

## IMPACTO DA GEOMETRIA DO GRAFENO EM UMA SUPERFÍCIE ONDULADA EM CONTATO COM A ÁGUA: UM ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR.

RAFAEL GUSTAVO ROSSATTO<sup>1</sup>; DOUGLAS DUARTE DE VARGAS<sup>2</sup>; RENE QUISPE RODRÍGUEZ<sup>3</sup>; JOSÉ RAFAEL BORDIN<sup>4</sup>; MATEUS HENRIQUE KOHLER<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – rafarossatto25@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo – duartedevargas@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Santa Maria – rene.rodriguez@ufsm.br

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br

<sup>5</sup>Universidade Federal de Santa Maria – mateus.kohler@ufsm.br

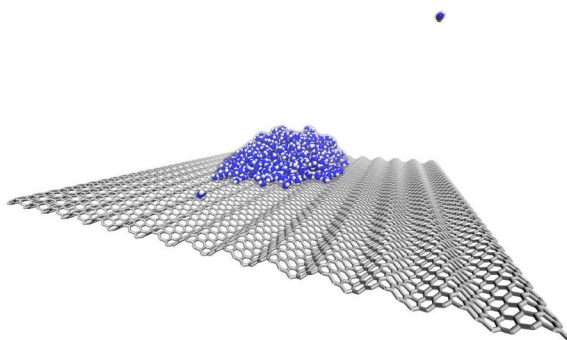
### 1. INTRODUÇÃO

A interação entre a água e superfícies sólidas é um fenômeno intrigante que desempenha um papel crucial em diversas aplicações, como na dessalinização, geração e armazenamento de energia, superfícies autolimpantes (PASCAL; GODDARD; JUNG, 2011) e condução de calor (BHUIYAN et al., 2015). Para compreender melhor esses sistemas, é necessário considerar diversos fatores, especialmente a estrutura química da superfície sólida.

Um parâmetro que caracteriza essa interação é o chamado ângulo de contato ( $\theta_c$ ), esse ângulo define o conceito de molhabilidade, que vai dizer o quanto o líquido tende a se aproximar ou se afastar da superfície. O primeiro a estudar esse tema foi Young (THOMAS, 1805), que descobriu uma relação para o ângulo de contato dependente das tensões superficiais: sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido. Após esse estudo inicial, que considerava uma superfície lisa, surgiram trabalhos que incorporaram superfícies com irregularidades, como os estudos de Wenzel (WENZEL, 1936) e Cassie e Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944).

Um material amplamente utilizado no estudo da interface sólido-líquido é o grafeno, composto por uma única camada de grafite. Nas simulações computacionais, o grafeno é geralmente modelado como uma superfície completamente plana, feito essa aproximação para diminuir os custos computacionais. No entanto, quando sintetizado, o grafeno pode apresentar corrugações. Por isso, este trabalho tem como objetivo investigar o impacto dessas corrugações na molhabilidade, além de explorar como é possível direcionar o centro de massa da gota em função da ondulação da folha de grafeno. Onde essas corrugações serão feitas por um padrão ondulatório, como pode ser visto na fig 1.

Fig 1: Representação da superfície de interesse. Fonte: Autor.



## 2. METODOLOGIA

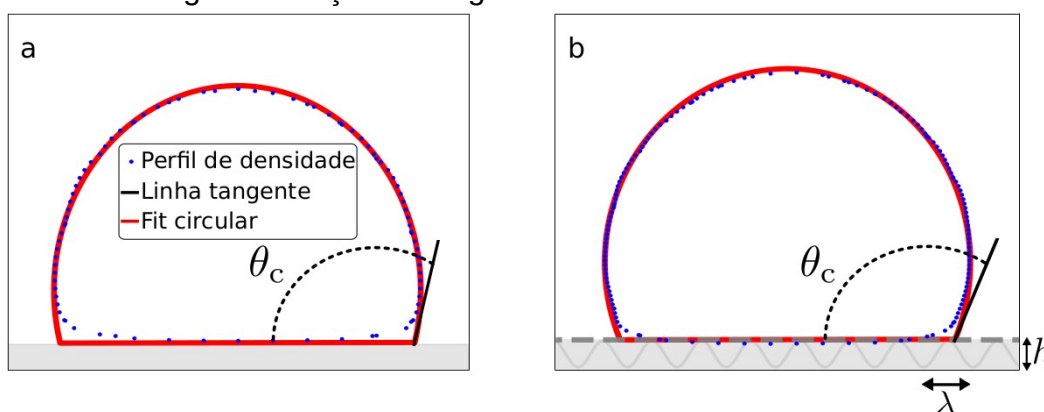
Neste trabalho, foi utilizada a metodologia da Dinâmica Molecular (DM), que se baseia na segunda lei de Newton para a evolução do sistema. Essa abordagem requer o uso de um potencial para descrever a interação entre as partículas, sendo que diversos potenciais podem ser utilizados, para este trabalho, foi utilizado o potencial de Lennard-Jones (JONES, 1924) para modelar a interação entre as moléculas, assim como o potencial de Coulomb para as interações eletrostáticas.

As simulações de DM têm como objetivo fornecer acesso, em nível microscópico, a propriedades macroscópicas. No entanto, devido às limitações computacionais, não se está próximo do limite termodinâmico, uma vez que geralmente são simulados, no máximo, milhares de átomos. Por conta disso, é necessário utilizar um método que permita simular um sistema artificialmente infinito, o que se obtém com o uso das condições periódicas de contorno (CPC). Nessas condições, a caixa de simulação é repetida infinitamente, o que possibilita atingir um limite termodinâmico artificial (LINDAHL; HESS; SPOEL, 2001). Essa abordagem é útil para mitigar os efeitos de borda.

