

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO GLEIDSON DE SOUSA FERREIRA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DA CADAVERINA E PUTRESCINA EM NANOTUBOS DE
CARBONO, NITRETO DE BORO E NITRETO DE GÁLIO UTILIZANDO A TEORIA
FUNCIONAL DA DENSIDADE**

São Luís- MA

2020

FRANCISCO GLEIDSON DE SOUSA FERREIRA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DA CADAVERINA E PUTRESCINA EM NANOTUBOS DE CARBONO, NITRETO DE BORO E NITRETO DE GÁLIO UTILIZANDO A TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

São Luís- MA

2020

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a). Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

FERREIRA, FRANCISCO GLEIDSON DE SOUSA.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DA CADAVERINA E PUTRESCINA EM NANOTUBOS DE CARBONO, NITRETO DE BORO E NITRETO DE GÁLIO UTILIZANDO A TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE / FRANCISCO GLEIDSON DE SOUSA FERREIRA. - 2020.

53 f.

Orientador(a): JALDYR DE JESUS GOMES VARELA JÚNIOR. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

1. Cadaverina. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nitreto de boro. 4. Nitreto de gálio. 5. Putrescina. I. VARELA JÚNIOR, JALDYR DE JESUS GOMES. II. Título.

FRANCISCO GLEIDSON DE SOUSA FERREIRA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DA CADAVERINA E PUTRESCINA EM NANOTUBOS DE CARBONO, NITRETO DE BORO E NITRETO DE GÁLIO UTILIZANDO A TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 10/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Orientador- UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr^a. Ana Clécia Santos de Alcântara (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. Gilvan Pereira de Figueredo (IFMA)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão- IFMA

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus pela minha existência, por ter dado a mim, sabedoria para seguir com meus objetivos. Aos meus pais, minha irmã, minha filha Lara Sophia e familiares por me apoiaram. Agradecer ao prof. Dr. Iranaldo Silva pela primeira oportunidade no mestrado, pois os meses que fui orientado por ele, foi de grande contribuição para minha vida discente.

Agradeço imensamente ao prof. Dr. Jaldyr Varela por ter aceitado-me como seu orientando e por ter depositado confiança para que eu pudesse concluir minha pesquisa. Ao meu amigo Caio Vinicius, que foi um companheiro de laboratório e que me ajudou muito nesta caminhada e a todos os colegas que fazem parte do laboratório de química quântica.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida, pois este apoio financeiro foi de grande importância nesta caminhada.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para que eu pudesse estar aqui.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.

Albert Einstein

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo teórico a respeito dos nanotubos de carbono, Nitreto de Boro (BN) e Nitreto de Gálio (GaN) interagindo com as moléculas de cadaverina e putrescina através de simulações de primeiros princípios, baseada na teoria do funcional da densidade. Os cálculos de simulação foram feitos no programa computacional SIESTA. As propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das moléculas de cadaverina e putrescina adsorvidas nos nanotubos foram analisadas. Os resultados mostram que as propriedades eletrônicas são afetadas pela interação das moléculas e que há uma diminuição no valor do gap, no BN puro o gap era 3,92 eV, quando este interage com a putrescina passa a ter gap de 3,87 eV e com a cadaverina o gap passou para 3,65 eV. O gap do GaN puro foi de 2,32 eV, passou para 2,25 eV com a Putrescina e 2,28 eV com a Cadaverina. Já para o nanotubo de carbono puro e com as moléculas, não houve alteração no gap, sendo este 0,63 eV. Os cálculos também indicam que ambas as moléculas adsorvidas interagem com a superfície do nanotubo de carbono e BN através da adsorção física e na superfície do GaN através da adsorção química.

Palavras chave: nanotubos de carbono, nitreto de boro, nitreto de gálio, putrescina e cadaverina.

Abstract

This work presents a theoretical study about Carbon nanotubes, Boron Nitride (BN) and Gallium Nitride (GaN) interacting with the molecules of cadaverina and putrescina through simulations of first principles, based on the theory of density functional. The simulation calculations were made using the computer program SIESTA. The structural, energetic and electronic properties of the cadaverine and putrescine molecules adsorbed on the nanotubes were analyzed. The results show that the electronic properties are affected by the interaction of the molecules and that there is a decrease in the gap value, in pure BN the gap was 3,92 eV, when it interacts with putrescina it has a gap of 3,87 eV and with cadaverina the gap increased to 3,65 eV. The gap of pure GaN was 2,32 eV, changed to 2,25 eV with putrescina and 2,28 eV with cadaverina. For the pure carbon nanotube and with the molecules, there was no change in the gap, this being 0,63 eV. The calculations also indicate that both adsorbed molecules interact with the surface of the carbon nanotube and BN through physical adsorption and on the surface of GaN through chemical adsorption.

Keywords: carbon nanotubes, boron nitride, gallium nitride, putrescine and cadaverine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação da cadaverina e da putrescina a partir da descarboxilação da lisina e da ornitina, respectivamente.....	13
Figura 2 - Nanotubo com configuração <i>armchair</i> (a) nanotubo com configuração <i>zig-zag</i> (b) nanotubo com configuração <i>mista</i> ou <i>quiral</i> (c).....	15
Figura 3 - Representação de uma rede hexagonal desenrolada de um nanotubo.	15
Figura 4 - Representação das hibridizações para o átomo de carbono: hibridização sp (a), hibridização sp^2 (b) e hibridização sp^3 (c).....	16
Figura 5 - Estruturas alotrópicas do carbono, onde (a) célula unitária do diamante, (b) grafeno, (c) grafite, (d) nanotubo de carbono e (e) fulereno.....	17
Figura 6 - Representação da folha de grafeno sendo enrolada;.....	18
Figura 7 - Representação esquemática das fases cristalinas do BN: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) w-BN e (d) c-BN.....	19
Figura 8 - Ilustrações representando (a) a estrutura na fase wurtzita e (b) estrutura na fase zinc blende.....	21
Figura 9 - Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.	27
Figura 10 - Geometrias otimizadas para (a) o nanotubo de Carbono puro e (b) o nanotubo de nitreto de boro puro e (c) para o nanotubo de nitreto de gálio. Na parte superior temos os nanotubos vistos de frente, e na inferior temos o nanotubos vistos ateralmente.....	31
Figura 11 - Representação da putrescina e cadaverina otimizadas.	32
Figura 12 - Representação do nanotubo de carbono após a otimização com putrescina (a) e com a cadaverina (b).	33
Figura 13 - PDOS do nanotubo de carbono puro (a) com a putrescina (b) e com a cadaverina (c).....	34
Figura 14 - Estrutura de bandas para no nanotubo de carbono puro (a) com putrescina (b) com cadaverina (c). A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.....	35
Figura 15 - Em verde isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de carbono interagindo com putrescina (a) e cadaverina (b).....	36
Figura 16 - Representação do BN e putrescina (a) e do BN com cadaverina após a otimização.	37
Figura 17 - PDOS para o BN puro (a) BN interagindo com putrescina (b) e com a cadaverina (c).....	38

Figura 18 - Estrutura de bandas para o BN puro (a), com a putrescina (b) e com a cadaverina (c). A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.	39
Figura 19 - Em verde isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de nitreto de boro interagindo com putrescina (a) e cadaverina (b).	40
Figura 20 - Representação do GaN com a putrescina (a) e com a cadaverina (b) após a otimização.	41
Figura 21 - PDOS para GaN puro (a), para o GaN com a putrescina (b) e para o GaN com a cadaverina(c).	42
Figura 22 - Estrutura de bandas para o GaN puro (a), com a putrescina (b) e com a cadaverina (c). A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.	43
Figura 23 - Em verde isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de GaN interagindo com putrescina (a) e cadaverina (b).	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo do gap, energia de adsorção e população de Mulliken para o nanotubo de carbono.....	33
Tabela 2 - Comparativo do gap, energia de adsorção e população de Mulliken para o nanotubo de nitreto de boro.....	37
Tabela 3 - Comparativo do gap, energia de adsorção e população de Mulliken para o nanotubo de nitreto de gálio.	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1. Adsorção	14
2.2. Nanoestruturas	14
2.3. Nanotubo de carbono	16
2.4. Nanotubos de nitreto de boro	18
2.5. Nanotubo de nitreto de gálio	20
3. OBJETIVOS	22
3.1. Objetivo geral	22
3.2. Objetivos específicos	22
4. METODOLOGIA	23
4.1. Sistema multieletrônico	23
4.2. Teoria Funcional da Densidade	24
4.3. Procedimento computacional	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1. Interação do nanotubo de carbono com putrescina e cadaverina	32
5.2. Interação do nanotubo de nitreto de boro com putrescina e cadaverina	36
5.3. Interação do nanotubo de nitreto de gálio com putrescina e cadaverina	40
6. CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Todo ser vivo após a morte, tende a diminuir o metabolismo celular. Isso ocorre pela falta de oxigênio que permite o crescimento de bactérias que se alimentam de proteínas, carboidratos e gorduras do organismo. No decorrer tempo, essas bactérias penetram nos tecidos e vasos sanguíneos onde se multiplicam rapidamente, assim ocorrendo a generalização do processo de putrefação¹.

Geralmente um corpo sepultado leva de um a dois anos para se decompor totalmente, mas esse tempo pode variar, dependendo das condições do ambiente e do cadáver^{2,3}. Toda decomposição gera substâncias que, quando introduzidas no meio ambiente, tem-se um comprometimento ambiental, caracterizando assim, um fator de risco para a saúde pública⁴. A contaminação por substâncias tóxicas no entorno dos cemitérios ocorre de forma sutil, no qual seus contaminantes são distribuídos para todas as áreas que são próximas. Dessa forma, a poluição do lençol freático por cemitérios está entre as mais difíceis de serem detectadas e removidas⁵.

Os cemitérios representam uma fonte considerável de contaminação ambiental, pois podem contaminar as águas subterrâneas pela infiltração de necrochorume até o aquífero, devido ao transporte dos derivados da putrefação dos corpos pelas águas de chuvas infiltradas nas covas ou pelo contato dos corpos com a água subterrânea. A contaminação também pode se dar em águas superficiais, quando estes são instalados em locais inadequados, sem estudos prévios das condições geológicas⁶.

O necrochorume, após ser liberado no meio ambiente, é considerado o principal agente poluidor em áreas de cemitérios. O prefixo “necro” está envolvido com o processo de morte, sendo assim, a denominação do necrochorume vem da decomposição de cadáveres. O termo “chorume” é usado para caracterizar resíduos líquidos com elevada carga orgânica, derivados da decomposição química e microbiológica de resíduos sólidos depositados em um determinado terreno⁷.

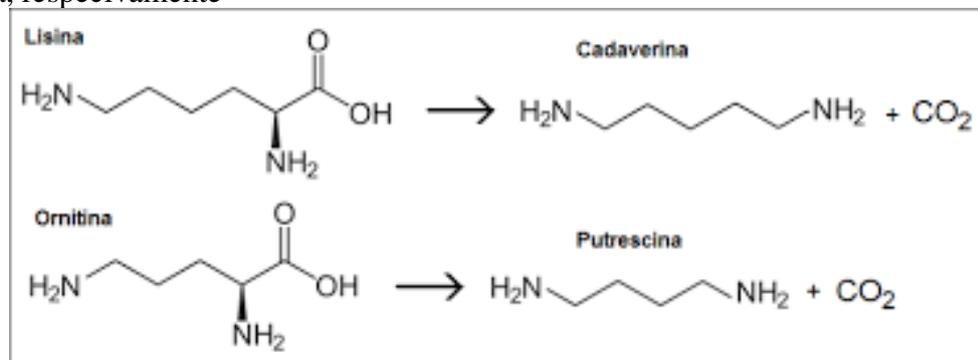
Aminas biogênicas são bases orgânicas de baixo peso molecular, de importância biológica em vegetais, animais e células microbianas, formadas principalmente por descarboxilação microbiana de aminoácidos e transaminação de aldeídos e cetonas⁸.

Entre as aminas biogênicas derivadas da decomposição de tecidos biológicos, encontram-se as diaminas alifáticas cadaverina (1,5 - diaminopentano) e a putrescina (1,4 - diaminobutano), mostradas na figura 1, que são produzidas por meio da descarboxilação dos aminoácidos lisina e ornitina, respectivamente^{9,10}. Em concentrações fisiológicas, estas

diaminas participam de diversos processos celulares como crescimento e divisão celular, transcrição, tradução e processos de morte celular. Os sítios nucleofílicos dessas amins permitem uma interação com os ácidos nucleicos, os lipídios e as proteínas, afetando a estabilidade dessas moléculas¹¹.

Alimentos com altas concentrações de cadaverina apresentam um decréscimo no seu valor nutricional e, quando consumidos em excesso, podem desencadear efeitos adversos em animais¹². Segundo Nebelin et al.¹³, a cadaverina e a putrescina podem reagir com o nitrito presente em alimentos a base de carne e formar nitrosaminas carcinogênicas. Pereira et al.¹⁴ afirma que diante de tantos efeitos biológicos observados pela exposição de diferentes bioindicadores a diferentes concentrações de putrescina, pode-se inferir que essa substância tem uma alta toxicidade para os seres vivos, devendo ser considerada perigosa para o meio biológico.

Figura 1- Formação da cadaverina e da putrescina a partir da descarboxilação da lisina e da ornitina, respectivamente



Fonte: Adaptado de Pretti, 2015¹⁵.

Estudos demonstraram que na área de remediação ambiental, os nanomateriais oferecem potencial para remoção de contaminantes biológicos¹⁶. Em um trabalho recente com o nanotubo *zig-zag* de nitreto de gálio foi possível observar que a adsorção dos compostos de FeCl₃ e CrO₃ na superfície externa deste nanotubo provocou mudanças significativas nas propriedades eletrônicas, tendo uma redução no gap de energia do sistema¹⁷. Portanto, este trabalho visa estudar como as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais dos nanotubos de carbono, nitreto de boro e nitreto de gálio são afetadas pela adsorção da putrescina e da cadaverina na superfície externa destes nanotubos, através de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Adsorção

A adsorção é processo de adesão de átomos, íons ou moléculas em uma superfície sólida¹⁸. Atualmente a adsorção vem sendo um dos métodos mais importante na remoção íons pesados e conteúdo fenólico dos efluentes de várias indústrias¹⁹ como curtimento de couro, galvanoplastia e liga²⁰. Uma das formas de potencializar a aplicação dos nanomateriais é a redução do gap de energia e isso pode ocorrer pela dopagem²¹, adsorção de moléculas²² ou deformações estruturais²³. A adsorção pode ser física ou química, dependendo da intensidade das forças envolvidas, calor de adsorção, tipo de camada formada e reversibilidade do processo. Suas vantagens incluem alta eficiência, fácil manuseio, alta seletividade, menores custos operacionais, fácil regeneração de adsorvente²⁴.

