Sistemas | Energia total (Ry) | 2D+CHO (Ry) | Energia coesiva (Ry) |
|-------------|--------------------|-------------|----------------------|
| hBN-I+CHO-1 | -912,085 | -912,001 | -0,084 |
| hBN-I+CHO-2 | -912,056 | -911,993 | -0,063 |

Além de conseguirmos verificar que ambos sistemas são viáveis, notamos que, para ambos, a energia coesiva é mais negativa que para os sistemas com o grafeno. Logo temos uma maior facilidade de adsorção de cadeias de celulose I, de qualquer tipo, em sistemas hBN-I quando comparados com o grafeno.

Temos, por tanto, sistemas compostos por material isolantes que interagem por meio de adsorção das cadeias de celulose nas folhas de hBN-I. Portanto, não é de surpreender os sistemas resultantes tenham *gaps* largos. Podemos observar isso na figura 30 que elenca o gráfico da estrutura de bandas dos sistemas de hBN-I com as diferentes celuloses I.

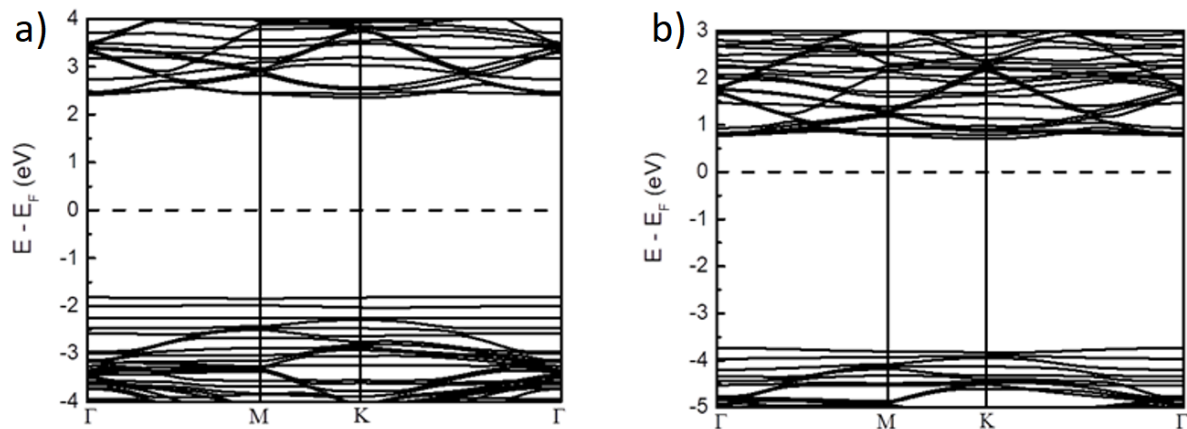


Figura 30: Estruturas de bandas da cadeia de celulose I_α adsorvida hBN-I (a) e da cadeia de celulose I_β adsorvida hBN-I (b). Fonte: [autor].

Ambos sistemas apresentaram uma redução no valor do *gap* quando em comparação com o hBN-I. O valor do *gap* para o sistema com a celulose I_α foi de 4,15 eV, o que significa uma redução de 11,32% quando comparado com o valor de *gap* do hBN-I. Para o sistema com celulose I_β , o *gap* foi de 4,44 eV, o que significa uma redução de 5,13% quando comparado com o hBN-I.

Se faz possível observar, também nestes sistemas, uma variação no nível de Fermi, como foi observado, também, nos sistemas com o grafeno. O valor desse deslocamento foi de 1,44 eV, para o sistema com a celulose I_α , e de 3,31 eV, para o sistema com a celulose I_β . Essas alterações fazem com que o nível de Fermi deste sistema da celulose I_β esteja muito próximo do seu LUMO. Ademais, também podemos notar que, no sistema de celulose I_α , o HOMO é dominado exclusivamente por bandas advindas da própria celulose, não tendo qualquer contribuição da hBN-I até cerca de 0,5 eV abaixo. Esta informação pode ser vista com clareza na figura 31.

Em complemento da análise das propriedades dadas pela estrutura de bandas foi realizado o cálculo da densidade de estados para os dois sistemas. Podendo ver na figura 31 o gráfico da densidade estados de cada sistema, o que nos permite verificar o que foi afirmado no parágrafo anterior, em relação ao HOMO do sistema com a celulose I_α (figura 31.a). Vemos com clareza que essa região não apresenta orbitais referentes ao hBN-I, tendo contribuição majoritária do 2p do oxigênio, como já era esperado pelas análises dos sistemas anteriores.

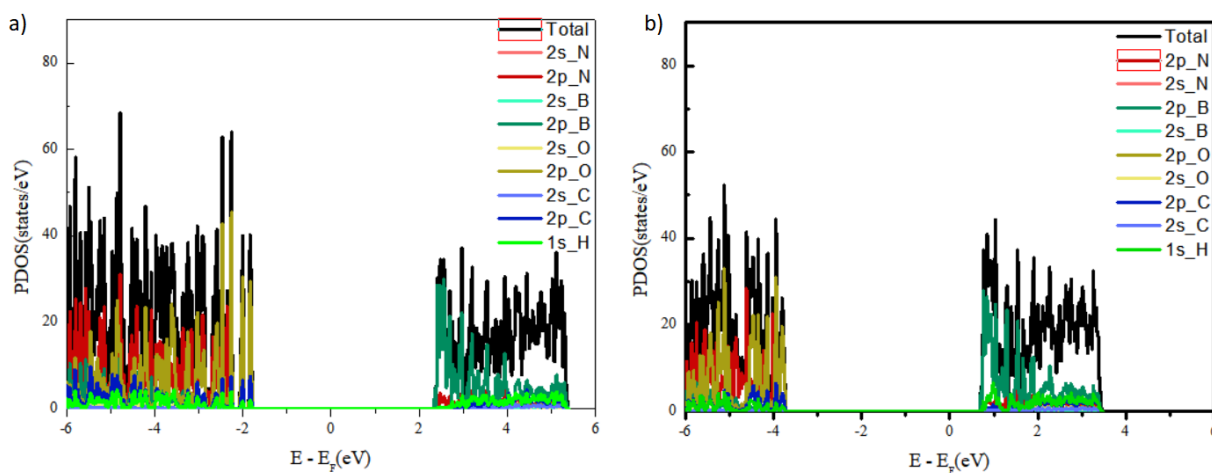


Figura 31: Comparação dos gráficos de densidade de estados dos sistemas compostos por hBN-I com adsorções das cellulose I_α (a) e cellulose I_β (a). Fonte: [autor].

Ainda se faz possível avaliar como esses sistemas apresentam perfis diferentes mesmo se desconsiderarmos o grande deslocamento do nível de Fermi no sistema com a cadeia de celulose I_β (figura 31.b). Por fim, podemos constatar que ambos sistemas tem LUMO compostos, em sua maioria, por contribuições do 2p do átomo de Boro.

6.3. Nitreto de boro hexagonal semicondutor

Nesta última seção referente ao capítulo de resultados, vamos explorar as análises e resultados obtidos a partir da proposição de Chaudhuri et al., em seu artigo de 2017 [16], referente a uma forma hexagonal de nitreto de boro que apresenta comportamento semicondutor. Para isso, faremos como fizemos na última seção: serão apresentados dados referentes a energia, bandas e estrutura de cada componente do sistema, para, no fim, compilarmos essas informações junto com a do material formado pela interação cadeia+folha.

É importante frisar que devido ao sistema GL apresentar mais de um tipo de ligação covalente, com valores diferentes entre si, sua supercélula não é mais consonante com uma célula hexagonal, mesmo o sistema se apresentando como um sistema hexagonal, o que nos obrigou a criar uma nova supercélula para esses sistemas. Contudo, mantivemos a imposição do privilégio do sistema bidimensional perante as cadeias de celulose.

A nova supercélula pedida pelo sistema nitreto de boro hexagonal semicondutor (hBN-S) é uma célula ortorrômbica com parâmetros de rede elencados na tabela 5. Os parâmetros foram obtidos com base no comprimento dos três tipos de ligação que ocorrem nesse material. A ligação B-N tem comprimento de 1,42 Å, a ligação N-N também tem o comprimento de 1,42 Å e a ligação B-B tem o comprimento de 1,67 Å. Além disso, é importante pautar que o hBN-S tem quarenta e oito átomos, e não trinta e dois, como nos outros dois sistemas.