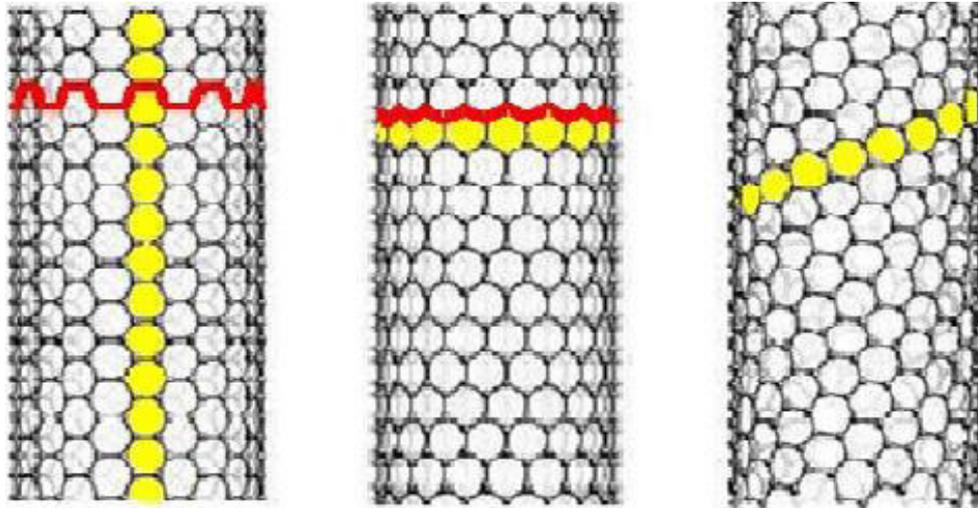
A adsorção química ou também chamada quimissorção, ocorre quando o agente funcionalizador (composto em estudo) se liga a superfície do nanotubo através da formação de ligações químicas, acomodando-se em sítios que forneçam o maior número de coordenações possíveis. A adsorção física ou fisissorção ocorre quando o agente funcionalizador se liga a superfície do nanotubo através de fracas ligações, geralmente por meio de forças tipo Van der Waals. A principal vantagem da adsorção física sobre a adsorção química é que pode modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de maneira considerável, mas não modifica drasticamente sua estrutura atômica tornando o processo facilmente reversível.²⁵ O processo de adsorção é visto como uma rota química interessante para ajuste e controle das propriedades dos nanotubos²⁶.

2.2. Nanoestruturas

Os nanomateriais são muito importantes porque se diferenciam de forma dramática dos seus precursores “*bulk*”. As propriedades destes materiais são determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma sintonia em suas propriedades físico-químicas²⁷. Produtos miniaturizados tem se tornado altamente dominantes em todos os aspectos da vida. O fato é que sistemas menores, tendem a se mover mais rapidamente que sistemas maiores por conta da menor inércia de massa, menores problemas em distorção e vibração térmica, consumir menor energia e menos custos²⁸. Por conta desses avanços, as aplicações de tais estruturas vêm se mostrando importantíssimas no desenvolvimento de materiais e componentes com um desempenho e durabilidade superiores²⁹. Talvez os exemplos mais claros e ilustrativos desses

fenômenos possam ser tomados da ciência do carbono após a descoberta dos fulerenos, em 1985, e dos nanotubos de carbono, em 1991³⁰. Os nanotubos podem ser descritos como uma folha enrolada na forma de cilindros e dependendo da forma de como a folha for enrolada, tem-se três tipos de nanotubos conforme a figura 2.

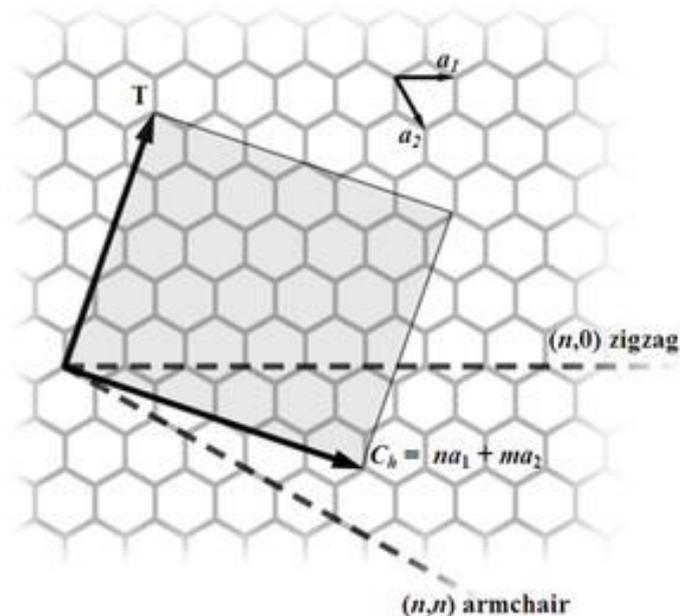
Figura 2 - Nanotubo com configuração *armchair* (a) nanotubo com configuração *zigzag* (b) nanotubo com configuração *mista* ou *quiral*(c).



Fonte: Adaptado de Tiwari, 2019³¹.

Uma forma simples de visualizar a simetria dos nanotubos é através da quiralidade. Na Figura 3 tem-se a representação de uma folha hexagonal. O vetor quiral C_h define a direção de enrolamento, os vetores a_1 e a_2 são os vetores unitários da rede hexagonal, e T é o vetor de translação, sendo T perpendicular a C_h .

Figura 3 - Representação de uma rede hexagonal desenrolada de um nanotubo.



Fonte: Adaptado de Khan, 2016³².

Outra forma de representar a quiralidade de um nanotubo é através da notação de Hamada³³, em que o vetor quiral pode ser definido como uma combinação linear dos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 , como expresso na equação abaixo:

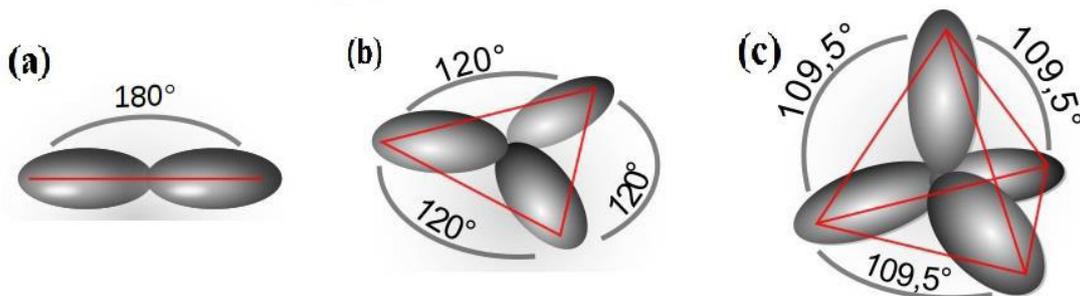
$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (1)$$

onde, “n” e “m” são números inteiros positivos. A notação de Hamada propõe é que a quiralidade de um nanotubo seja expressa através dos números inteiros “n” e “m” entre parênteses (n, m). Sendo assim, quando $n = 0$ ou $m = 0$, são formados os nanotubos *zig-zag*, quando $n = m$, formam-se os nanotubos *armchair*, e quando $n \neq m \neq 0$ obtém-se os nanotubos quirais.

2.3. Nanotubo de carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza, com número atômico 6 ($Z=6$), sólido a temperatura ambiente pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, carbono amorfo e cristalino em forma de grafite e diamante tem caráter não-metálico, tetravalente, possui seis elétrons, dois ocupam e completam a primeira camada estando fortemente ligados ao núcleo –“elétrons de caroço” e não participam das ligações químicas; já os outros quatro elétrons ficam na camada de valência, podendo formar quatro ligações com outros átomos. Esta capacidade de fazer ligações químicas distintas e conseqüentemente gerar estruturas complexas, está associada com as diferentes formas de hibridização que o átomo de carbono pode assumir. Isso ocorre por conta de uma pequena diferença de energia entre os níveis 2s e 2p, permitindo que o átomo de carbono exista em vários estados de hibridização; sp , sp^2 e sp^3 em diferentes materiais³². A figura 4 apresenta as três hibridizações que o átomo de carbono pode assumir.

Figura 4 - Representação das hibridizações para o átomo de carbono: hibridização sp (a), hibridização sp^2 (b) e hibridização sp^3 (c).

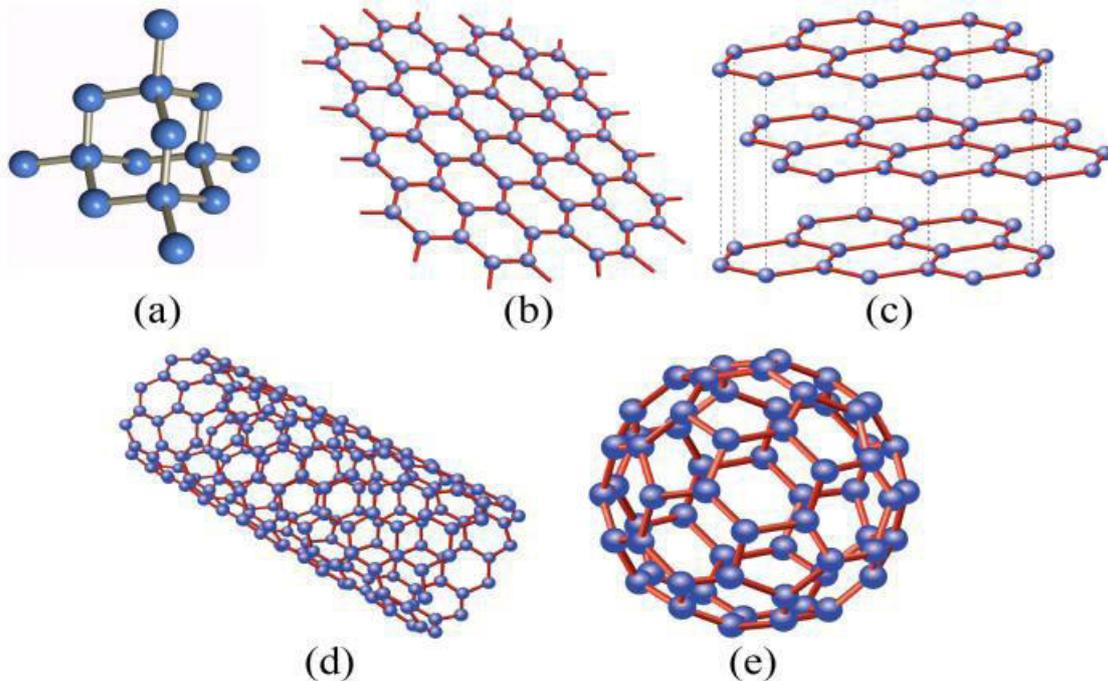


Fonte: Adaptado de Esacademic, 2010³⁴.

Estas três hibridizações são responsáveis pelas diferentes formas alotrópicas do carbono encontradas na natureza. A diferença nas propriedades entre tais formas está relacionada a maneira como os átomos estão arranjados. A hibridização sp envolve a mistura de um orbital s com um p , formando dois novos orbitais híbridos que se encontram dispostos em um ângulo de 180° (Figura 4(a)). Quando o carbono se hibridiza na forma sp^2 , um orbital s se combina com outros dois p , formando três orbitais orientados no mesmo plano geométrico e formando um ângulo de 120° entre si (Figura 4(b)). O terceiro tipo de hibridização feita pelo carbono chama-se sp^3 , sendo o resultado da mistura de um orbital s com três orbitais p , gerando quatro orbitais híbridos sp^3 . Estes orbitais híbridos estão orientados de forma tetragonal e com um ângulo de $109,5^\circ$ entre si (figura 4(c))³⁵.

As formas alotrópicas do carbono que ocorrem naturalmente são a grafite e o diamante como mostra a figura 3, sendo o diamante formado por hibridizações puramente sp^3 enquanto a grafite é formada por hibridizações sp^2 . Sinteticamente são produzidos outros alótropos do carbono, a exemplo tem-se os nanotubos de carbono citados pela primeira vez em 1991 por Sumio Iijima³⁰.

Figura 5 - Estruturas alotrópicas do carbono, onde (a) célula unitária do diamante, (b) grafeno, (c) grafite, (d) nanotubo de carbono e (e) fulereno.

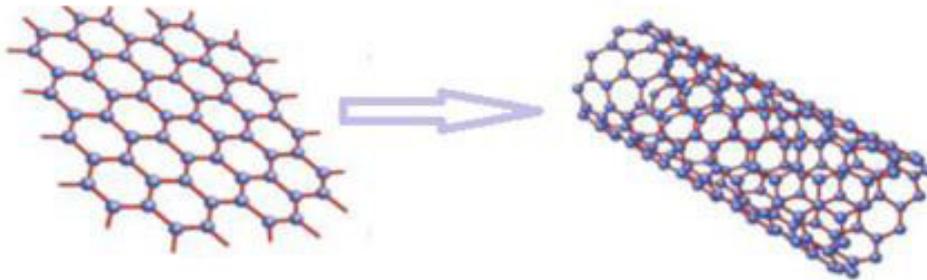


Fonte: Adaptado Neto, 2010³⁶.

As propriedades dos nanotubos de carbono dependem fortemente de como o grafeno é enrolado, pois diferentes simetrias podem ser obtidas ao longo da circunferência do cilindro. O

grafeno corresponde a uma única folha do grafite e sua estrutura é composta de átomos de carbono em hibridização sp^2 ligados e dispostos em retículo bidimensional, conforme mostra a figura 6. Devido a sua configuração estrutural, o grafeno apresenta uma excelente condutividade elétrica sendo apontado como uma das peças básicas da indústria eletrônica nos séculos seguintes. Desta forma, os nanotubos de carbono apresentam comportamento metálico ou semicondutor, e essa propriedade está relacionada também com os parâmetros estruturais n e m , ou seja, com a diferença $(n-m)$. Os nanotubos do tipo *armchair* (n, n) são metálicos, todos do tipo *zig-zag* $(n, 0)$, são semicondutores de gap entre 0,4-1,0 eV^{37,38}.

Figura 6 - Representação da folha de grafeno sendo enrolada;



Fonte: Adaptado Neto, 2010³⁶.

Uma linha de aplicação muito importante destes nanotubos, devido a elevada área superficial e baixa resistividade, é a eletroquímica, sendo exemplos o desenvolvimento de supercondensadores³⁹, dispositivos de armazenamento de hidrogênio, fabricação de células solarestatores, telas, membranas e filtros de separação, sistemas de purificação⁴⁰. Os nanotubos de carbono são usados na medicina para transporte de medicamentos, aplicação de antibióticos, geração de tecido⁴¹ e sensores resistentes à quimioterapia⁴². Também podem ser utilizados como fontes de raios-x ou dispositivos óptico-eletrônicos⁴³.

Dentre as principais características dos nanotubos relacionadas às propriedades de adsorção se destacam a superfície interna e externa, pois a curvatura da camada de grafeno diminui o calor de adsorção, favorecendo a adsorção⁴⁴.

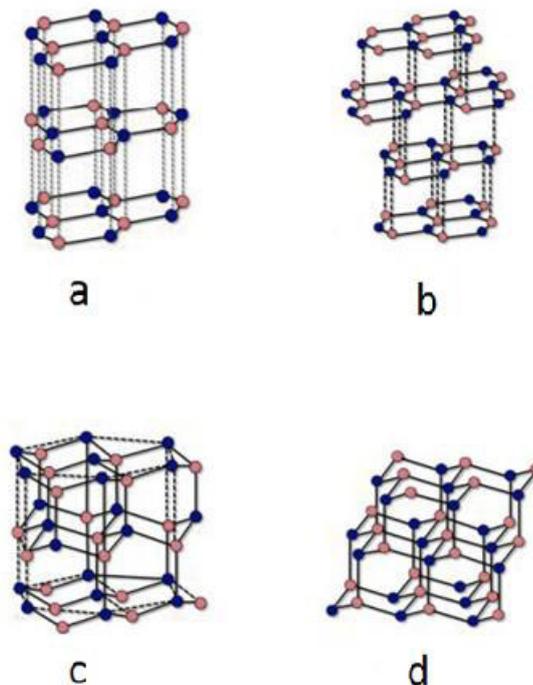
2.4. Nanotubos de nitreto de boro

O Nitreto de Boro (BN) é um composto químico binário formado por átomos de nitrogênio e boro, elementos do grupo III e V da tabela periódica, respectivamente. Este composto não é encontrado na natureza e, portanto, precisa ser produzido artificialmente, sendo amplamente utilizado em aplicações industriais devido a suas propriedades físicas, químicas e

eletrônicas diferenciadas. Rubio et al.⁴⁵ em um estudo, concluiu que provavelmente os nanotubos de BN seriam mais estáveis do que os nanotubos de carbono, apresentando comportamento semicondutor e valor de gap independente da quiralidade. Logo em seguida, Blase et al.⁴⁶ mostraram, através de cálculos *ab initio*, que os nanotubos de BN realmente possuem caráter estável e um comportamento semelhante ao de um material semicondutor com gap de aproximadamente 5,5 eV e comprimento de ligação em torno de 1,45 Å.