Tabela 5: Parâmetros de rede do hBN-S

| | |
|-------------------------|---------------------|
| $a = 9,84 \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| $b = 13,56 \text{ \AA}$ | $\beta = 90^\circ$ |
| $c = 13,79 \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$ |

6.3.1. Celuloses

Apesar da alteração nas dimensões da caixa ao qual as cadeias de celulose estão submetidas, não se fez necessário, alterar o número de átomos que compõe as cadeias de celulose I. Com isso, ambas foram relaxadas de modo que possa ser visualizado nas figuras 32 e 33.

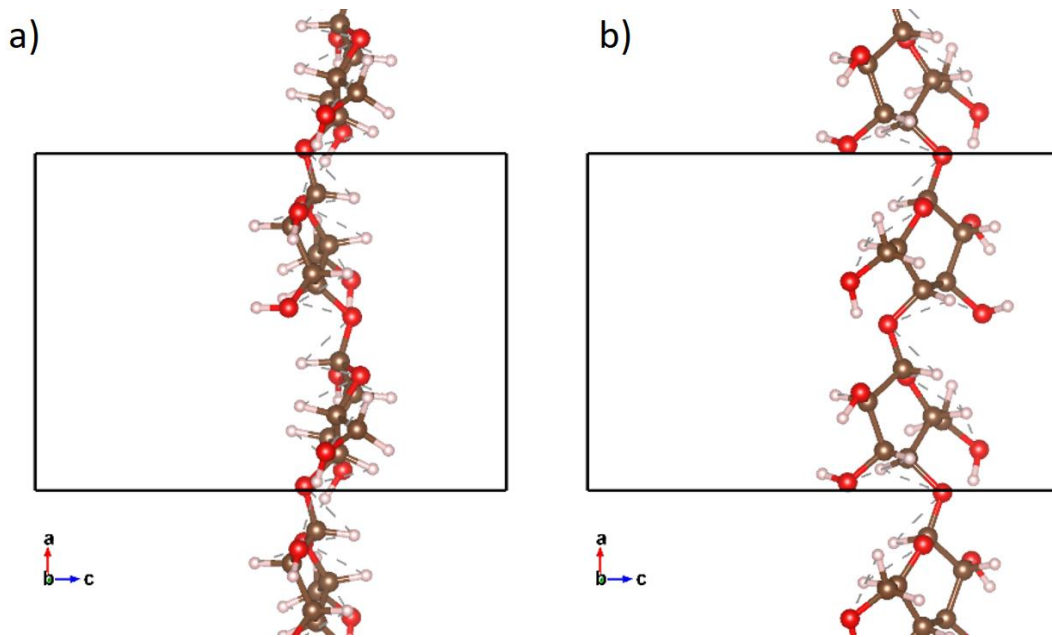


Figura 32: Plano xz da celulose I_α (a), I_β (b) na supercélula do hBN-S. Fonte: [autor].

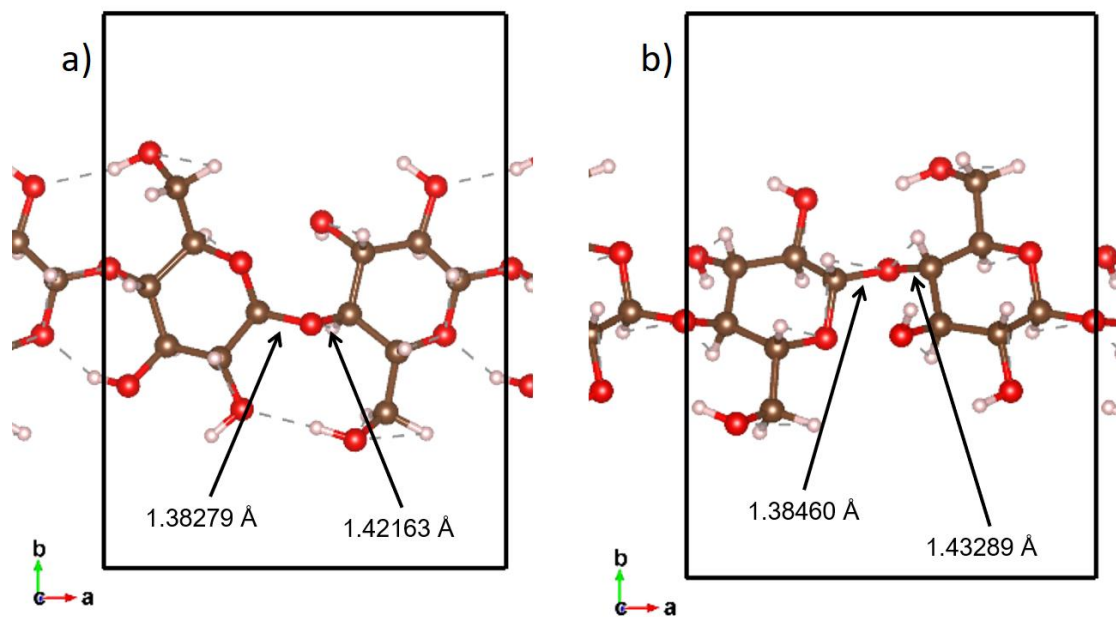


Figura 33: Plano xy da celulose I_α (a), I_β (b) na supercélula do hBN-S. Fonte: [autor].

A mudança na supercélula dos sistemas como um todo gera, além de mudanças estruturais, mudanças na visualização dos *Kpoints* no gráfico da estrutura de bandas. Por conta disso os *Kpoints* considerados nos sistemas com essa supercélula foram $\Gamma - Y - S - X - \Gamma$. Podemos visualizar a estrutura de bandas dos polimorfismos da celulose nessa nova caixa na figura 34.

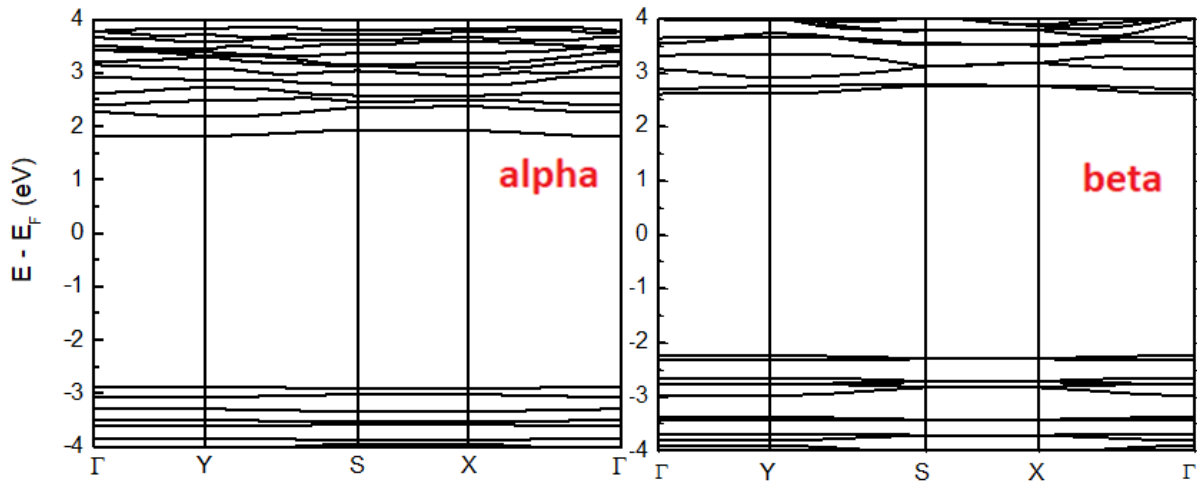


Figura 34: Estruturas de bandas das diferentes fases da celulose I, na caixa do hBN-I. Fonte: [autor].