O nitreto de boro (BN) possui uma estrutura isoeletrônica ao grafite pelo fato de que, um carbono possui 6 elétrons, um boro possui 5 elétrons e um nitrogênio possui 7 elétrons. Assim, ao combinar dois carbonos envolvemos 12 elétrons, número idêntico ao envolvido na combinação de um nitrogênio com um boro. As principais fases estruturais do BN são: hexagonal (h-BN), romboédrica (r-BN), wurtzita (w-BN) e cúbica (c-BN), conforme mostra a figura 7. As duas primeiras fases são formadas de ligação sp^2 e as outras com ligação sp^3 . A fase h-BN tem estrutura similar à do grafite e c-BN a do diamante⁴⁷.

Figura 7 - Representação esquemática das fases cristalinas do BN: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) w-BN e (d) c-BN



Fonte: Adaptado de Huang, 2000⁴⁷.

O nitreto de boro tem estabilidade térmica e química muito e pode ser usado em dispositivos que operam sob condições extremas⁴⁸. Uma das propriedades mais marcantes deste

material é a sua hidrofobicidade, que se dá basicamente por dois mecanismos: I) a curvatura dos nanotubos e II) sua alta energia de superfície. No primeiro mecanismo, quando a curvatura de uma superfície aumenta, torna-se convexa, aumentando a área de ação dessa superfície, aumentando o ângulo de contato; já no segundo mecanismo, a alta energia de superfície das ligações B-N faz com que uma maior quantidade de hidrocarbonetos seja adsorvida na superfície⁴⁹.

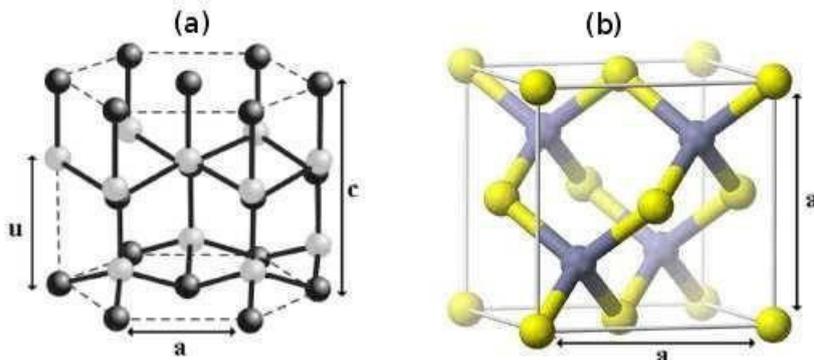
O nitreto de boro hexagonal vem sendo aplicado em vários campos da ciência como por exemplo no melhoramento de impressões 3D⁵⁰, sensores de gases, cosméticos, isolantes, lubrificantes sólidos, cadinhos, refratários, armazenamento de hidrogênio, suporte de catalisadores para reações em alta temperatura, carga em compósitos de alta condutividade térmica, adsorção de poluentes orgânicos no tratamento de água, emissores de luz de ultravioleta profundo em optoeletrônica⁵¹, lubrificantes antioxidantes, revestimentos protetores, isolantes elétricos em condutores térmicos, capturadores de nêutrons, revestimentos para moldes⁵², nanoveículos em medicina (liberação de medicamentos para o tratamento do câncer)⁵³.

Estudos indicaram que o BN é um adsorvente de alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos em aplicações de tratamento de água⁵⁴ e na detecção de SO₂⁵⁵. Budi et al realizaram um trabalho teórico que investiga um campo de força que descreve a adsorção de biomoléculas na interface no nitreto de boro⁵⁶.

2.5. Nanotubo de nitreto de gálio

O Nitreto de gálio (GaN) é um composto binário constituído de iguais proporções de nitrogênio (N) e de gálio (Ga) sintetizado em laboratório por Goldberger et al⁵⁷. Então de acordo com as condições experimentais de crescimento, a sua forma cristalina pode ser obtida sob diferentes fases. As duas fases cristalinas mais conhecidas são a fase hexagonal (wurtzita) que é a estrutura termodinamicamente mais estável em condições ambientais normais (Figura 8 (a)) e a fase cúbica (zinc-blend) que é metaestável (Figura 8 (b)). São essas estruturas que geram ao material uma alta resistência.

Figura 8- Ilustrações representando (a) a estrutura na fase wurtzita e (b) estrutura na fase zinc blende.



Fonte: Adaptado de Silva⁵⁸.

A alta condutividade e estabilidade térmica, observados no GaN na fase hexagonal fazem com que este seja um material promissor que pode ser usado em óptica, eletrônica e fotoeletrônica, por possuir alto gap de energia em torno de 3,4 eV⁵⁹. O gap de energia diminui ao diminuir o diâmetro do tubo e os nanotubos de GaN em zigue-zague mostram o gap direto, enquanto os nanotubos armchair e quirais têm o gap indireto⁶⁰.

Potencialmente o GaN pode ser usado como substrato para fazer diodos de laser violeta (405 nm). Diodos emissores de luz (LEDs) feitos com GaN podem atingir alto brilho e cobrir a gama de cores primárias, sendo aplicáveis em tela de LED coloridas visíveis à do dia e LEDs brancos. Um exemplo real desta aplicação são os atuais aparelhos smartphones de última geração e tecnologias de Internet, pois pode atender aos requisitos de alta eficiência⁶¹.

Em relação aos materiais semicondutores, e em especial ao silício que é o material mais utilizado na indústria eletrônica e na indústria de semicondutores de um modo geral, o Nitreto de Gálio apresenta uma enorme vantagem, visto que ele suporta até dez vezes mais voltagem que o silício. Esta característica é de extrema importância para a indústria eletrônica, pois ela permite a criação de dispositivos que funcionem numa frequência superior à que estamos habituados. Assim como outros semicondutores, o GaN é capaz de emitir luz (do azul ao ultravioleta) quando estimulado ou conduzir corrente elétrica se submetido a uma diferença de potencial⁶².

Extensos estudos sobre a geometria, estabilidade e propriedades eletrônicas de nanotubos de GaN vêm sendo realizados utilizando a teoria do funcional da densidade⁶³. Sabe-se que essas propriedades podem ser melhoradas através da adsorção, pois certos defeitos introduzidos na estrutura, o nanotubo pode mudar de semicondutor para condutor⁶⁴. Khan et al, realizaram um estudo teórico da análise da adsorção de NH₃ e NO₂ do nanotubo de GaN⁶⁵.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Realizar um estudo teórico, com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sobre a adsorção de putrescina e cadaverina na superfície dos nanotubos *zig-zag* (10,0) de carbono, nitreto de boro e nitreto de gálio, a fim de melhorar as propriedades eletrônicas destes materiais, potencializando assim a aplicação deles em novos dispositivos eletrônicos.

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Efetuar a adsorção dos compostos putrescina e cadaverina na superfície dos nanotubos de carbono, nitreto de boro e nitreto de gálio;
- ✓ Determinar a estabilidade energética e as propriedades eletrônicas de cada sistema;
- ✓ Calcular as energias de adsorção, distribuição de cargas e as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) de cada sistema estudado;

4. METODOLOGIA

4.1. Sistema multieletrônico

O surgimento da mecânica quântica no início do século XX permitiu o estudo de sistemas físicos e químicos do ponto de vista atômico. Essa teoria fundamenta-se em um conjunto de postulados que foram estabelecidos para descrever resultados experimentais que não podiam ser descritos pela mecânica clássica. Atualmente é possível determinar as propriedades eletrônicas e estruturas de compostos através de simulações computacionais de primeiros princípios. Para obter as propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas e sólidos é necessário conhecer a função de onda do sistema. Tal função de onda é obtida através da solução da equação Schrödinger⁶⁶ independente do tempo, cuja forma é dada pela seguinte expressão:

$$H \Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \quad (2)$$

Onde r e R representam as posições dos elétrons e núcleos do sistema, respectivamente. $\Psi(\psi)$ é a função de onda do sistema, “ E ” é a energia total do sistema e H é o operador de Hamilton que para sistemas moleculares pode ser escrito como:

$$H(r, R) = E_{ce}(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + E_{cn}(R) + V_{nn}(R) \quad (3)$$

sendo que, $E_{ce}(r)$ representa a energia cinética dos elétrons, $V_{ne}(r, R)$ corresponde ao potencial de atração entre o núcleo e os elétrons, $V_{ee}(r)$ refere-se ao potencial repulsivo entre os elétrons, $E_{cn}(R)$ corresponde a energia cinética nuclear e $V_{nn}(R)$ representa o potencial repulsivo entre os núcleos.

No entanto a equação possui solução exata apenas para átomos de hidrogênio e hidrogenóides. Para descrever sistemas com mais de um elétron, é preciso fazer aproximações, pois à medida que o número de elétrons aumenta, o nível de dificuldade para se resolver a equação também aumenta. Sendo assim, é necessário fazer aproximações como a de Hartree-Fock, que permite tratar os elétrons, como sendo independentes, isto faz com que a correlação eletrônica seja excluída e transforma o problema de N elétrons em N problemas de um elétron. Porém, na maioria dos casos a correlação eletrônica é muito importante, não podendo ser ignorada ou calculada posteriormente. Neste caso, faz-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer⁶⁷, a qual está fundamentada no fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, portanto, os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons. Desta

forma, pode-se considerar que os elétrons, a cada instante de tempo, estão sujeitos a um campo de núcleos fixos. Portanto, se o núcleo está parado, o termo de energia cinética dos núcleos $E_{cn}(R)$ na equação (3) pode ser desprezado, e o termo de energia potencial de interação núcleo-núcleo $V_{nn}(R)$ torna-se constante. Logo, os termos restantes na equação (4) serão:

$$H(r, R) = E_{ce}(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) \quad (4)$$

A equação (4) é conhecida como hamiltoniano eletrônico, pois é dependente apenas do movimento dos elétrons. Entretanto, mesmo com esta aproximação, ao utilizar o hamiltoniano descrito pela equação (4) na equação (2), o problema continua muito difícil de resolver, e isto se deve ao termo de energia potencial elétron-elétron $V_{ee}(r)$. Desta forma, se faz necessário utilizar outros métodos que permitam resolver a equação de Schrödinger utilizando o hamiltoniano da equação (4), para o estado fundamental do sistema. A Teoria Funcional da Densidade (DFT), permite resolver este problema, redefinindo a variável básica do problema tratando-a como a densidade eletrônica ao invés da função de onda.

4.2. Teoria Funcional da Densidade

Em 1964, K. Hohenberg e W. Kohn⁶⁸ mostraram que conhecendo a densidade ρ dos elétrons em cada ponto do espaço é suficiente para determinar a energia total e portanto, as demais propriedades do sistema, ou seja, todas as informações contidas na função de onda podem ser transferidas para densidade eletrônica. Pois a partir dessa densidade pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema. Essa relação entre a energia e a densidade eletrônica é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Este tratamento é de grande utilidade pois não exclui a correlação e facilita a solução do ponto de vista computacional.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são:

1º Teorema: Para quaisquer sistemas de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(r)$, este potencial é determinado unicamente pela densidade eletrônica $\rho_0(r)$ e mais uma constante.

2º Teorema: Através da densidade eletrônica do estado fundamental é possível calcular o valor mínimo do funcional da energia $E[\rho(r)]$.

Assim, para um dado potencial externo (V_{ext}) gerado pela interação entre esses elétrons e os núcleos, o funcional da energia pode ser escrito por:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}} \rho(r) d^3r \quad (5)$$

V_{ext} é qualquer potencial externo ao qual a densidade eletrônica estiver submetida, em nosso caso, ela é equivalente ao potencial de atração entre os núcleos e os elétrons, ou seja:

$$V_{\text{ext}} = V_{\text{ne}} \quad (6)$$

e o termo $F[\rho(r)]$ representa todos os potenciais que independem do potencial externo, como a energia cinética (E_c) e a interação eletrônica (V_{ee}), a qual pode ser expressa da seguinte forma:

$$F[\rho(r)] = E_c[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (7)$$

logo, o funcional da energia total $E[\rho(r)]$ pode ser reescrito na forma:

$$E[\rho(r)] = E_c[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \int V_{\text{ne}} \rho(r) d^3r \quad (8)$$

Tudo descrito até aqui foi uma teoria geral sem falar nada sobre a forma dos funcionais da densidade. Porém em 1965, Kohn e Sham⁶⁹ propuseram uma aproximação para estes funcionais, substituindo o problema original de vários corpos por um problema auxiliar com partículas independentes, tal aproximação ficou conhecida como *ansatz* (aproximação matemática para facilitar a solução de uma equação ou outro problema) de Kohn e Sham⁷⁰. O *ansatz* de Kohn-Sham supõe que a densidade do estado fundamental de um sistema interagente é igual a de algum sistema não interagente, por hipótese. Com base no modelo de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com o potencial V_{ext} , assim o funcional da energia $E[\rho(r)]$ pode ser reescrito da seguinte forma:

$$E[\rho(r)] = E_c[\rho(r)] + V_{\text{ne}}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (9)$$

Onde, E_c é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, V_{ne} é o potencial de atração núcleo-elétron, V_{ee} é o potencial de repulsão elétron-elétron e E_{xc} é a energia de troca e correlação, a qual não é conhecida ainda a sua forma exata, e, portanto, precisa ser aproximada. O termo de troca surge devido ao princípio de exclusão de Pauli e o termo de correlação aparece devido à interação elétron-elétron ser tratada como uma média, isto é, cada elétron participa do

potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons, e também para corrigir a energia cinética dos elétrons não-interagentes.