Com as alterações provenientes da nova supercélula, também houve alteração no *gap* nos sistemas que só contem cadeias de celulose. Para os dois sistemas, o *gap* foi aumentado, ou seja, nesta configuração, as cadeias de celulose se tornam mais isolantes quando comparadas com as anteriores. A celulose I_{α} passou a ter um *gap* de 4,67 eV, próximo ao valor da celulose I_{β} para a supercélula do grafeno. Enquanto celulose I_{β} passou a ter um *gap* de 4,77 eV, o maior de todos os sistemas estudados nesse trabalho.

6.3.2. hBN-S

Este sistema é o responsável pelo estudo desta célula ortorrômbica, tendo tanto seus parâmetros de rede quanto o comprimento de suas ligações constituintes expressadas no início dessa seção. Portanto, partamos para sua estrutura visual após o relaxamento que pode ser visualizado na figura 34. Vale lembrar que os átomos de boro estão marcados na cor verde e os de nitrogênio, na cor cinza.

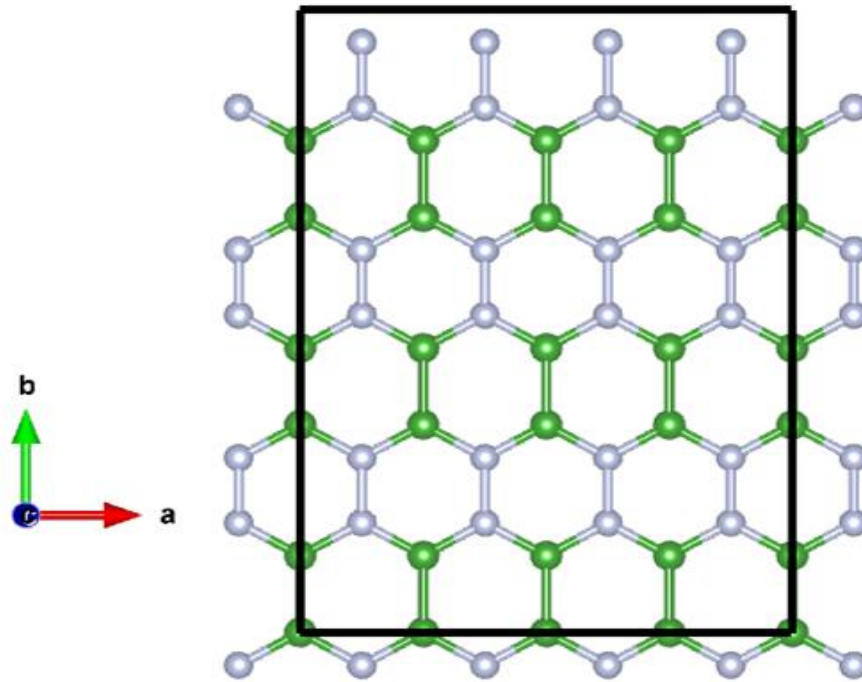


Figura 35: Plano xy do hBN-I. Fonte: [autor].

Esse sistema, apresenta uma estrutura de bandas (figura 36) que condiz com a referência da qual foi obtida, mas apresenta um *gap* maior. Algo que pode ser explicado pela supercélula usada neste trabalho.

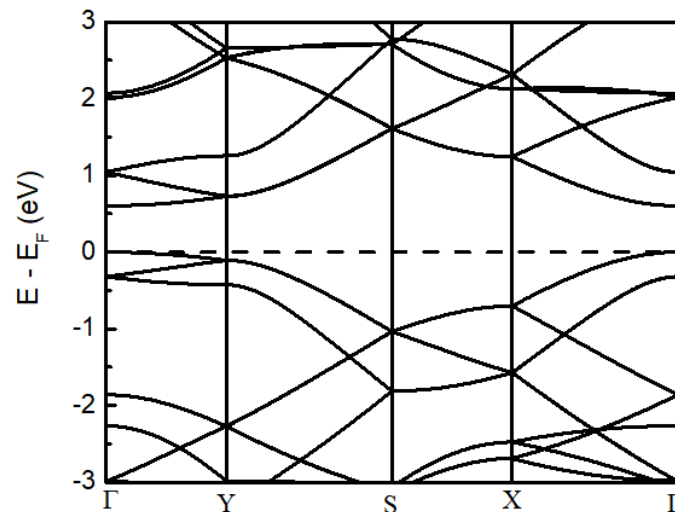


Figura 36: Estruturas de bandas do sistema hBN-I. Fonte: [autor].

Também como descrito no início da seção, este sistema apresenta um comportamento semicondutor, apresentando um *gap* de 0,61 eV, valor próximo ao encontrado comumente no germânio [80]. Ademais, é evidente, pela análise do gráfico, que o tipo de *gap* é direto em Γ .

Apesar do valor de *gap* ser diferente do nitreto de boro hexagonal isolante, ao analisarmos o gráfico da densidade de estados (figura 37), podemos notar com esse sistema tem um comportamento semelhante no tocante das bandas de valência e condução.

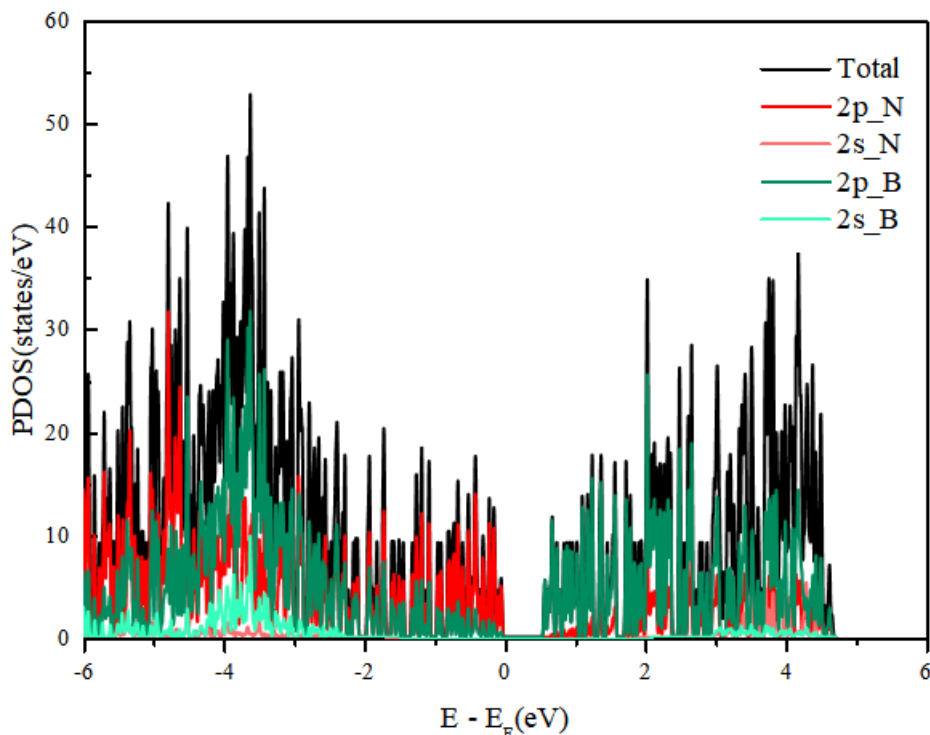


Figura 37: DOS do hBN-S no intervalo de -6 eV a 6 eV. Fonte: [autor].

Vemos aqui, que a banda de condução, aquilo que é análogo ao LUMO, é dominada pelo orbital 2p do boro, enquanto a banda de valência, análoga ao HOMO, é dominada pelo orbital 2p do nitrogênio.

6.3.3. Celulose+hBN-S

Mantivemos a distância inicial entre os sistemas como 2,00 Å. Assim como com os outros, realizamos primeiro o relaxamento e depois o cálculo de energias a fim de avaliar a viabilidade do sistema como um sistema composto.

Com os parâmetros listados no início dessa seção e com as distâncias intramoleculares otimizadas para cada sistema individual (folha e cadeia) pelos cálculos anteriores, realizamos o relaxamento do nosso sistema, apenas assegurando a distância mínima de 2,00 Å, como dito no parágrafo anterior. Esses cálculos nos levaram as estruturas que podem ser visualizadas na figura 38, para o sistema com a celulose I_α, e na figura 39, para celulose I_β.