Portanto, para satisfazer o teorema 1, que diz que o potencial externo pode ser encontrado bastando conhecer a densidade eletrônica, então, Kohn-Sham tiveram que incluir novos termos para conseguir calcular este potencial, o qual recebe o nome de potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} , o qual está representado na equação abaixo:

$$V_{KS}[\rho(r)] = V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (10)$$

Basicamente, o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} é igual ao funcional da energia $E[\rho(r)]$ sem o termo da energia cinética $E_c[\rho(r)]$ portanto é possível reescrever o funcional da energia utilizando o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} :

$$E[\rho(r)] = E_c[\rho(r)] + V_{KS}[\rho(r)] \quad (11)$$

Deste modo, com a densidade eletrônica $\rho(r)$ obtida pelas funções de base, calcula-se o potencial efetivo V_{KS} ao qual esta densidade está submetida. A partir de então, aplica-se este potencial no sistema fictício de elétrons não-interagentes, para se obter novas funções de onda χ_i , através da equação abaixo:

$$\{E_c + V_{KS}[\rho(r)]\}\chi_i(r) = \epsilon_i\chi_i(r) \quad (12)$$

Onde, E_c é a energia cinética dos elétrons não interagentes, e ϵ_i os autovalores das funções de onda. É interessante notar que esta equação é muito semelhante a equação de Schrödinger e, portanto, ela pode ser reescrita da seguinte forma:

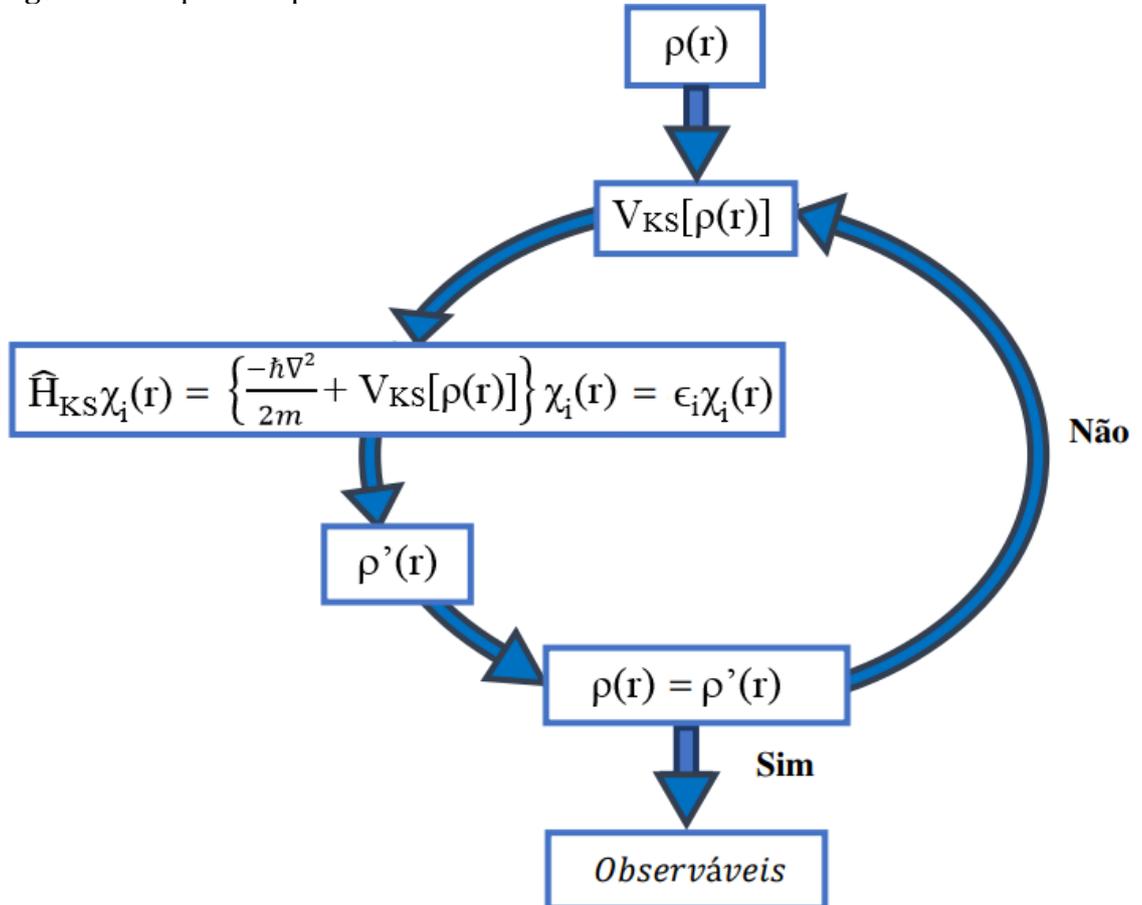
$$H_{KS}\chi_i(r) = \epsilon_i\chi_i(r) \quad (13)$$

Onde H_{KS} é chamado de Hamiltoniano de Kohn-Sham, e portanto, a equação acima é chamada de equação de Kohn-Sham.

Sendo assim, para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, Kohn-Sham propuseram um esquema de solução, o qual é resolvido de forma autoconsistente, e está ilustrado na Figura 9. O esquema baseia-se em um ciclo, onde uma vez que se obtém a densidade eletrônica inicial $\rho(r)$, calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} para esta densidade, em seguida, este potencial é usado na equação de Kohn-Sham, o qual será obtido um novo conjunto de funções de onda χ_i para os orbitais, os quais são usados para gerar uma nova densidade eletrônica $\rho'(r)$. Se $\rho(r)$ for igual a $\rho'(r)$ dentro de uma certa tolerância

preestabelecida (critério de convergência), então, o ciclo autoconsistente termina e todas as informações daquele sistema são obtidas a partir dessa densidade eletrônica encontrada, caso contrário, o ciclo reinicia a partir do cálculo do potencial efetivo, mas neste caso, utilizando a nova nova densidade e continua até encontrar uma densidade que seja igual a densidade anterior, assim finalizando o processo.

Figura 9 - Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.



Fonte: Adaptado de Sousa, 2013⁷¹.

Embora se tenha uma equação que descreve um sistema a partir de sua densidade eletrônica, os termos que envolvem a energia de troca-correlação $Ex[\rho(r)]$ não possuem uma expressão analítica, sendo necessário se obter uma solução aproximada para este termo.

Não existe uma forma explícita para o termo $Ex[\rho(r)]$, existem apenas aproximações, a primeira delas é a da densidade local (LDA - Local Density Approximation) que substitui a densidade em um ponto por uma densidade calculada para elétrons não interagentes do sistema em estudo e a densidade é aquela obtida pela soma sobre diversos pontos⁷². Nesta aproximação o termo de troca e correlação é dado pela seguinte expressão:

$$E_x[\rho(r)] = \int e_x[\rho(r)]d^3r \quad (14)$$

O termo de correlação $e_x[\rho(r)]$ é determinado a partir da parametrização dos resultados Monte Carlo quântico para a energia total de gases de elétrons homogêneos interagentes⁷³. Entretanto, a LDA só é válida para sistemas onde a densidade não varia muito, comportando-se de forma similar a um gás de elétrons homogêneo. No caso das moléculas que a densidade varia ao longo do espaço, a LDA não se aplica adequadamente e para corrigir esse problema, surgiu a aproximação do gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximations*)⁷⁴.

O termo de troca e correlação, na GGA, é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total, ou seja, através das conhecidas expansões generalizadas em termos de gradiente (GGA), as quais adicionam um pouco de variação na densidade. Portanto, é possível construir o funcional de troca e correlação GGA de várias formas, e a maioria desses funcionais são construídos adicionando um termo de correção, através do gradiente, ao funcional LDA, como representado pela equação abaixo:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \Delta_{\epsilon_{xc}} [|\nabla\rho(r)|/\rho^{4/3}(r)] \quad (15)$$

Atualmente, os funcionais GGA's mais usados são o PBE, proposto em 1996 por Perdew Becke e Ernzerhof, e o BLYP, que combina o funcional de troca de Becke⁷⁵ com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr⁷⁶.

Sabemos que apenas elétrons da camada de valência é que participam das ligações químicas, ficando os elétrons das camadas mais internas praticamente estáticos, estes elétrons somados aos núcleos formam o que denominamos de caroço. Esta ideia é a base da aproximação dos pseudopotenciais.

Há na literatura vários métodos para se construir o pseudopotencial⁷⁷. Podemos dividi-los em dois grandes grupos:

- i) Pseudopotenciais empíricos: envolvem sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais.
- ii) Pseudopotencial ab initio: é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger (ou do tipo Dirac) para o caso atômico.

Para o primeiro grupo, podemos citar dois exemplos que no passado tiveram sucesso, particularmente para descrever sistemas metálicos, como o Pseudopotencial de Ashcroft (local)⁷⁸ e o Pseudopotencial de Heine-Abarenkov (não local)⁷⁹.

O segundo grupo de pseudopotenciais é o mais utilizado atualmente. Dentro destes destacam-se os chamados pseudopotenciais de norma conservada. Esta nomenclatura é devido ao fato que dentro de um raio de corte r_c , que define o tamanho do caroço atômico, as pseudofunções de onda, $\Psi_{ps}(r)$ diferem das funções de onda de todos os elétrons $\Psi(r)$. Porém, a partir deste raio de corte essas duas funções de onda obtidas com todos os elétrons ou apenas com os elétrons de valência, ficam iguais.

Como exemplo deste tipo de pseudopotencial temos os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS)⁸⁰ e Troullier- Martins (TM)⁸¹. A construção desses pseudopotenciais foi proposta por Zunger e Cohen⁸². Um pseudopotencial é construído de forma que seja suave e continue reproduzindo o potencial coulombiano real a partir do raio de corte, e similarmente as pseudofunções de onda devem ser suaves e sem nós na região próxima ao núcleo e devem coincidir com as funções de onda reais, além do raio de corte.

O programa SIESTA⁸³ (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) usa orbitais atômicos numéricos (NAO) para resolver as equações de Khon-Sham, que recebem o nome de bases atômicas⁸⁴. A mais simples dessas bases e que conseqüentemente a que leva a cálculos mais rápidos é a chamada *single- ζ* (SZ). Este conjunto de bases possui apenas uma função radial por orbital ocupado no átomo isolado. Com esta base ganhamos no desempenho computacional, mas perdemos na flexibilidade na descrição das ligações químicas. A base *double- ζ* (DZ) tem mais flexibilidade. Nesse caso teremos duas funções associadas a cada orbital ocupado, as duas funções desta base têm alargamentos espaciais distintos, uma mais restrita espacialmente e a outra decaindo mais lentamente em função da distância ao centro atômico

Soler et al.⁸⁵ analisaram o desempenho das bases implementadas no programa SIESTA e concluíram que, a base *Double- ζ* com a adição de uma função de polarização (DZP) resultam num compromisso ótimo entre precisão nos resultados e custo computacional.

4.3. Procedimento computacional

Os cálculos empregados neste trabalho, foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando uma base dupla-zeta + polarização (DZP) para representar a valência da função de onda. Aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi usada para descrever o termo de troca e correlação, parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof. O

pseudopotencial de Troullier- Martins foi usado para descrever a interação entre os elétrons do caroço e valência. Além disso, também foi utilizado o método da supercélula para a condição periódica de contorno, e um raio de cutoff de 300 Ry para representar a densidade de carga. A zona de Brillouin foi representada por 18 pontos k's ao longo da direção Γ -X na forma proposta por Monkhorst-Pack⁸⁶. Os átomos envolvidos foram completamente relaxados até que a força sobre cada coordenada atômica fosse menor que 0,05 eV/Å.

O estudo da adsorção dos compostos putrescina e cadaverina na superfície dos nanotubos *zig-zag* (10,0) de carbono, nitreto de boro e nitreto de gálio. A estabilidade energética das configurações consideradas foi determinada através da energia de adsorção (E_{ads}), definida pela expressão⁸⁷:

$$E_{ads} = ET[\text{tubo} + C] - ET[\text{tubo}] - ET[C] \quad (16)$$

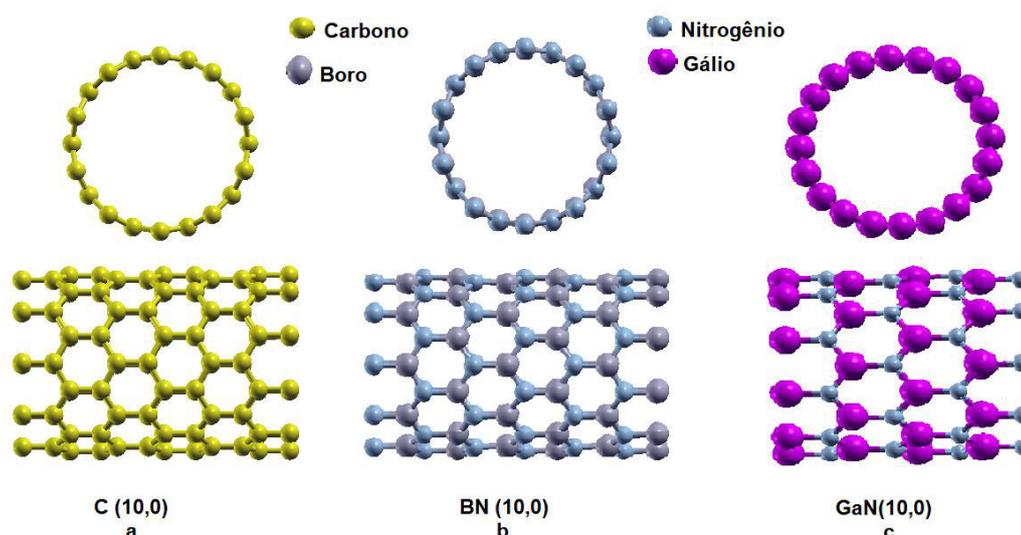
onde, $ET[\text{tubo} + C]$ representa a energia total do sistema formado pelo nanotubo interagindo com o composto, $ET[\text{tubo}]$ é a energia total do nanotubo puro e $ET[C]$ é a energia total do composto isolado

As propriedades eletrônicas foram analisadas através da densidade de estados projetada (PDOS). A transferência de carga e o momento magnético total para cada sistema foi calculado através da população de Mülliken, e o band-gap foi medido através da estrutura de bandas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a otimização dos nanotubos de carbono, nitreto de boro e nitreto de gálio, do tipo *zig-zag* (10,0), verificou-se as propriedades eletrônicas, comprimento de ligação dos nanotubos, população de Mülliken, momento magnético, gap de energia e energia de adsorção. A figura 10 mostra os nanotubos otimizados.

Figura 10 - Geometrias otimizadas para (a) o nanotubo de Carbono puro e (b) o nanotubo de nitreto de boro puro e (c) para o nanotubo de nitreto de gálio. Na parte superior temos os nanotubos vistos de frente, e na inferior temos o nanotubos vistos ateralmente.

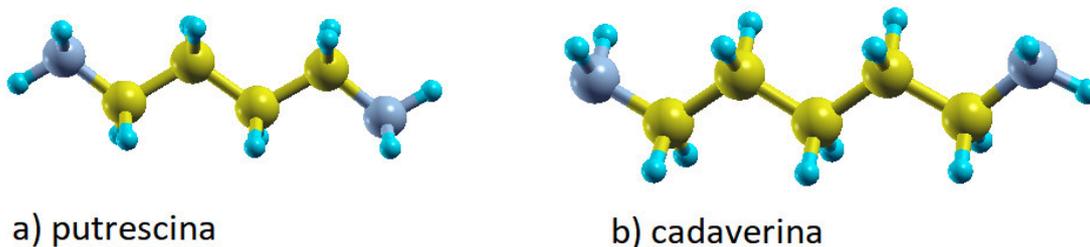


Para o nanotubo de carbono com total de 120 átomos, consta-se comprimento de ligação igual a 1,42 Å e ângulo de 120° entre três carbonos no mesmo anel e tendo hibridização do tipo sp^2 . O nanotubo de nitreto de boro, também com 120 átomos (60 átomos de boro e 60 átomos de nitrogênio), tem comprimento de ligação em torno de 1,44 Å e ângulo de 120°. Finalizando, tem-se o nanotubo de nitreto de gálio, com 80 átomos (40 átomos de gálio e 40 átomos de nitrogênio), com comprimento de ligação em torno de 1,87 Å e ângulo de aproximadamente 120° entre suas ligações. Assim, todos os nanotubos estão em concordância com a literatura³⁵ em dizer que os nanotubos tem hibridização sp^2 .

5.1. Interação do nanotubo de carbono com putrescina e cadaverina

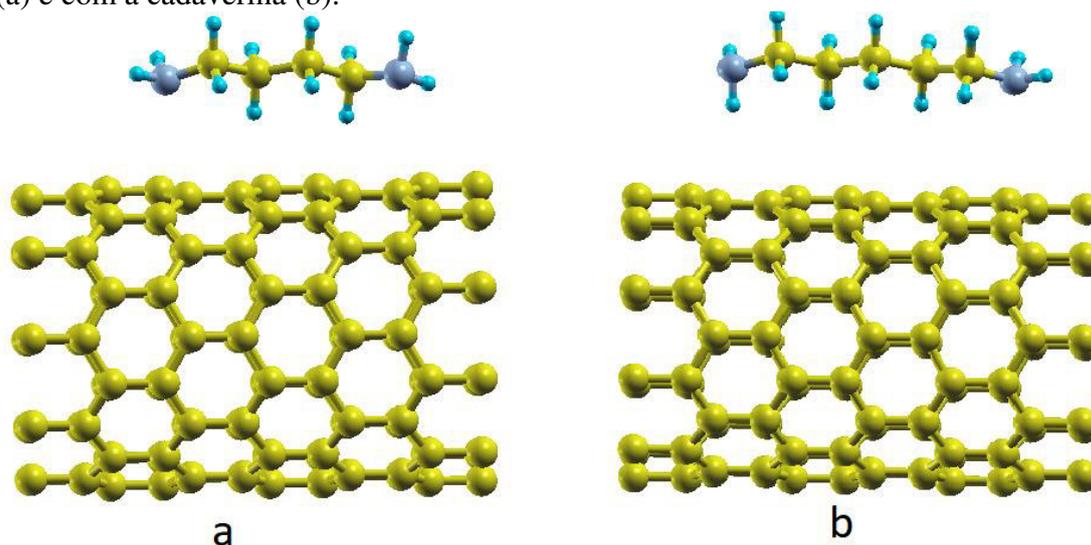
Abaixo tem-se a putrescina e cadaverina com suas geometrias otimizadas como mostra a figura 11.

Figura 11 - Representação da putrescina e cadaverina otimizadas.



Antes da otimização, ambas as moléculas foram testadas na mesma distância de 1,96 Å. Após a otimização, notou-se um afastamento das moléculas em relação ao nanotubo, para a putrescina a distância final foi de 3,47 Å e para a cadaverina foi de 3,42 Å. Observou-se também que a população de Mülliken do nanotubo tinha carga de 480,00 elétrons e após a otimização com a putrescina, passou a ter carga de 479,93 elétrons, a energia de adsorção foi de -0,15 eV. Para o nanotubo com a cadaverina a população de Mülliken passou a ter carga de 479,93 elétrons e a energia de adsorção foi de -0,16 eV. O que indica uma adsorção física, pois de acordo com Kurt et al.⁸⁸, a adsorção química, também chamada quimissorção, só ocorre em valores do modulo de energia de ligação superiores a 1,0 eV. Logo, houve uma transferência de carga de 0,07 elétrons do nanotubo para a putrescina e cadaverina e o momento magnético para todos os sistemas foi zero.

Figura 12 - Representação do nanotubo de carbono após a otimização com putrescina (a) e com a cadaverina (b).



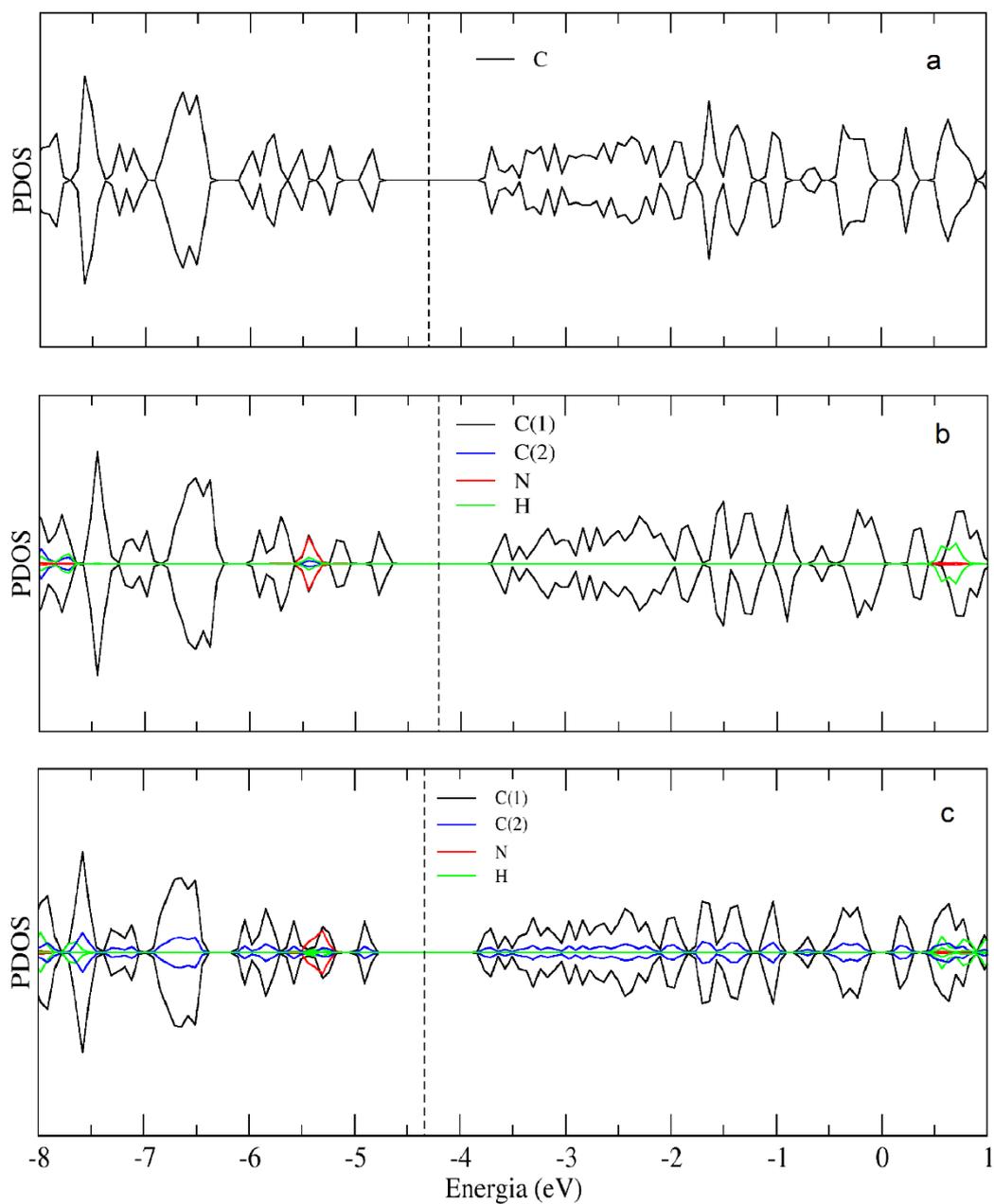
Em relação ao gap de energia, nota-se que o nanotubo puro apresenta 0,63 eV que está de acordo com o trabalho de SILVA⁸⁹. Para o sistema com a putrescina e com a cadaverina, não houve mudança significativa no gap como mostra a tabela 1.

Tabela 1 - Comparativo do gap, energia de adsorção e população de Mulliken para o nanotubo de carbono.

Nanotubo de carbono	Gap deste trabalho	Gap da literatura	Eads	População de Mulliken
Puro	0,63 eV	0,6eV ⁸⁹	-	480,00 e ⁻
Com putrescina	0,63 eV	-	-0,15 eV	479,93 e ⁻
Com cadaverina	0,63 eV	-	-0,16 eV	479,93 e ⁻

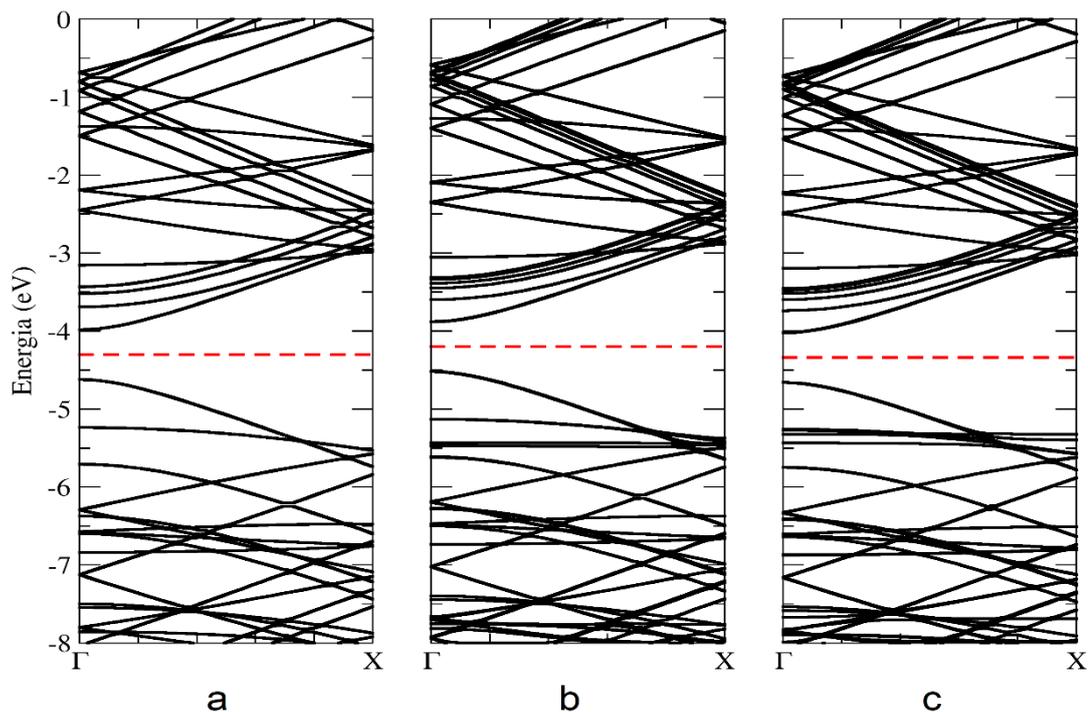
Para o nanotubo com a putrescina, nível de Fermi aumentou em 0,1 eV para a banda de condução e diminuiu em 0,04 eV com a cadaverina em direção a banda de valência como mostra a densidade de estados projetada (PDOS) na Figura 13.

Figura 13 - PDOS do nanotubo de carbono puro (a) com a putrescina (b) e com a cadaverina (c).



Para certificar os resultados analisados na PDOS, plotou-se a estrutura de bandas, vista na figura 14 comprovando assim, os valores obtidos. Pode-se também verificar nas bandas que para os três sistemas estudados, o gap é direto e o mesmo, não sofreu variação significativa.

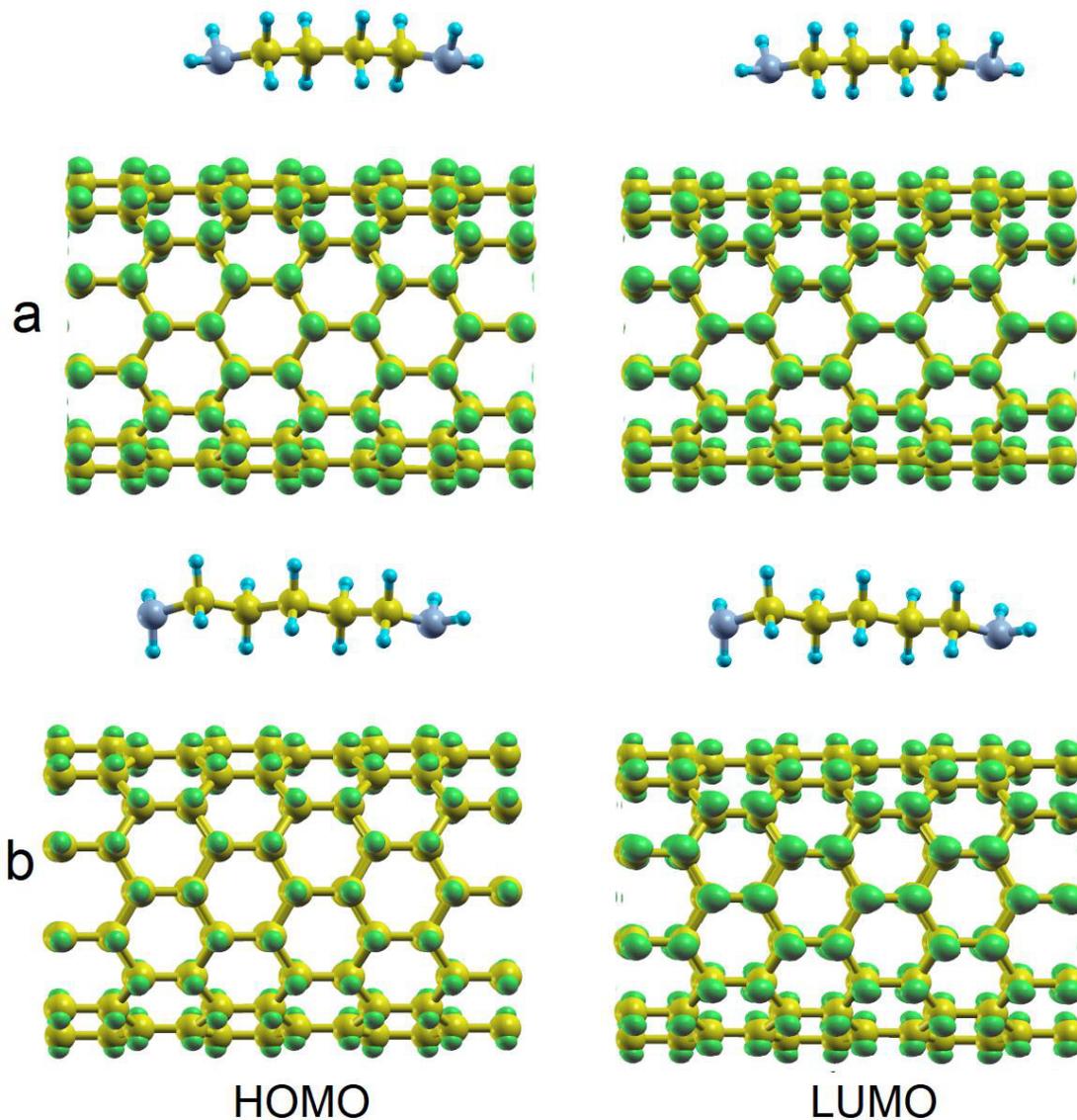
Figura 14 - Estrutura de bandas para no nanotubo de carbono puro (a) com putrescina (b) com cadaverina (c). A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.



A densidade de carga local dos níveis de energia, que aparecem nas regiões de maior interesse das PDOS da Figura 13, estão plotadas na Figura 15, sendo que as Figuras 15 (a) e (b) apresentam, respectivamente, a densidade de carga local do nanotubo de carbono interagindo com a Putrescina e Cadaverina, respectivamente.

Na figura 15 (a) tem o HOMO situado entre as regiões $-4,76$ eV e $-4,63$ eV e LUMO situado entre $-3,69$ eV e $-3,56$ eV da PDOS da figura 13 (b) e na figura 15 (b), o HOMO situado entre a regiões $-5,68$ eV e $-5,50$ eV e LUMO situado entre $-1,96$ eV e $-1,75$ da PDOS da figura 13 (c). Em ambos os casos, para isosuperfícies consideradas em verde, nota-se as contribuições apenas dos átomos de carbono pertencente ao nanotubo, podendo assim comprovar que houve interação bem fraca do nanotubo de carbono com as moléculas de putrescina e cadaverina.

Figura 15 - Em verde isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de carbono interagindo com putrescina (a) e cadaverina (b).