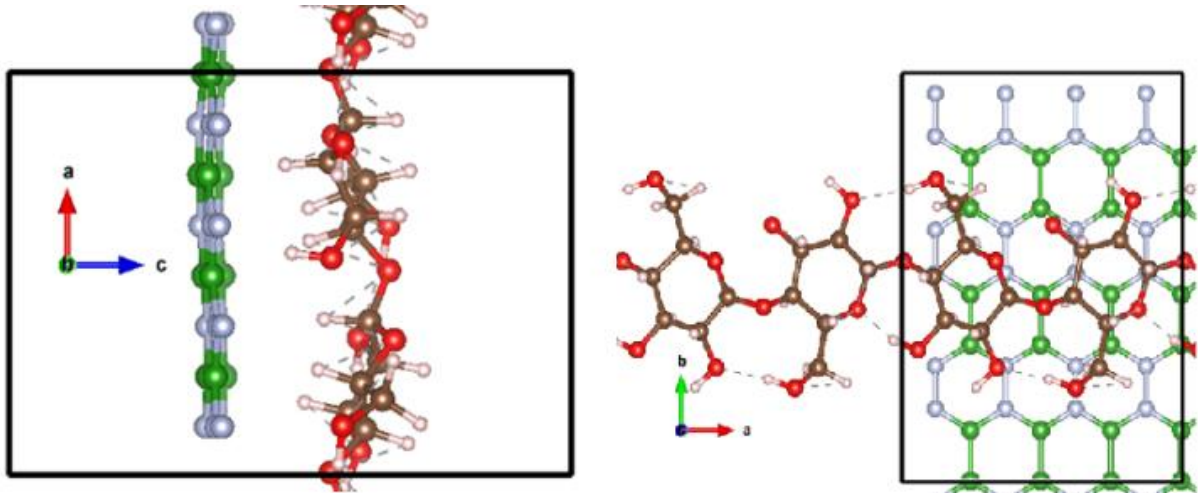


Figura 38: Estrutura relaxada do sistema hBN-S+celulose I α .

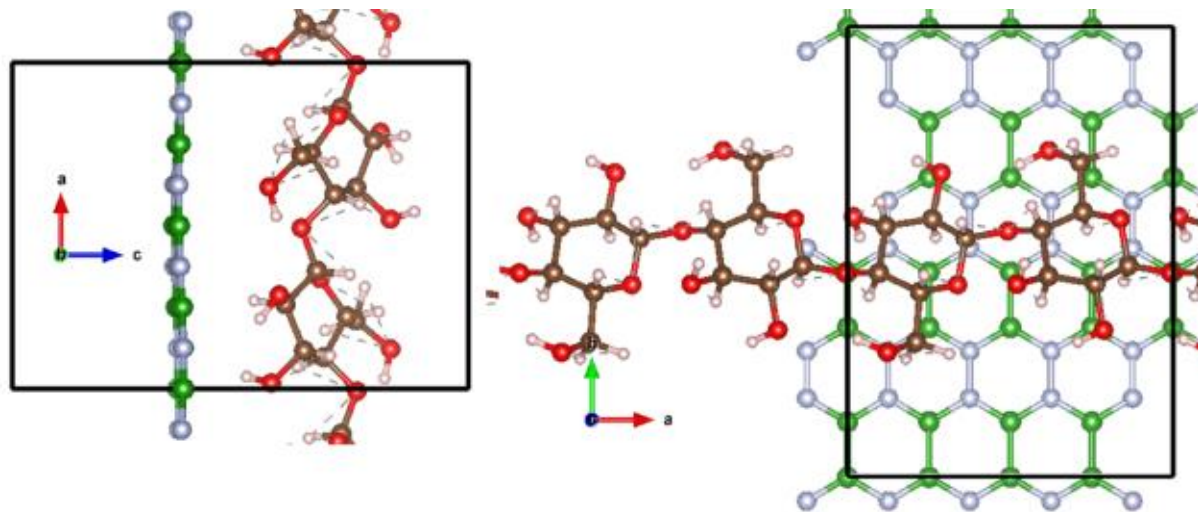


Figura 39: Estrutura relaxada do sistema hBN-S+celulose I β .

Pela primeira vez, tivemos a aproximação entre os sistemas. Este fato ocorreu no sistema com a celulose I α (figura 38) onde tivemos uma distância final de 1,98 Å entre a cadeia e da folha. Para o outro sistema, continuamos tendo um afastamento, tendo como distância final entre a cadeia e folha o valor de 2,08 Å.

Mesmo uma aproximação entre os sistemas em relação a distância proposta antes do relaxamento, não nos garante a viabilidade nos novos sistemas estudados. Para tanto, como já feitos em todas as seções anteriores deste capítulo, utilizamos o proposto na seção 5.6 do capítulo de metodologia e elencamos os resultados na tabela 6.

Tabela 6: Energias dos sistemas hBN-I e celulose

| Sistemas | Energia total (Ry) | 2D+CHO (Ry) | Energia coesiva (Ry) |
|-------------|--------------------|-------------|----------------------|
| hBN-S+CHO-1 | -1123,017 | -1122,934 | -0,083 |
| hBN-S+CHO-2 | -1122,973 | -1122,920 | -0,053 |

Com os dados dispostos na tabela 6, podemos verificar a energia de coesão entre os sistemas e que esta é da mesma ordem das energias de coesão encontradas nos sistemas com hBN-I, configurando uma adsorção das cadeias de celulose na folha de hBN-S. Ademais, podemos ressaltar que a adsorção da celulose I_α é mais estável que a da celulose I_β .

Dado o que foi apresentado, temos na composição do nosso sistema, um material claramente isolante, as cadeias de celulose, independente de seu polimorfismo, e um material claramente semicondutor, o hBN-S. Podemos ver na estrutura de bandas dos sistemas adsorvidos (figura 40) que a característica semicondutora se manteve prevalente para os sistemas como um todo.

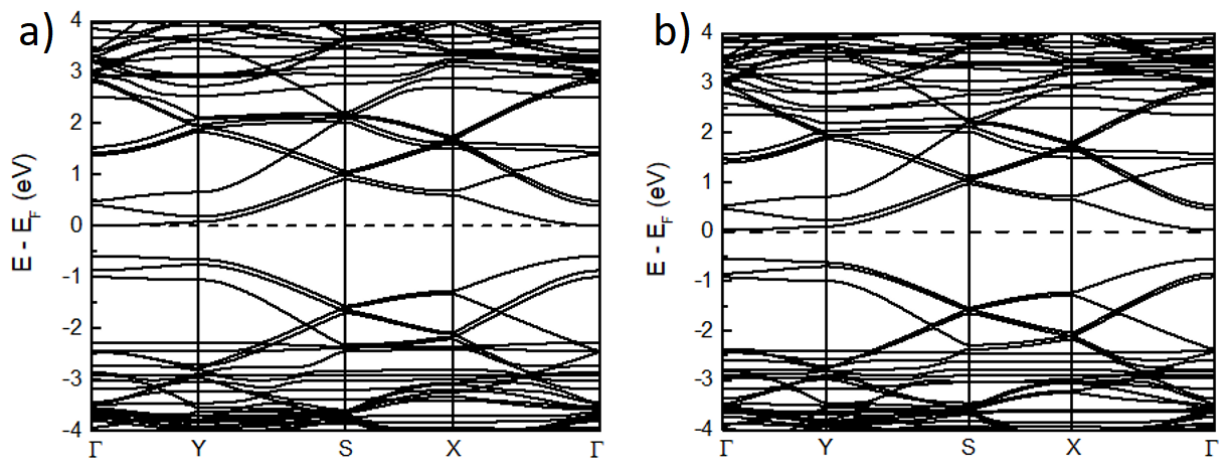


Figura 40: Estruturas de bandas da composição de hBN-I com as diferentes fases da celulose I. Fonte: [autor].

Ambos os novos sistemas apresentaram um *gap* menor do que o sistema GL de referência (hBN-S). O *gap* do sistema com a celulose I_α foi de 0,59 eV, enquanto, para o com a celulose I_β , foi de 0,58eV. Ademais, ainda podemos notar o deslocamento do nível de Fermi do sistema, que o deixou, para os dois casos apresentados, mais próximo da banda de condução. O deslocamento ocorrido foi de 1,79 eV, para a celulose I_α , e de 1,89 eV para a celulose I_β . Além disso, vemos que o perfil das bandas próximas ao nível de Fermi parece pertencer ao hBN-S. Apesar das mudanças, o *gap* continuou como sendo direto em Γ .

Com o gráfico da densidade de estados (figura 41), podemos verificar que para os dois sistemas estudados nessa seção, aquilo afirmado no parágrafo anterior se faz assertivo: as bandas de valência e condução são oriundas do hBN-S.

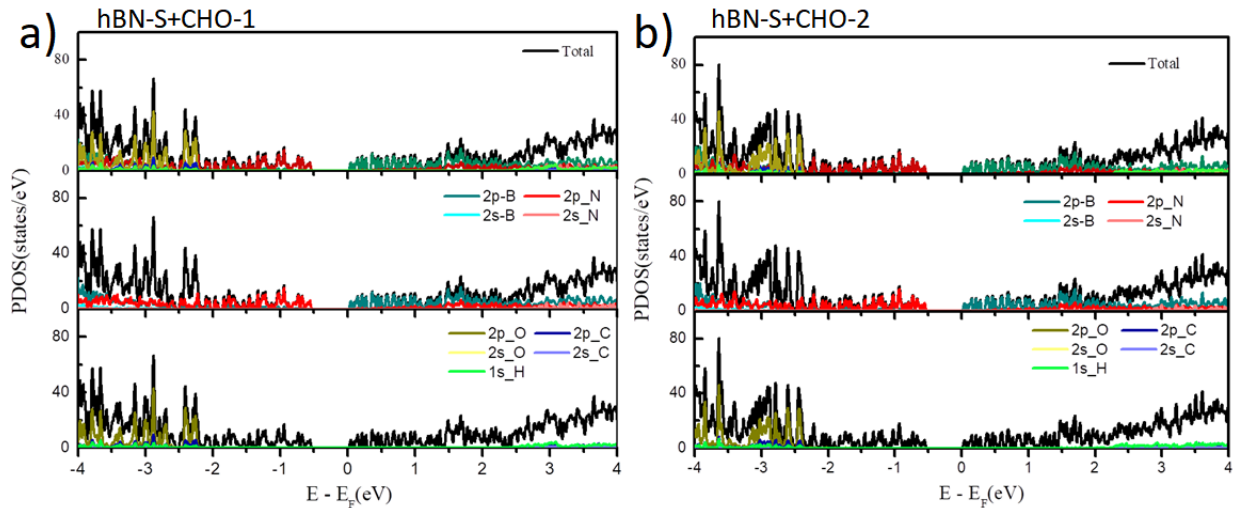


Figura 41: Gráficos de DOS dos sistemas formados pelo hBN-S e as diferentes fases da cellulose I. Fonte: [autor].

Ainda podemos verificar que as contribuições de ambas as cadeias de celulose estão distantes das imediações do nível de Fermi, tendo contribuições somente visíveis na banda de valência, para valores que 2 eV em relação ao nível de Fermi. Além de podermos afirmar que as bandas de valência e condução são dadas pelo hBN-S, podemos ver que a contribuição para cada uma delas continua a mesma no tocante dos tipos de orbitais. Temos orbitais 2p do nitrogênio dominando a banda de valência e o 2p do boro, a de condução.

6.4. Corrente elétrica

Nesta última seção compilaremos as consequências dos dados até aqui apresentados mostrando como se comporta a condutividade de cada sistema. Além disso, compararemos os seis sistemas apresentados entre si, buscando comportamentos gerais tendo como base a comparação com os sistemas GL sem adsorção.

Construímos, como pode ser visto na figura 42, com o que foi explicado na seção 5.7, um conjunto de gráficos de corrente em função da diferença de potencial que relacionam revelam a relação de condução elétrica dos sistemas ao longo das duas direções dos sistemas bidimensionais. Para tanto, adotamos, para todos, o mesmo código de cores. Preto para quando a corrente se der ao longo do parâmetro de rede ‘a’ (a direção de crescimento da cadeia de celulose) e vermelho para quando a corrente se der ao longo do parâmetro de rede ‘b’. Além disso, também adotamos o mesmo padrão para a linha de interpolação dos gráficos, contínua, para os sistemas adsorvidos, e tracejada para os sistemas GL isolados.

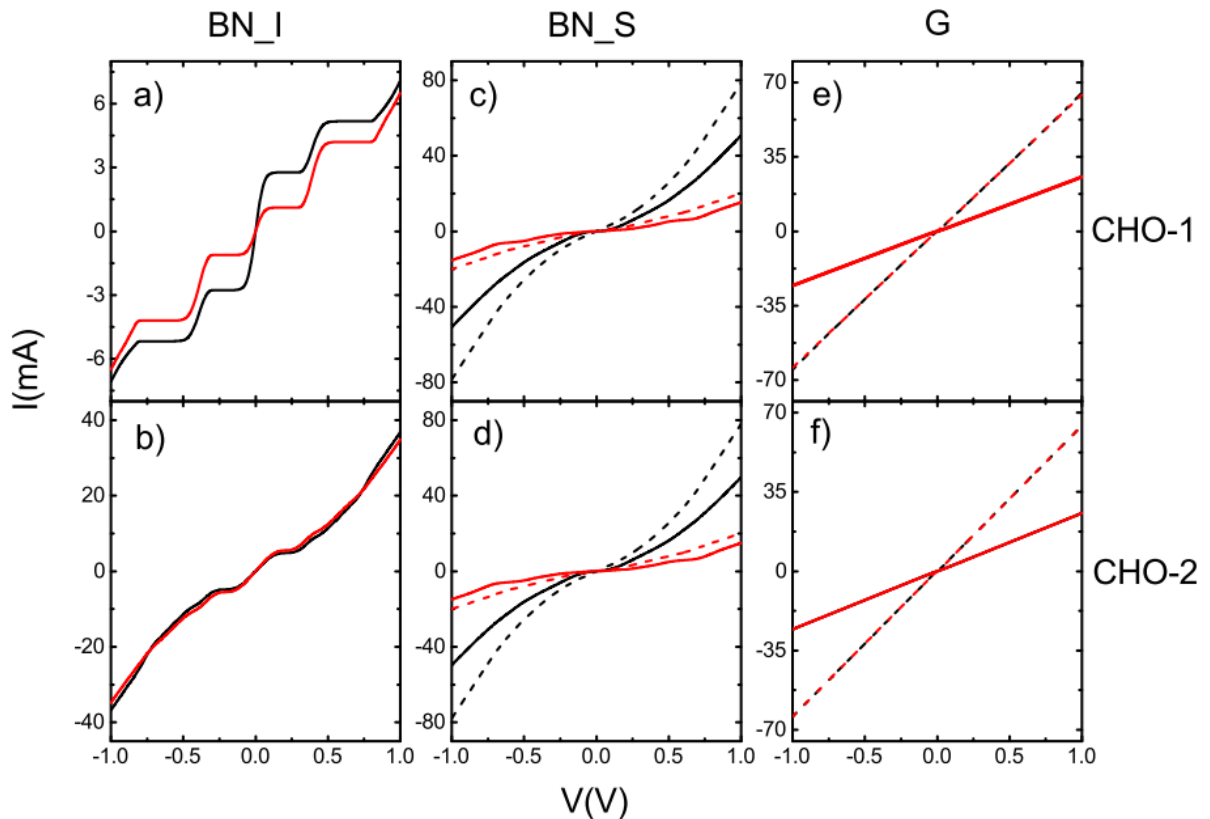


Figura 42: O conjunto de gráficos representa a corrente em função da diferença de potencial. Os sistemas adsorvidos (2D+CHO) estão representados com linhas contínuas, enquanto os sistemas GL isolados (2D), com linhas tracejadas. Representando os seguintes sistemas: a) hBN-I+CHO-1, b) hBN-I+CHO-2, c) hBN-S+CHO-1, d) hBN-S+CHO-2, e) G+CHO-1, f) G+CHO-2.