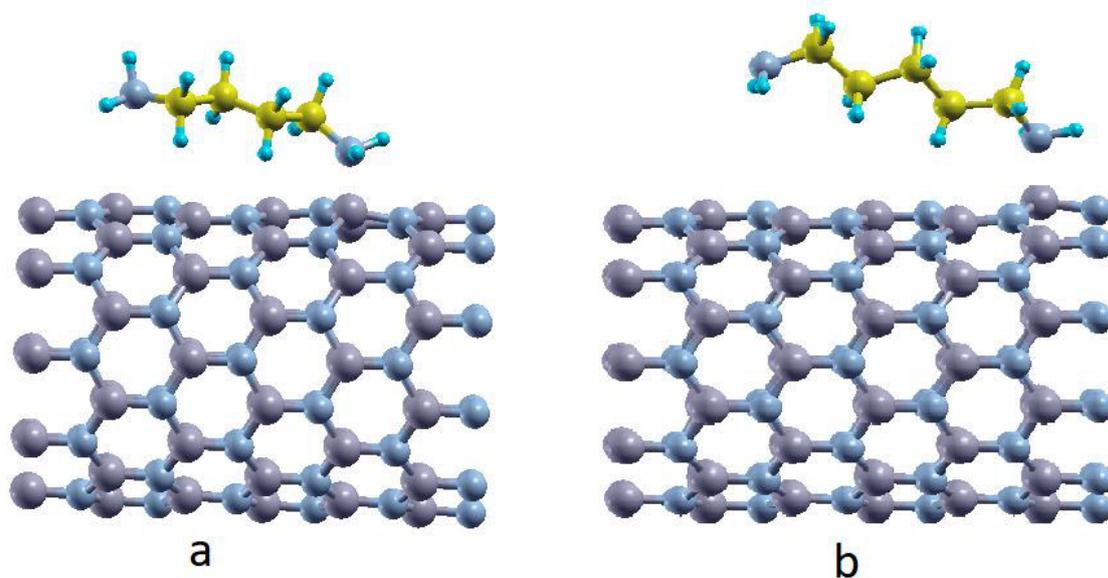


5.2. Interação do nanotubo de nitreto de boro com putrescina e cadaverina

Como dito anteriormente, as moléculas de putrescina e cadaverina foram testadas na superfície do nanotubo de nitreto de boro (BN) e ambas na mesma distância de 1,96 Å, e assim, pode-se analisar as propriedades eletrônicas dos sistemas

Após a otimização, a putrescina e a cadaverina ficaram em uma distância de 1,76 Å e 1,83 Å, respectivamente, do BN. A energia de adsorção foi do BN com a putrescina foi de -0,63 eV e -0,41eV com a cadaverina, assim pode-se confirmar que é uma adsorção física. A figura 16 mostra a putrescina e a cadaverina após a otimização com o BN.

Figura 16 - Representação do BN e putrescina (a) e do BN com cadaverina após a otimização.



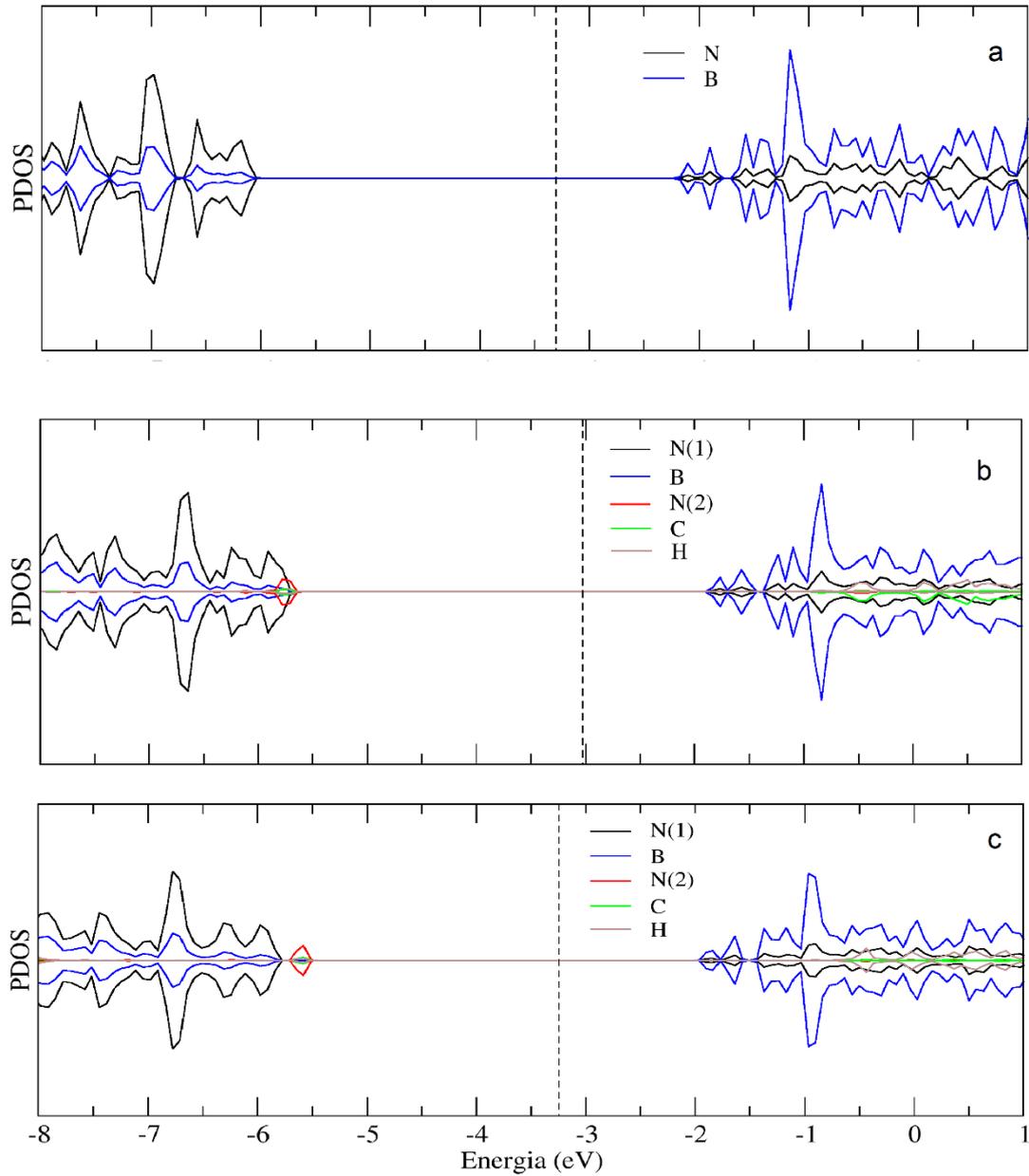
Para o BN puro a população Mulliken era carga de 480,00 elétrons e após a interação passou para 480,34 elétrons com a putrescina e 480,32 elétrons com a cadaverina, tendo então uma transferência de carga de 0,34 elétrons e 0,32 elétrons das moléculas de putrescina e cadaverina, respectivamente, para o BN. O momento magnético também foi zero para os dois sistemas, o BN puro tem um gap de 3,92 eV que está em concordância com o trabalho de Bevilacqua⁹⁰, quando este interage com a putrescina passa a ter gap de 3,87 eV diminuindo então 0,05 eV. Já para o sistema com a cadaverina o gap passou para 3,65 eV havendo um decaimento de 0,27 eV como mostra a tabela 2.

Tabela 2 - Comparativo do gap, energia de adsorção e população de Mulliken para o nanotubo de nitreto de boro.

Nitreto de boro	Gap deste trabalho	Gap da literatura	Eads	População de Mulliken
Puro	3,92 eV	3,9eV ⁹⁰	-	480,00 e ⁻
Com putrescina	3,87 eV	-	-0,63 eV	480,34 e ⁻
Com cadaverina	3,65 eV	-	-0,41 eV	480,32 e ⁻

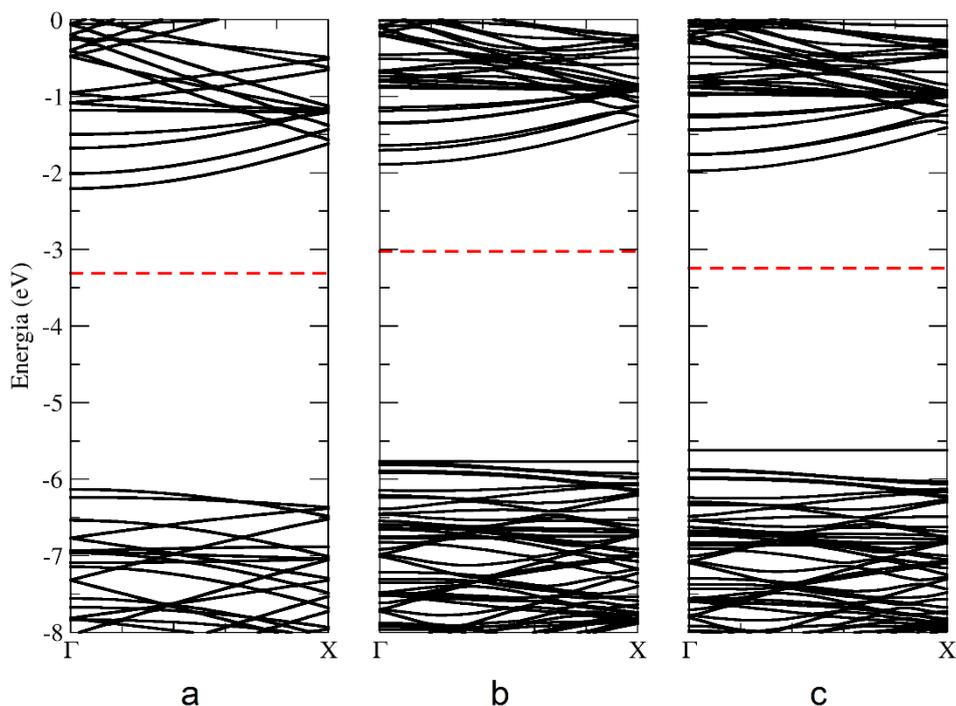
Em relação ao nível de Fermi, houve um aumento de 0,28 eV em direção a banda de condução para o BN com a putrescina, e um aumento de 0,06 eV para o BN a cadaverina também em direção a banda de condução, reforçando que as moléculas são doadoras de elétrons como mostra a PDOS na figura 17.

Figura 17 - PDOS para o BN puro (a) BN interagindo com putrescina (b) e com a cadaverina (c).



Na figura 18, tem-se a estrutura de bandas para o BN puro (figura 18 (a)) com a putrescina (figura 18 (b)) e com a cadaverina (figura 18 (c)). Nos três casos, percebe-se que o gap é direto. Os sistemas antes e após a otimização, continuaram semicondutores.

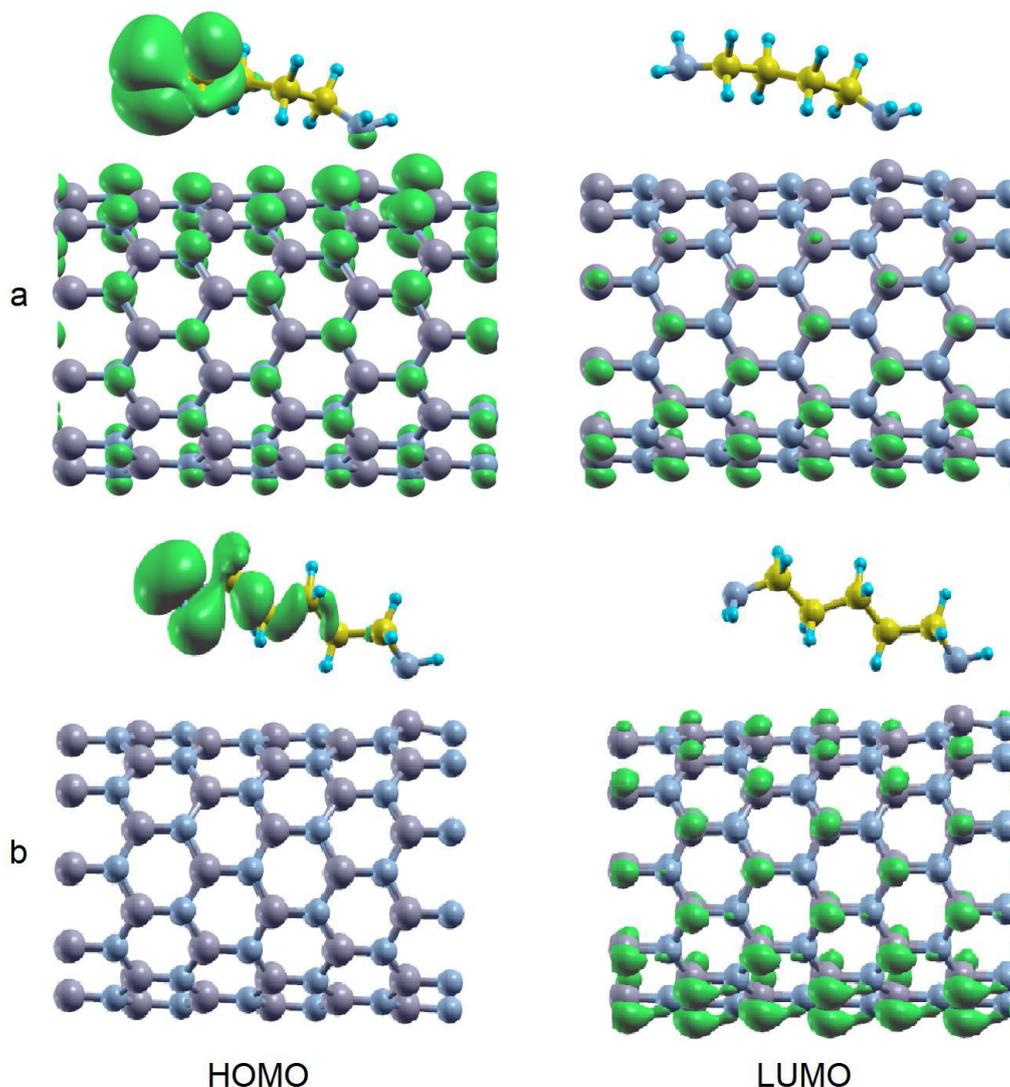
Figura 18 - Estrutura de bandas para o BN puro (a), com a putrescina (b) e com a cadaverina (c). A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.



Para analisar a densidade local, observa-se os níveis de energia na região que nos interessa como mostra a PDOS da figura 17.

Na figura 19 (a) tem o HOMO entre -5,83 eV e -5,64 eV e o LUMO entre -1,88 eV e -1,74 eV para o BN com putrescina e na figura 19 (b), o HOMO entre -5,68 eV e -5,50 eV e o LUMO entre -1,96 eV e -1,75 eV para o BN com cadaverina. Nota-se na figura 18 as contribuições no HOMO pelos átomos de nitrogênio e no LUMO pelos átomos de boro, o que indica está em concordância com a PDOS.

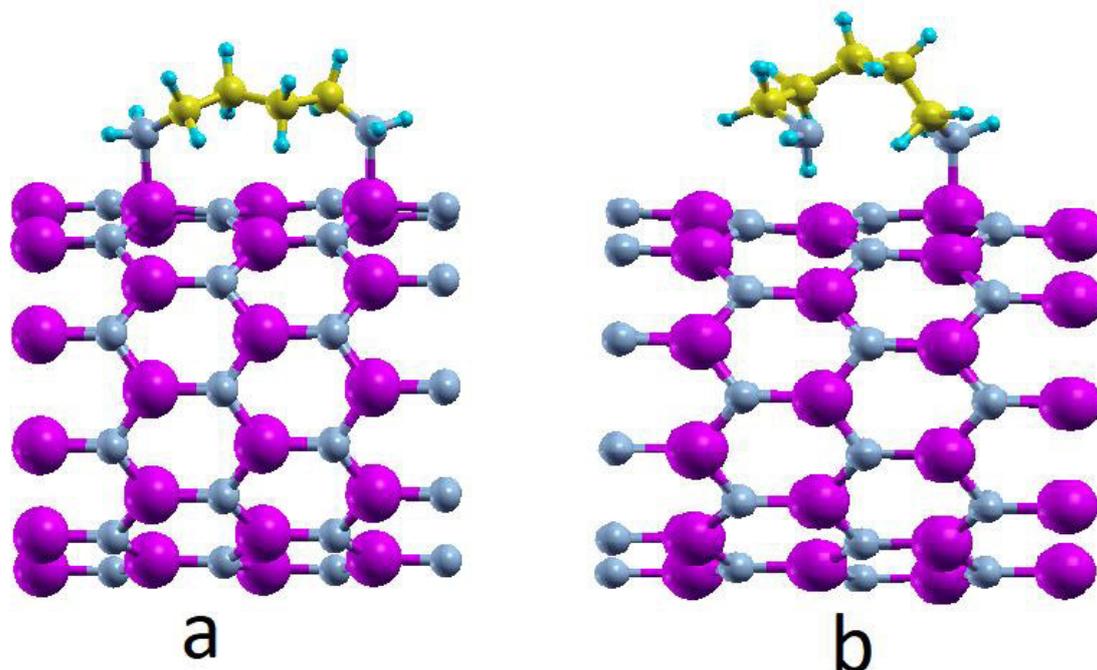
Figura 19 - Em verde isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de nitreto de boro interagindo com putrescina (a) e cadaverina (b).



5.3. Interação do nanotubo de nitreto de gálio com putrescina e cadaverina

Seguindo com o mesmo procedimento, as moléculas de putrescina e cadaverina, também colocadas na superfície no nitreto de gálio (GaN), e assim pode-se fazer algumas análises nas propriedades eletrônicas nos sistemas estudados. Obedecendo o mesmo padrão as moléculas foram colocadas a distância de 1,96 Å do GaN e após a interação destes, pode-se observar que a putrescina passou a ter uma distância 2,03 Å e a cadaverina 1,98 Å e a energia de adsorção para o GaN com putrescina foi de -2,49 eV e para o GaN com a cadaverina foi de -1,69 eV, portanto, trata-se de uma adsorção química. A figura 20 mostra a putrescina e a cadaverina após a otimização com o GaN.

Figura 20 - Representação do GaN com a putrescina (a) e com a cadaverina (b) após a otimização.



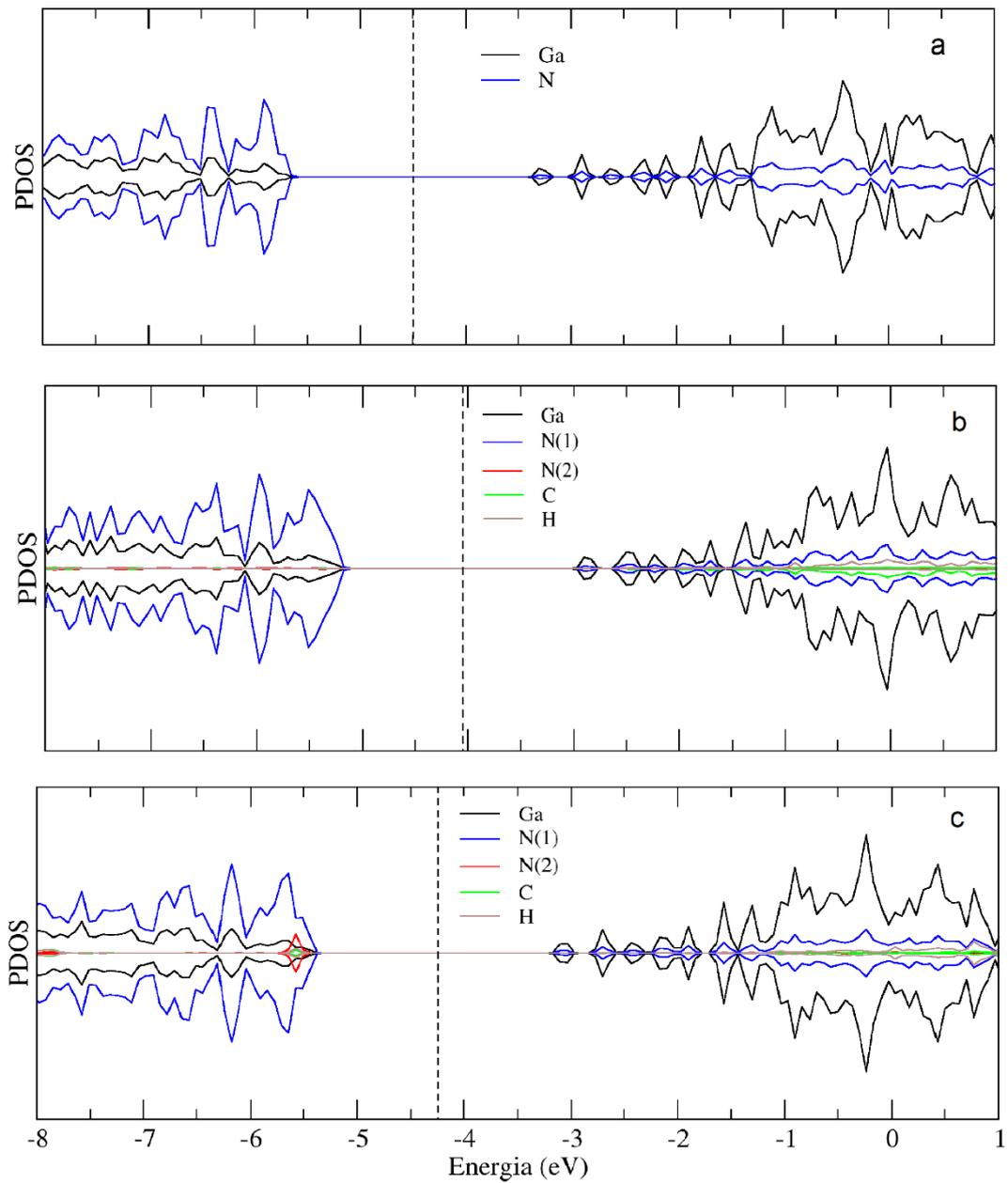
O gap para o GaN puro foi de 2,32 eV que está de acordo com Ribeiro¹⁷ e após a otimização do GaN com a putrescina o gap passou para 2,25 eV diminuindo em 0,07 eV e com a cadaverina passou para 2,28 eV, diminuindo 0,04 eV. A carga da população de Mülliken para o GaN puro foi de 320,03 elétrons e quando este interage com a putrescina a população passa a ser 320,41 elétrons, havendo assim uma transferência de carga de 0,38 elétrons para o GaN. Já para o sistema com a cadaverina, a população de Mulliken foi de 320,68 elétrons, logo houve uma transferência de carga de 0,65 elétrons para o GaN, como mostra a tabela 3.

Tabela 3 - Comparativo do gap, energia de adsorção e população de Mulliken para o nanotubo de nitreto de gálio.

Nitreto de gálio	Gap deste trabalho	Gap da literatura	Eads	População de Mulliken
Puro	2,32 eV	2,32 eV ¹⁷	-	320,03 e ⁻
Com putrescina	2,25 eV	-	-2,49 eV	320,41 e ⁻
Com cadaverina	2,28 eV	-	-1,69 eV	320,68 e ⁻

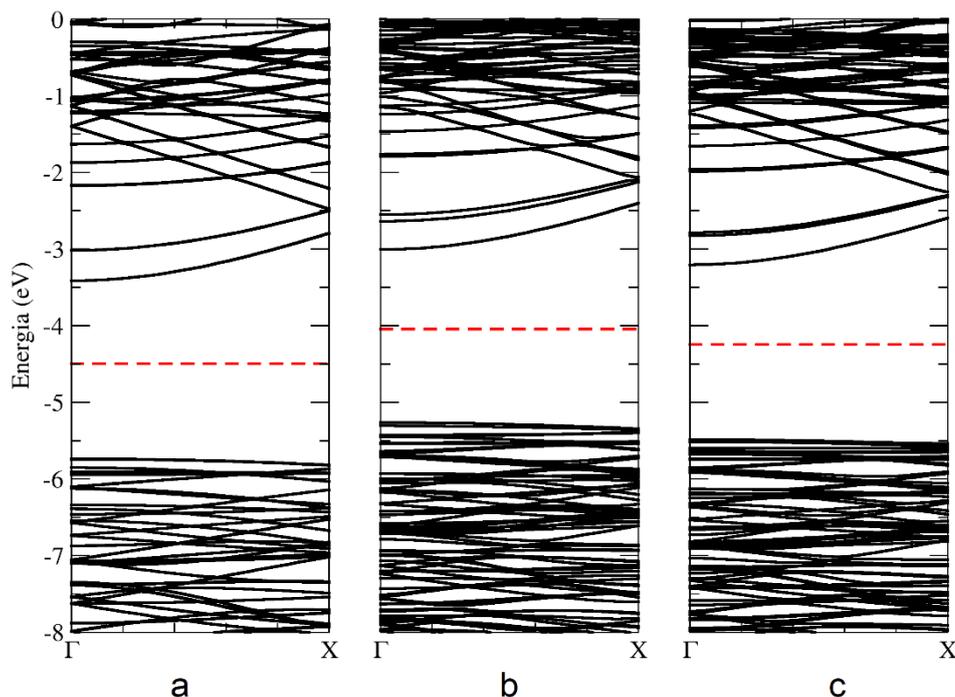
Quanto ao nível de Fermi, percebe-se um aumento de 0,45 eV para o GaN com Putrescina e um aumento de 0,28 eV para o GaN com a Cadaverina, ambos para a banda de condução, confirmando então que a moléculas são doadoras de elétrons como mostra a PDOS na figura 21.

Figura 21 - PDOS para GaN puro (a), para o GaN com a putrescina (b) e para o GaN com a cadaverina(c).



Na figura 22 tem-se as estruturas de bandas para o nanotubo de GaN puro, com putrescina e cadaverina, respectivamente. Nota-se que o gap continua direto nos três sistemas e estes ainda permanecem semicondutores.

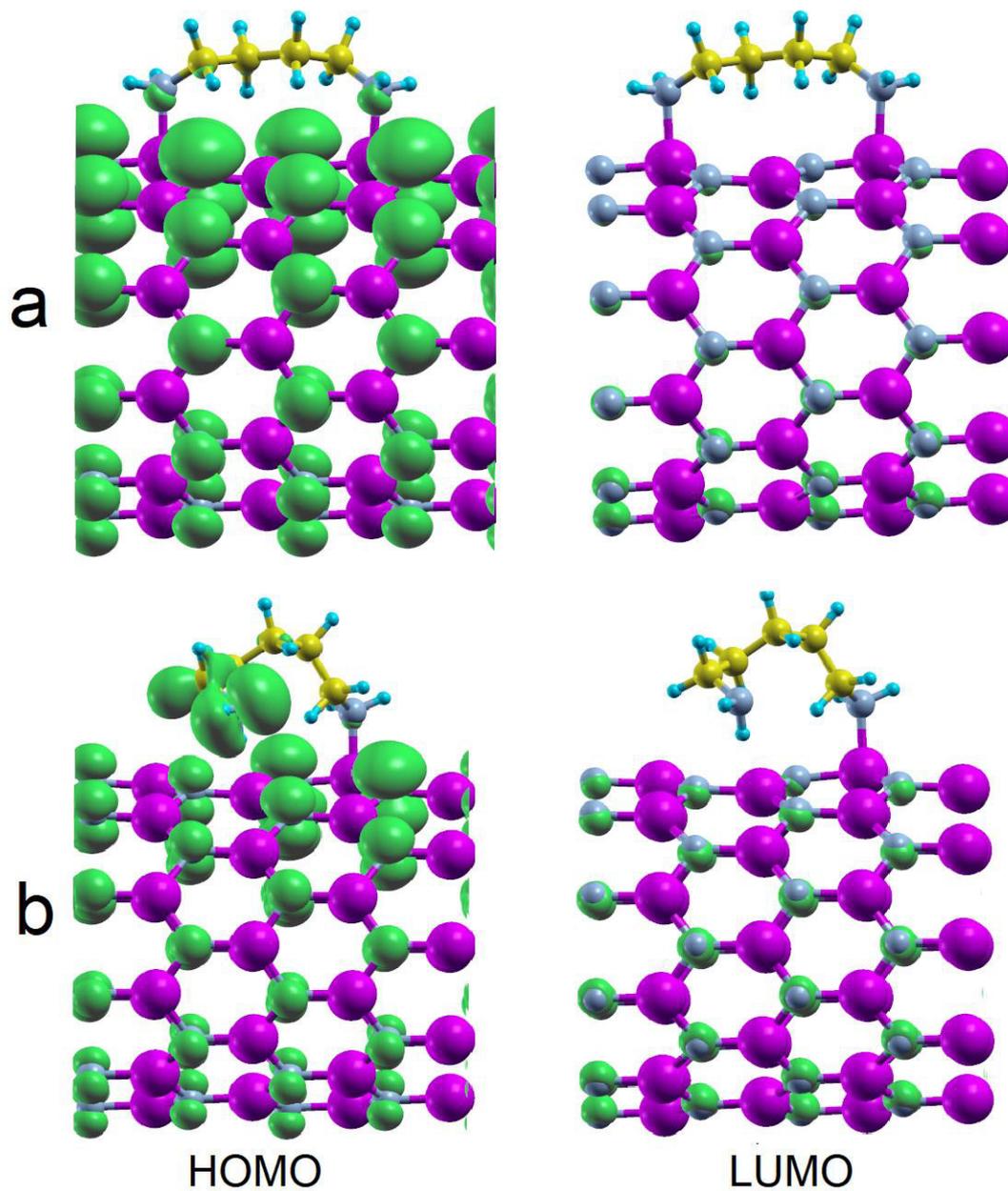
Figura 22 - Estrutura de bandas para o GaN puro (a), com a putrescina (b) e com a cadaverina (c). A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.



Para analisar a densidade de carga local, observa-se na figura 23, a região de energia que se interessa, de acordo com a PDOS da figura 21 (a) e 21 (b). Para a figura 23 (a) que representa o GaN com a Putrescina, temos o HOMO na região entre -5,49 eV e -5,15 eV e para o LUMO, entre -2,97 eV e -2,77 eV. Já para a figura 23 (b) que representa o GaN com a Cadaverina, temos o HOMO na região de energia entre -5,50 eV e -5,36 eV e para o LUMO, entre -3,18 eV e -2,97 eV.

Pode-se observar na região do HOMO e LUMO as contribuições dos átomos de hidrogênio das moléculas de Putrescina e Cadaverina e também do nanotubo que está de acordo com os resultados vistos na PDOS. Em ambos os casos o GaN se comporta como ácidos Lewis, pois atua como receptor de elétrons.

Figura 23 - Em verde isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de GaN interagindo com putrescina (a) e cadaverina (b).



6. CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos nanotubos de carbono, nitreto de boro e nitreto de gálio interagindo com moléculas de putrescina e cadaverina.

Para o nanotubo de carbono e nitreto boro, nota-se que suas propriedades são afetadas por adsorção física, também conhecida como fisiossorção, processo reversível por ter uma interação bem fraca entres os átomos. No nanotubo de carbono, percebe-se que o gap de energia e o nível de Fermi não foram afetados de modo significativo, de modo que, pode-se dizer que não houve interação entre o nanotubo de carbono com as moléculas, como visto na densidade de carga local. Embora as propriedades do BN sejam afetadas por fisiossorção, nota-se que em relação BN puro o gap que era 3,92 eV diminuiu para 3,87 eV na interação com a putrescina e a energia de adsorção foi de -0,63 eV, na interação com a cadaverina diminuiu para 3,65 eV e a energia de adsorção foi de -0,41 eV, neste caso a putrescina e cadaverina foram doadoras de elétrons, portanto o BN atua como ácido de Lewis. As propriedades eletrônicas do GaN são afetadas devido a adsorção química que de acordo com KURT acontece quando a energia é maior em módulo que 1,0 eV.

Já o GaN puro tinha gap de 2,32 eV e passou para 2,25 eV após a interação com a putrescina, a energia de adsorção foi -2,49 e para o GaN com a cadaverina o gap passou a ser 2,28 eV a energia foi de -1,69 eV. Essas propriedades foram afetadas de modo que o gap de energia do sistema diminuiu após a otimização com as moléculas, além disso o nível de Fermi também foi deslocado para a banda de condução tanto para o GaN com putrescina como para o GaN com cadaverina, sendo então a putrescina e a cadaverina doadoras de elétrons, neste caso o GaN atua como ácidos de Lewis.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que os nanotubos de nitreto de boro e nitreto de gálio são dois materiais capazes de remover putrescina e cadaverina de ambientes que possam estar em risco por altas concentrações dessas amins.