Podemos verificar, ao analisarmos a figura 42 (e, f), que a Adsorção de ambas cadeias de celulose I, diminuíram a condutividade do sistema, quando comparados com o grafeno isolado. Ademais, podemos ainda verificar, que uma simetria quanto aos cálculos realizados tanto ao longo do parâmetro de rede a quando do parâmetro de rede b.

Analisando os sistemas com hBN-I, verificamos que os valores para a corrente referente ao sistema isolado foi irrelevante, portanto, não o interpolamos nos gráficos. Ainda, podemos notar que, tanto ao longo do parâmetro de rede a quanto do b, a condutividade do sistema adsorvido com a celulose I_β (figura 42.b) se mostrou muito maior que a do sistema com a celulose I_α (figura 42.a). Esse dado corrobora com o que foi analisado a partir da figura 30, onde vemos que o nível de Fermi do sistema hBN-I+CHO-2 está muito próximo da banda de condução do sistema. Além disso, de modo geral, vemos que a adsorção das cadeias de celulose na folha de hBN-I promoveu um melhor desempenho quanto a condutividade elétrica se comparado com qualquer uma de seus sistemas constituintes.

Tal melhora, no entanto, não pode ser relatada nos casos dos sistemas com hBN-S, onde, em todos os casos, os sistemas adsorvidos apresentaram uma menor condutividade

elétrica que o sistema isolado. Contudo, sempre mantendo sua característica semicondutora, característico por sua corrente nula nas imediações do ponto zero da diferença de potencial. Além disso, a clara diferença entre os cálculos realizados ao longo do parâmetro de rede a e do parâmetro de rede b , pode ser explicado pela assimetria na supercélula que apresentam hBN-S em sua composição. Essa relação característica não é modificada pela adsorção de cadeias de celulose I de qualquer tipo, visto que vemos o padrão sendo mantido mesmo para os sistemas adsorvidos.

6.5. Discussões finais

Os resultados iniciais encontrados no nosso trabalho se mostraram consistentes com os abordados nas literaturas de referência. Além disso, exploramos possíveis aplicações da celulose. Esse tipo de estudo ajuda ao buscarmos aplicações que sejam afins com a preservação e manutenção do meio ambiente. Neste mesmo curso, numa perspectiva de fábricas moleculares e similares, explorar as propriedades de materiais, mesmo que esses sejam encontrados em sua maioria in natura, como o caso da celulose I_α [82], pavimenta o caminho para aplicações mais eficientes no campo da bio-nanotecnologia.

Partindo para a sumarização dos dados no trabalho obtidos (Tabela 7), podemos elencar todas as energias de coesivas, visto que todos os sistemas apresentados mostraram adsorção de ambas as cadeias de celulose em sua superfície.

Tabela 7: Energias coesivas do sistema

| Sistemas | Distância 2D-CHO (Å) | Energia coesiva (Ry) | Energia coesiva (eV) |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| G+CHO-1 | 2,35 | -0,067 | -0,911 |
| G+CHO-2 | 2,17 | -0,050 | -0,680 |
| hBN-I+CHO-1 | 2,13 | -0,084 | -1,142 |
| hBN-I+CHO-2 | 2,15 | -0,063 | -0,857 |
| hBN-S+CHO-1 | 1,98 | -0,083 | -1,129 |
| hBN-S+CHO-2 | 2,08 | -0,053 | -0,721 |

Podemos ver claramente como a adsorção da celulose I_α é mais estável em todos os cenários mostrados nesse estudo. Ademais, o grafeno mostra uma interação menor com as cadeias de celulose, quando comparada com os outros sistemas, o que pode ser explicada pela eletronegatividade dos átomos de nitrogênio nos sistemas hBN. Isto leva a ligações de hidrogênio por estes átomos com os grupos -OH das cadeias de celulose [83].

Apesar dos resultados, em linhas gerais, estarem de acordo com a literatura, há de se ressaltar os resultados obtidos da corrente elétrica dos sistemas com hBN-I. As aplicações desse material, em suas diversas formas, têm aproveitado sua propriedade de ser isolante [43, 46-48], mesmo quando combinado com a celulose em [84]. Aqui, mostramos que, embora tanto as celulosas, quanto o próprio hBN-I, são isolantes, como diz a literatura, contudo a adsorção da cadeia de celulose-beta (CHO-2) no hBN-I resultou em um sistema uma condução relevante induzida somente por uma diferença de potencial. Essa condução parece se dar pelo material como um todo sem ter uma direção preferencial.

A aplicações de materiais compósitos que abarcam tanto o grafeno e a celulose tem sido amplamente estudada nos últimos anos, embora, em sua grande maioria, os trabalhos experimentais utilizem o óxido de grafeno (GO) em vez do grafeno na sua forma pura [85-92]. Entre estas aplicações, destaco o seu uso na composição de supercapacitores, isto, pois esta aplicação é advinda das capacidades condutoras de nanocompósito CHO+G e do aumento da área de contato que é obtida pela composição de estruturas celulósicas, como cadeias ou mesmo fibras, com o grafeno.

A preferência da utilização de GO em detrimento do próprio grafeno, em sistemas que interagem, se suporta, além viabilidade financeira, na facilitação da interação entre esses sistemas pela ligação de hidrogênio existente entre o GO e a celulose. Apesar disso, trabalhos experimentais já demonstraram tanto que é possível a obtenção de compósitos de CHO+G em diversas formas, como que a interação entre esses materiais altera suas ligações [92] mostrando que essa interação não se dá, somente, por forças de Vander walls.

7. Conclusão

O projeto pôde explorar propriedades de materiais recentemente propostos, como hBN-S, tendo como base a comparação com materiais amplamente estudados, como o grafeno. Não limitando o estudo a suas formas isoladas, mostrando como esses sistemas podem interagir com outros e as alterações que isso pode causar no sistema como um todo. Pudemos, ainda, ver como estes materiais bidimensionais, portanto, superfícies, se comportam no que diz respeito a adsorção de materiais unidimensionais isolantes.

Nos sistemas com *gap*, ou seja, hBN-I e hBN-S, pudemos notar uma diminuição quando comparados os valores hBN+CHO com os sistemas GL puros. Neste caminho, o sistema que apresentou menor *gap* não nulo entre os sistemas estudados foi o hBN-S+CHO-2, com o valor de 0,58 eV. Em contra partida, o sistema isolado de hBN-I se manteve como o com maior *gap* entre todos os sistemas estudados.

Levando em consideração apenas os sistemas hBN, pudemos notar que a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO) apresentam o mesmo comportamento quanto aos orbitais que as populam, independente da configuração apresentada. Para além, os sistemas adsorvidos que apresentam alguma propriedade condutora (grafeno e hBN-S) têm essas propriedades mediadas exclusivamente por conta dos sistemas GL relacionados a eles.

Lançando mão dos dados apresentados nas seções 6.4 e 6.5 e associando-os aos da tabela 7, vemos que uma maior estabilidade de adsorção não implicar em uma em vantagens quanto às propriedades eletrônicas dos materiais. Podemos ver isso tanto no que foi dito parágrafos atrás, quando ao menor *gap* não nulo dos sistemas estudados ser do sistema hBN-S+CHO-2, quanto a condutividade elétrica do sistema hBN-I+CHO-2. Ainda, podemos ver que apesar do alto *gap* os sistemas adsorvidos com hBN-I apresentaram alguma condutividade, mesmo que menor quando comparada com os outros sistemas, sendo a maior, como já dito, sendo constatada no sistema adsorvido de celulose I_β.

7. Referências Bibliográficas

[1] WOHLHAUSER, S.; DELEPIERRE, G.; LABET, M.; MORANDI, G.; THIELEMANS, W.; WEDER, C.; ZOPPE, J. O. Grafting polymers from cellulose nanocrystals: Synthesis, properties, and applications. **Macromolecules**, v. 51, n. 16, p. 6157–6189, 2018.

[2] FOSTER, E. J.; MOON, R. J.; AGARWAL, U. P.; BORTNER, M. J.; BRAS, J.; CAMARERO-ESPINOSA, S.; CHAN, K. J.; CLIFT, M. J. D.; CRANSTON, E. D.; EICHHORN, S. J.; FOX, D. M.; HAMAD, W. Y.; HEUX, L.; JEAN, B.; KOREY, M.; NIEH, W.; ONG, K. J.; REID, M. S.; RENNECKAR, S.; ROBERTS, R.; SHATKIN, J. A.; SIMONSEN, J.; STINSON-BAGBY, K.; WANASEKARA, N.; YOUNGBLOOD, J. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. **Chemical Society reviews**, v. 47, n. 8, p. 2609–2679, 2018.

[3] ROL, F.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A.; BRAS, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. **Progress in polymer science**, v. 88, p. 241–264, 2019.

[4] KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating iopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

[5] CHEN, L.; ZHU, J. Y.; BAEZ, C.; KITIN, P.; ELDER, T. Highly thermal-stable and unctonal cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. **Green Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3835–3843, 2016.

[6] KONDO, T.; KOSCHELLA, A.; HEUBLEIN, B.; KLEMM, D.; HEINZE, T. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3-mono-O-methyl cellulose. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 15, p. 2600–2604, 2008.

[7] MANIAN, A. P.; PHAM, T.; BECHTOLD, T. Regenerated cellulosic fibers. **Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres**, p. 329–343, 2018.

- [8] MAHMUD, M. M.; PERVEEN, A.; JAHAN, R. A.; et al. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 969–976, 2019.
- [9] LIU, L.; WANG, Y.; LU, A. Effect of electrolyte on regenerated cellulose film as gold nanoparticle carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, n. August 2018, p. 234–244, 2019.
- [10] NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.
- [11] NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.
- [12] MAJIDI, R; TAGHIYARI, H. R. Electronic properties of graphene oxide in the presence of cellulose chains: a density functional theory approach. **CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 53, n. 5-6, p. 411-416, 2019.
- [13] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [14] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.
- [15] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals**. 2010. p. 11-19.
- [16] CHAUDHURI, P.; GHOSH, A.; GUSMÃO, M. S.; MOTA, C.; FROTA, H. O. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. **Current Applied Physics**, v. 17, n. 7, p. 957-961, 2017.

- [17] LIU, A. Y.; WENTZCOVITCH, R. M.; COHEN, M. L. Atomic arrangement and electronic structure of BC 2 N. **Physical Review B**, v. 39, n. 3, p. 1760, 1989.
- [18] RIBEIRO, T. A. **Efeitos de desordem no gap de energia de nanofitas de grafeno com bordas armchair**. 2020. 1 recurso online (64 p.) Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas, Limeira, SP.
- [19] BIZÃO, R. A. **Propriedades estruturais e mecânicas de materiais baseados no grafeno**. 2017. 90 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP.
- [20] GIOFRÉ, D.; CERESOLI, D.; FRATESI, G.; TRIONI, M. I. Electronic transport in B-N substituted bilayer graphene nanojunctions. **Physical Review B**, v. 93, n. 20, p. 205420, 2016.
- [21] ZENG, H.; ZHI, C.; ZHANG, Z.; WEI, X.; WANG, X.; GUO, W.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. "White graphenes": boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping. **Nano letters**, v. 10, n. 12, p. 5049-5055, 2010.
- [22] CI, L.; SONG, L.; JIN, C.; JARIWALA, D.; WU, D.; LI, Y.; SRIVASTAVA, A.; WANG, Z. F.; STORR, K.; BALICAS, L.; LIU, F.; AJAYAN, P. M. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. **Nature materials**, v. 9, n. 5, p. 430-435, 2010.
- [23] LI, J.; GUI, G.; ZHONG, J. Tunable bandgap structures of two-dimensional boron nitride. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 9, p. 094311, 2008.
- [24] OOI, N.; RAIRKAR, A.; LINDSLEY, L.; ADAMS, J. B. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 1, p. 97, 2006.
- [25] XIONG, R.; HU, K.; GRANT, A. M.; MA, R.; XU, W.; LU, C.; ZHANG, X.; TSUKRUK, V. V. Ultrarobust transparent cellulose nanocrystal-graphene membranes with high electrical conductivity. **Advanced Materials**, v. 28, n. 7, p. 1501-1509, 2016.

- [26] CHENG, L.; HU, X.; GU, Z.; HONG, Y.; LI, Z.; LI, C. Characterization of physicochemical properties of cellulose from potato pulp and their effects on enzymatic hydrolysis by cellulase. **International journal of biological macromolecules**, v. 131, p. 564-571, 2019.
- [27] GOMES, P. V. R. **Incorporação de micropartículas carregadas com óleo essencial em holocelulose extraída de rejeito orgânico para o desenvolvimento de um biodefensivo larvicida**. 2020. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.
- [28] SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial Application of Cellulose Nano-composites - A review. **Biotechnology Reports**, n. 2018, p. e00316, 2019b. Elsevier B.V.
- [29] ZHOU, C.; WU, Q. Recent development in applications of cellulose nanocrystals for advanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies. **Nanocrystals-synthesis, characterization and applications**, p. 103-120, 2012.
- [30] Gurgel, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- [31] KOVALENKO, V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. **Russian chemical reviews**, v. 79, n. 3, p. 231–241, 2010.
- [32] JOHN, M. J.; THOMAS, S.. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.
- [33] SOUZA, D. T. de; ANDREANI, L.; VALADARES, L. F. **Celulose: pontos de vista**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2015. 40 p. (Embrapa Agroenergia. Documentos, 18).

- [34] BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate polymers**, v. 94, n. 1, p. 154-169, 2013.
- [35] P. ZUGENMAIER. Order in cellulose: Historical review of crystal structure research on cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117417, 2021
- [36] WALLACE, P. R.. The band theory of graphite. **Physical review**, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- [37] DIVINCENZO, D. P.; MELE, E. J. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. **Physical Review B**, v. 29, n. 4, p. 1685, 1984.
- [38] ZHANG, Y.; BRAR, V. W.; GIRIT, C.; ZETTL, A. CROMMIE, M. F. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. **Nature Physics** 5, 722–726 (2009).
- [39] TUČEK, J.; BŁOŃSKI, P.; UGOLOTTI, J.; SWAIN, A. K.; ENOKI, T.; ZBOŘIL, R. Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 11, p. 3899-3990, 2018.
- [40] VERBERCK, B.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. TRAUZETTEL, B. Strain-induced band gaps in bilayer graphene. **Phys. Rev. B** 85, 125403 (2012).
- [41] SHTEPLIUK, I.; KHRANOVSKYY, V.; YAKIMOVA, R. Combining graphene with silicon carbide: synthesis and properties – a review. **Semicond. Sci. Technol.** 31, 113004 (2016).
- [42] KELARDEH, H.; APALKOV, V.; STOCKMAN, M. Wannier-Stark states of graphene in strong electric field. **Phys. Rev. B** 90, 085313 (2014).
- [43] GONG, Y., XU, Z., LI, D., ZHANG, J., AHARONOVICH, I., & ZHANG, Y. Two-dimensional hexagonal boron nitride for building next-generation energy-efficient devices. **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 3, p.985-996. 2021

[44] LI, J.; GUI, G.; ZHONG, J. Tunable bandgap structures of two-dimensional boron nitride. **Journal of applied physics**, v. 104, n. 9, p. 094311, 2008.

[45] BERSENEVA, N.; GULANS, A.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NIEMINEN, R. M. Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations. **Physical review. B, Condensed matter and materials physics**, v. 87, n. 3, 2013.

[46] YANG, W.; BYUN, J. J.; YANG, J.; MOISSINAC, F. P.; MA, Y.; DING, H.; SUN, W.; DRYFE, R; BARG, S. All-in-one mxene–boron nitride–mxene “oreo” with vertically aligned channels for flexible structural supercapacitor design. **ACS Applied Energy Materials**, v.4, n.8, p. 7959-7972. 2021

[47] OZDEN, S.; DUTTA, N. S.; RANDAZZO, K.; TSAFACK, T; ARNOLD, C; PRIESTLEY, R. Interfacial engineering to tailor the properties of multifunctional ultralight weight HBN-polymer composite aerogels. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 11, p. 13620–13628, 2021.