Novas possibilidades são abertas para aplicações destes materiais em nanodispositivos eletrônicos no futuro.

REFERÊNCIAS

1. BANDARRA, E. P.; SEQUEIRA, J. L. Tanatologia: fenômenos cadavéricos transformacionais. I Thanatology: transformatives cadaveric phenomenons. **Continuons Education Journal**, v. 2, p.72 - 076,1999.
2. HARA, RAQUEL VAZ. **Avaliação dos efeitos citogenotóxicos da diamina cadaverina, presente no necrochorume, por meio de ensaios com sistemas testes in vitro e in vivo.** 135 f. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual Paulista, 2016.
3. PACHECO, Alberto. **Meio ambiente e Cemitérios.** 1. ed. São Paulo: Senac, 2017.
4. NECKEL, A.; COSTA, C; MARIO, D. N.; SABADIN, C. E. S.; BODAH, E. T. Environmental damage and public health threat caused by cemeteries: a proposal of ideal cemeteries for the growing urban sprawl. **Rev. Bras. Gest. Urbana**, v.9, 2017.
5. AMORIM, Q. S. D.; CRUZ, C. F. Avaliação da contaminação de lençóis freáticos por necrochorume. **Científico**, v. 14, 2014.
6. OLIVEIRA, B.; QUINTEIRO, P.; CAETANO, C.; NADAIS, H.; ARROJA, L.; DA SILVA, E. F.; MATIAS, W. S. Burial grounds' impact on groundwater and public health: an overview. **Water and Environ Journal**, v.27, p. 99-106, 2013.
7. LOZANO, J. G.; DALLA COSTA, C. A. M.; LABADESSA, A. S. As consequências sanitárias ocorridas pela contaminação do lençol freático por necrochorume: um estudo de caso no cemitério São Sebastião em Ariquemes-RO. **Revista Fiar: Revista do Núcleo de Pesquisa e Extensão**, v. 1 n. 1, p. 17-39, 2012.
8. FARIDUDDIN, Q.; VARSHNEY, P.; YUSUF, M.; AHMAD, A. Polyamines: potent modulators of plant responses to stress. **Journal of Plant Interactions**, v.8, p.1-16, 2013.
9. DEL RIO, B.; REDRUELLO, B.; LINARES, D.M.; LADERO, V.; MADIEDO,P.R.; FERNANDEZ, M.; MARTIN, M.C.; ALVAREZ, M.A.The biogenic amines putrescine and cadaverine show in vitro cytotoxicity at concentrations that can be found in foods. **Sci Rep**, v. 9, 2019.
10. ERIM, F.B. Recent analytical approaches to the analysis of biogenic amines in food samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 52, p. 239-247, 2013.
11. HUSSAIN, S. S.; ALI, M.; AHMAD, M.; SIDDIQUE, K. H. M. Polyamines: natural and engineered abiotic and biotic stress tolerance in plants. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 300-311, 2011.
12. FUSI, E.; BALDI, A.; CHELI, F.; REBUCCI, R.; AYUSO, E.; SEJRSEN, K.; PURUP, S. Effects of putrescine, cadaverine, spermine, spermidine and β -phenylethylamine on cultured bovine mammary epithelial cells. **Ital.J.Anim. Sci**, v. 7, p. 131-140, 2008.
13. NEBELIN, E.; PILLAI, S.; LUND, E.; THOMSEN, J. On the formation of Nnitrosopyrrolidine from potential precursors and nitrite. **IARC Sci Publ**, v. 31, p. 183-193, 1980.

14. PEREIRA, F.; HARA, R.; GONÇALVES, L.; FRANCO, L.; CURTOLO, R.; ALVES, G.; SEVERI-AGUIAR, G.; MARIN-MORALES, M. Genotoxic effects of diamine putrescine assessed by comet assay in Wistar rats. **Toxicology Letters**, 2014.
15. PRETTI, M.A.; GARRETT, R. Cadaverina (C₅H₁₄N₂) e Putrescina (C₄ H₁₂N₂). São Paulo: SBQ. Disponível em: <http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=yIEibWJ_JADHSv2psd5MNZ03bSvbp5qEk9j8z3bwJ6w0glCRz2hI2pD8Cgv8r437AQeCUt5-OF_1-UqvXNaIOg>. Acesso em: 20 mar. 2020.
16. KIM, T. Y.; PARK, S. S.; CHO, S. Y. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.18, p.1458-1464, 2012.
17. RIBEIRO, C. C.; VARELA JR, J. J. G.; GUERINI, S. Electronic properties of FeCl₃ and CrO₃ interacting with GaN nanotubes from density functional calculations. **J. Mol. Model**, v. 24, p. 192, 2018.
18. The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. Disponível em: <<https://brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1>>. Acessado em: 20 mar. 2020.
19. GŁADYSZ-PLASKA, A.; MAJDAN, M.; PIKUS, S.; STERNIK, D. Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 140-150, 2012.
20. GUPTA, A.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous Adsorption of Cr(VI) and Phenol from Binary Mixture Using Iron Incorporated Rice Husk: Insight to Multicomponent Equilibrium Isotherm. **International Journal of Chemical Engineering**, 2016.
21. LI, X. M.; TIAN, W. Q.; DONG, Q.; HUANG, X. R.; SUN, C. C.; JIANG, L. Substitutional doping of BN nanotube by transition metal: A density functional theory simulation. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 964, p. 199-206, 2011.
22. SOLTANI, A.; AHMADIAN, N.; AMIRAZAMI, A.; MASOODI, A.; LEMESKI, E. T.; MORADI A. V. Theoretical investigation of OCN⁻ adsorption onto boron nitride nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 262 – 267, 2012.
23. LEE, B. H. H. Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride: A firstprinciples calculation. **Physical Review B**, v. 86, p. 245406, 2012.
24. ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 9 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 488 p, 2012.
25. SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Physical properties of carbon nanotubes. **London: Imperial College Press**, 2005.
26. CHERMAHINI, A. T. A. N.; FARROKHPOUR, H. Theoretical studies of urea adsorption on single wall boron-nitride nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 320, 2014.

27. FILHO, A.G.S.; FAGAN, S. B. funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.
28. AQEL, A.; EL-NOUR, K.M.M.A.; AMMAR, R.A.A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry. Riyadh**, v.5, p.1-23, 2012.
29. ROSA, E.; KREMER, I.S.; MALDANER, S.; QUADROS, G. R.; FABRIS, L.; CARDOSO, L.T.; BOITA, J. A Perspective on the Properties and Mechanical Applications of Nanostructures. **Ciência e Natura**. V. 42, 2019.
30. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
31. TIWARI, A. Carbon nanotube. Disponível em: <<https://www.slideshare.net/ANURAGTIWARI46/carbon-nanotube-57286216>>. Acesso em: 21 mar. 2020.
32. KHAN, W.; SHARMA, R.; SAINI, P. Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. Carbon Nanotubes - **Current Progress of Their Polymer Composites**. 2016. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-current-progress-of-their-polymer-composites/carbon-nanotube-based-polymer-composites-synthesis-properties-and-applications#B1>> Acesso em: 21 mar. 2020.
33. HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. new one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1579-1581, 1992.
34. SITE ESACADEMIC.COM. Carbono. 2010. Disponível em: <https://esacademic.com/dic.nsf/eswiki/222293#cite_note-2> Acesso em: 21 mar. 2020.
35. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. Carbon Nanotubes: synthesis and structure and properties and applications. **Berlin Springer-Verlag**, 2001.
36. NETO, A. H. C. The carbon new age. **Materials Today**, v.10, p. 1-6, 2010.
37. BONARD, J. M.; KIND, H.; STOCKLI, T.; NILSSON, L. A. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. **Solid-State Electronics**, v.45, p. 893-914, 2001.
38. MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; MICHAEL, B.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, 2012.
39. PAN, H.; LI, J.; FENG, Y. Carbon Nanotubes for Supercapacitor. **Nanoscale Research Letters**. v. 5, p. 654-668, 2010.
40. PUROHIT, R.; PUROHIT, K.; RANA, S.; RANA, R.S.; PATEL, V. Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. **Procedia Materials Science**, v.6, p. 716-728, 2014.
41. HE, H.; PHAM-HUY, L.A; DRAMOU, P.; XIAO, D.; ZUO, P.; PHAM-HUY, C. Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine. **BioMed Research International**, n.578290, 2013.

42. TANG, R.; SHI, Y.; HOU, Z.; WEI, L. Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors. **Sensors**, v. 17, 2017.
43. DENG, J.-H.; LIU, R.-N.; ZHANG, Y.; ZHU, W.-X.; HAN, A.-L.; CHENG, G.-A. Highly improved field emission from vertical graphene-carbon nanotube composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.723, p.75-83, 2017.
44. SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis a-General**, v. 253, p. 337-358, 2003.
45. RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**, v. 49, p. 5081-5084, 1994.
46. BLASE, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. **Europhysics Letters**, v. 28, p. 335-340, 1994.
47. HUANG, J.; ZHU, T. Y. Advanced in Synthesis and Characterization of Boron nitride. **Defect and Diffusion Forum**, v. 186-187, p. 1-32, 2000.
48. CASSABOIS, G.; VALVIN, P.; GIL, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. **Nature Photonics**, v.10, p.262-266, 2016.
49. BOINOVICH, L. B.; EMELYANENKO, A.M.; PASHININ, A.S.; LEE, C.H.; DRELICH, J.; YAP, Y.K. Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings. **Langmuir**, v. 28, p. 1206-1216, 2012.
50. GUINEY, L. M.; MANSUKHANI, N. D.; JAKUS, A. E.; WALLACE, S. G.; SHAH, R. N.; HERSAM, M. C. Three-Dimensional Printing of Cytocompatible, Thermally Conductive Hexagonal Boron Nitride Nanocomposites. **Nano Letters**, v. 18, p. 3488-3493, 2018.
51. CHUNG, S.-L.; HSU, Y.-H. Combustion Synthesis of Boron Nitride Via Magnesium Reduction Using Additives. **Ceramics International**, 41, p. 1457-1465, 2015.
52. JIANG, X.; WENG, Q.; WANG, X.-B.; LI, X.; ZHANG, J.; GOLBERG, D.; BANDO, Y. Recent Progress on Fabrication and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, p. 589-598, 2015.
53. VATANPARAST, M.; SHARIATINIA, Z. Hexagonal Boron Nitride Nanosheet as Novel Drug Delivery System for Anticancer Drugs: Insights from Dft Calculations and Molecular Dynamics Simulations. **J. Mol. Graphics Modell**, v. 89, p. 50-59, 2019.
54. MAITI, K.; THANH, T.D.; SHARMA, K.; HUI, D.; KIM, N.H.; LEE, J.H. Highly Efficient Adsorbent Based on Novel Cotton Flower- Like Porous Boron Nitride for Organic Pollutant Removal. **Composites Part B**, v.123, p. 45-54, 2017.
55. BUDI, A.; WALSH, T. R. A Bespoke Force-field to Describe Biomolecule Adsorption at the Aqueous Boron Nitride Interface. **Langmuir**, v. 35 , p. 16234-16243, 2019.

56. DENG, Z.-Y.; ZHANG, J.-M.; XU, K.-W. Adsorption of SO₂ molecule on doped (8, 0) boron nitride nanotube: A first-principles study. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v.76, p.47–51, 2016.
57. GOLDBEERGER, J.; HE, R; ZHANG, Y.; LEE, S.; YAN, H.; CHOI, H.-J.; YANG, P. Single-crystal gallium nitride nanotubes, **Nature**, v. 422, p. 599-602, 2003.
58. SILVA, C. C. R. **Nanotubos de nitreto de gálio interagindo com as moléculas FeCl₃ e CrO₃: um estudo ab initio**. 38 f. monografia (graduação em química) - Universidade Federal do Maranhão, 2017.
59. VALEDBAGI, S.; MOHAMMAD ELAHI, S.; ABOLHASSANI, M. R.; FATHALIAN, A.; ESFANDIAR, A. Effects of vacancies on electronic and optical properties of GaN nanosheet: A density functional study. **Optical Materials**, v.47, p.44-50, 2015.
60. SRIVASTAVA, A.; KHAN, M. I.; TYAGI, N.; SWAROOP KHARE, P. Doping Induced Structural Stability and Electronic Properties of GaN Nanotubes. **The Scientific World Journal**, v.2014, p. 1-8, 2014.
61. CAI, X.; DENG, S.; LI, L.; HAO, L. A first-principles theoretical study of the electronic and optical properties of twisted bilayer GaN structures. **Journal of Computational Electronics**, v. 19, p. 910-916, 2020.
62. DUARTE, R. R.; FERREIRA, G. F.; DALLA COSTA, M. A.; ALONSO, J. M. Performance comparison of Si and GaN transistors in a family of synchronous buck converters for LED lighting applications. **IEEE Industry Applications Society Annual Meeting**, p.1-7, 2016.
63. LIU, L.; ZOU, Y.; ZHU, H. Structure and electronic properties of GaN tubelike clusters and single-walled GaN nanotubes. **International Journal of Modern Physics B**, v. 29, 2015.
64. PINHAL, G. B.; MARANA, N. L.; FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R. Structural, electronic and mechanical properties of single-walled AlN and GaN nanotubes via DFT/B3LYP. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.138, 2019.
65. KHAN, M. S.; SRIVASTAVA, A. NH₃ and NO₂ adsorption analysis of GaN nanotube: A first principle investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p.243–250, 2016.
66. SCHRODINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen der Physik**, v. 79, p. 361–376, 1926.
67. BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, 1927.
68. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 136, 1964.
69. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, 1965.
70. MARTIN, R. Electronic Structure: basic theory and practical methods. Cambridge, United Kingdom, 2004.

71. SOUSA, N. S. **Estudo da reação de redução de oxigênio catalisada por complexos tetraazamacrociclos com diferentes centros metálicos: uma abordagem teórica.** 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, 2013.
72. CEPERLEY D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566, 1980.
73. WILLIAMSON, A. J.; GROSSMAN, J. C.; HOOD, R. Q.; PUZDER, A.; GALLI, G. **Phys. Rev. Lett.**, v 89, p. 196803, 2002.
74. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
75. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098, 1988.
76. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785, 1988.
77. VIANNA J.D.M.; FAZZIO, A. C. S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos.** São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
78. ASHCROFT, N. W. The Fermi surface of aluminium. **Philosophical Magazine**, v. 8, p. 2055, 1963.
79. HEINE, V.; ABARENKOV, I. V. The model potential for positive ions. **Philosophical Magazine**, v. 9, p. 529, 1965.
80. BACHELET G.B.; HAMANN, D. S. M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, p. 4199, 1982.
81. TROULLIER N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993, 1991.
82. ZUNGER A.; COHEN, M. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, v. 18, p. 5449-5472, 1978.
83. ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; GARCÍA, A.; SOLER, J. M. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 215, p. 809-817, 1999.
84. HUZINAGA, S. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, **Elsevier**, 1984.
85. SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.

86. MONKHORST, H. J., PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976.
87. SARDAR, K.; DEEPAK, F. L.; GOVINDARAJ, A.; SEIKH, M. M.; RAO, C. N. R. InN Nanocrystals, Nanowires, and Nanotubes. **Small**, v. 1, p. 91-94, 2005.
88. KURT W.; KOLASINSKI, J. **Surface Science** - Foundations of Catalysis and Nanoscience, Wiley & Sons, 2 ed. p. 463, 2008.
89. SILVA, L. B. **Campos eletrônicos transversais sobre Nanotubos de Carbono**: um estudo de primeiros princípios. 119 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, 2008.
90. BEVILACQUA, A. C. **Estudo teórico de defeitos em nanotubos de bn**. 80 f. Dissertação(Mestrado em Física)- Universidade Federal de Santa Maria, 2014.