[48] SONG, N.; JIAO, D.; CUI, S.; HOU, X; DING, P; SHI, L. Highly anisotropic thermal conductivity of layer-by-layer assembled nanofibrillated cellulose/graphene nanosheets hybrid films for Thermal management. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 2924–2932, 2017.

[49] GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; DAL CORSO, A.; DE GIRONCOLI, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; WENTZCOVITCH, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

[50] WRIGHT, S.; NOCEDAL, J. **Numerical optimization**. Springer Science, v. 35, n. 67-68, p. 7, 1999.

[51] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

[52] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965

[53] VIEIRA, D. **Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[54] MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. Cambridge university press, 2004.

[55] SHOLL, D.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. John Wiley & Sons, 2011.

[56] SILVA JÚNIOR, E. S. **Estudo da Condutância Quântica em Fios Monoatômicos de Ouro**. 2019. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

[57] MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.

[58] JAMES, A. D. N.; HARRIS-LEE, E. I.; HAMPEL, A.; AICHHORN, M.; DUGDALE, S. B. Wave functions, electronic localization, and bonding properties for correlated materials beyond the Kohn-Sham formalism. **Physical review. B**, v. 103, n. 3, 2021.

[59] WHITE, A. J.; COLLINS, L. A. Fast and universal Kohn-Sham density functional theory algorithm for warm dense matter to hot dense plasma. **Physical review letters**, v. 125, n. 5, p. 055002, 2020.

[60] SHOLL, D.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. John Wiley & Sons, 2011.

- [61] REIS, A. da S. **Estudo das propriedades eletrônicas da polianilina por cálculos de primeiros princípios**. 2016. 108 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Amazonas, Manaus
- [62] PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Computer Physics Reports**, v. 9, n. 3, p. 115-197, 1989.
- [63] FIORAVANTE, F. R. **Estudo de Nanofios Monoatômicos por Métodos de Primeiros Princípios**. 2002. 65f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais
- [64] BALBUENA, P.; SEMINARIO, J. M. (EDS.). **Molecular dynamics: From classical to quantum methods**. [s.l.] Elsevier Science & Technology, 1999.
- [65] **State of the art of molecular electronic structure computations: Correlation methods, basis sets and more: Volume 79**. San Diego, CA, USA: Academic Press, 2019.
- [66] **Comprehensive inorganic chemistry II: From elements to applications**. 2. ed. Londres, England: Elsevier/The Lancet, 2013.
- [67] GIUSTINO, F. **Materials modelling using density functional theory: properties and predictions**. Oxford University Press, 2014.
- [68] PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992.
- [69] Calzolari, A., Marzari, N., Souza, I., Nardelli, M. B. Ab initio transport properties of nanostructures from maximally localized Wannier functions. **Physical review. B, Condensed matter and materials physics**, v. 69, n. 3, 2004.
- [70] LANDAUER, R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. **The philosophical magazine**, v. 21, n. 172, p. 863–867, 1970.

- [71] BACSARDI, L. On the way to quantum-based satellite communication. **IEEE communications magazine**, v. 51, n. 8, p. 50–55, 2013.
- [72] MEZIANE, B. Transmittance and reflectance formulations: a typical isomorphism between the rectangular potential-barrier in quantum mechanics and the dielectric slab in electromagnetic-optics. **European journal of physics**, v. 39, n. 2, p. 025803, 2018.
- [73] FISHER, D. S.; LEE, P. A. Relation between conductivity and transmission matrix. **Physical review. B, Condensed matter**, v. 23, n. 12, p. 6851–6854, 1981.
- [74] PIELA, L. **Ideas of quantum chemistry: Volume 1: From quantum physics to chemistry**. 3. ed. Londres, England: Elsevier Science, 2020.
- [75] SRIVASTAVA, D.; KUKLIN, M. S.; AHOPELTO, J.; KARTTUNEN, A. J. Electronic band structures of pristine and chemically modified cellulose allomorphs. **Carbohydrate polymers**, v. 243, n. 116440, p. 116440, 2020.
- [76] NING, X.; WANG, Z.; ZHANG, Z. Fermi level shifting, charge transfer and induced magnetic coupling at La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaNiO₃ interface. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 8460, 2015.
- [77] MONTEIRO, Joziano Rony de Miranda. Estudo ab initio por DFT+U de monocamadas de Sn(1-x)SeAg(x), SnSe(1-x)Ag(x) e ZnX(X=O, S, Se, Te). 2021. 222 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021.
- [78] KUBICKI, J. D.; MOHAMED, M. N.-A.; WATTS, H. D. Quantum mechanical modeling of the structures, energetics and spectral properties of I α and I β cellulose. **Cellulose (London, England)**, v. 20, n. 1, p. 9–23, 2013.
- [79] KIM, S. M.; HSU, A.; ARAUJO, P. T.; LEE, Y.-H.; PALACIOS, T.; DRESSELHAUS, M.; IDROBO, J.C.; KIM, K. K.; KONG, J. Synthesis of patched or stacked graphene and hBN flakes: a route to hybrid structure discovery. **Nano letters**, v. 13, n. 3, p. 933–941, 2013.

- [80] GAO, S. P. Crystal structures and band gap characters of h-BN polytypes predicted by the dispersion corrected DFT and GW method. **Solid state communications**, v. 152, n. 19, p. 1817–1820, 2012.
- [81] COLLINGS, P. J. Simple measurement of the band gap in silicon and germanium. **American journal of physics**, v. 48, n. 3, p. 197–199, 1980.
- [82] KUBICKI, J. D.; YANG, H.; SAWADA, D.; O'NEILL, H.; OEHME, D.; Cosgrove, D. The shape of native plant cellulose microfibrils. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 13983, 2018.
- [83] EMAMIAN, S.; LU, T.; KRUSE, H.; EMAMIAN, H. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory. **Journal of computational chemistry**, v. 40, n. 32, p. 2868–2881, 2019.
- [84] SHANG, Y.; JI, Y.; DONG, J. Sandwiched cellulose nanofiber /boron nitride nanosheet /ti3c2tx mxene composite film with high electromagnetic shielding and thermal conductivity yet insulation performance. **Composites Science and Technology**, v. 214, p. 108974, 2021.
- [85] HAO, Y.; CUI, Y.; PENG, J. Preparation of graphene oxide/cellulose composites in Ionic liquid for ce (iii) removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 269–275, 2019.
- [86] JU, J.; MA, J.; WANG, Y. Solid-state energy storage devices based on two-dimensional nano-materials. **Energy Storage Materials**, v. 20, p. 269–290, 2019.
- [87] OUYANG, W.; SUN, J.; MEMON, J. Scalable preparation of three-dimensional porous structures of reduced graphene oxide/cellulose composites and their application in supercapacitors. **Carbon**, v. 62, p. 501–509, 2013.
- [88] PALANISAMY, S.; VELUSAMY, V.; RAMARAJ, S. Facile synthesis of cellulose microfibers supported palladium nanospindles on graphene oxide for selective detection of dopamine in pharmaceutical and biological samples. **Materials Science and Engineering: C**, v. 98, p. 256–265, 2019.

- [89] PATEL, M. U. M.; LUONG, N. D.; SEPPÄLÄ, J.; TCHERNYCHOVA, E.; DOMINKO, R. Low surface area graphene/cellulose composite as a host matrix for Lithium Sulphur Batteries. **Journal of Power Sources**, v. 254, p. 55–61, 2014.
- [90] SEVILLA, M.; FERRERO, G. A.; FUERTES, A. B. Graphene-cellulose tissue composites for high power supercapacitors. **Energy Storage Materials**, v. 5, p. 33–42, 2016.
- [91] SHENG, Q.; LI, J.; CHEN, Y.; LIANG, X.; LAN, M. Hydrophilic graphene oxide-dopamine-cationic cellulose composites and their applications in N-glycopeptides enrichment. **Talanta**, v. 226, p. 122112, 2021.
- [92] SONG, N.; JIAO, D.; CUI, S. Highly anisotropic thermal conductivity of layer-by-layer assembled nanofibrillated cellulose/graphene nanosheets hybrid films for Thermal management. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 2924–2932, 2017.