Como mencionado anteriormente, é necessário um algoritmo de integração para fazer a evolução temporal. O método escolhido foi o algoritmo velocity Verlet (SWOPE et al., 1982), que é uma evolução do método Verlet (VERLET, 1968). O algoritmo de velocity Verlet se diferencia porque considera metade do tempo futuro para calcular as novas velocidades e como consequência as grandezas necessárias para a evolução temporal, dessa forma a integração terá os erros minimizados.

Uma das quantidades estudadas foi o ângulo de contato, que indica se a superfície é hidrofóbica ou hidrofílica. Para essa análise, foi adotada a metodologia descrita no artigo (SHI; DHIR, 2009), na qual o ângulo de contato é medido por meio de um ajuste (fit), onde esse fit pode ser de circular, elíptico, entre outros. Entretanto para ser feito esse fit é necessário um ponto de partida, que é a utilização de um perfil de densidade da superfície da gota simulada (XIE et al., 2022), depois que o fit é feito, é possível calcular a derivada no ponto em a gota deixa de estar em contato com a superfície e assim se calculando o  $\theta_c$ , como mostrado na Fig 2.

Fig 2: Definição do ângulo de contato. Fonte: Autor.



As grandezas analisadas foram o ângulo de contato e a variação do centro de massa da gota em função do tempo. A superfície apresenta dois tipos de

interação, conforme referenciado no trabalho de Hummer et al. (HUMMER; RASAIH; NOWORYTA, 2001), denominadas como interações atrativas e repulsivas. Com isso, foi possível avaliar o que mais impacta nas grandezas de interesse: se é a geometria da superfície ou sua composição química.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados mostram como ocorre a interação entre uma quantidade de água em contato com uma superfície de grafeno com um padrão ondulatório, variando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e a amplitude pico-vale ( $h$ ) para dois tipos de interação.

O primeiro resultado é a análise do ângulo de contato em função da geometria da superfície. No primeiro caso, fixou-se o valor de  $\lambda$  e variou-se  $h$ , observando-se um aumento do ângulo de contato conforme o valor de  $h$  aumentava, exceto para o caso em que  $\lambda = 1,0$  nm e  $h = 0,5$  nm, onde ocorreu uma diminuição do ângulo de contato. Esse resultado foi consistente para ambas as naturezas de interação, mostrando que a geometria da superfície tem maior relevância do que a natureza da interação no que diz respeito à molhabilidade, para os parâmetros que foram variados.

No segundo caso, com  $h$  fixo e  $\lambda$  variado, observou-se que o valor do ângulo de contato atinge seu máximo quando  $\lambda = h$ , enquanto na configuração subsequentes ocorre um decréscimo no ângulo de contato. Isso pode ser explicado pelo fato de que, nessa situação, há mais espaço para a gota se espalhar, levando a uma configuração na qual um ângulo de contato menor é mais favorável ao sistema.

Analisando o deslocamento do centro de massa da gota em função do tempo, focou-se no eixo  $y$ , pois o deslocamento ao longo do eixo  $x$  foi menor em comparação ao eixo  $y$ . O deslocamento máximo depende dos parâmetros variáveis. Quando  $\lambda$  é fixo e  $h$  é variado, o deslocamento segue quase um comportamento linear com o aumento de  $h$ , exceto quando  $\lambda = 0,5$  nm, onde o deslocamento para  $\lambda = h$  é maior do que para  $h = 1,5$  nm. Já no caso em que  $h$  é fixo e  $\lambda$  é variado, observa-se uma diminuição do deslocamento quando  $h = 1,0$  nm, exceto para  $h = 1,5$  nm, onde o comportamento linear persiste.

Esses deslocamentos foram observados para o caso em que a superfície tem natureza repulsiva, visto que, para superfícies com natureza atrativa, o deslocamento da gota é mais restrito conforme aumentam os valores das corrugações. Vale destacar que os maiores deslocamentos ocorreram nos casos com os maiores valores de  $h$  e  $\lambda$ .

### **4. CONCLUSÕES**

Neste trabalho, foi analisado como a geometria da superfície de grafeno impacta duas grandezas de interesse: o ângulo de contato, que mede a molhabilidade do sistema, e o deslocamento do centro de massa da gota em função do tempo. Também foi avaliado o impacto da natureza da interação entre a água e a superfície. Observou-se que a geometria exerce um impacto maior do que o tipo de interação, permitindo a transição entre regimes hidrofóbicos e hidrofílicos, ou vice-versa, ao se ajustar os parâmetros geométricos.

Quanto ao deslocamento do centro de massa, foi possível notar que, no caso de interações atrativas, a mobilidade do centro de massa é reduzida, o que já era esperado devido à natureza da interação entre a água e a superfície. Por

outro lado, no caso de interações repulsivas, o deslocamento é maior quando os valores de  $\lambda$  e  $h$  são mais elevados, pois, nesses casos, cria-se um "caminho" para que a gota se mova. Isso pode ser uma opção viável para sistemas que necessitam de maior deslocamento em uma direção específica.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. Trans. Faraday Soc., v. 40, p. 546–551, 1944.

HUMMER, G.; RASAIHA, J.; NOWORYTA, J. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. Nature, v. 414, p. 188–90, 12 2001.

JONES, J. On the determination of molecular fields. iii. from crystal measurements and kinetic theory data. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, The Royal Society London, v. 106, n. 740, p. 709–718, 1924.

LINDAHL, E.; HESS, B.; SPOEL, D. V. D. Gromacs 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. Molecular modeling annual, Springer, v. 7, p. 306–317, 2001.

PASCAL, T. A.; GODDARD, W. A.; JUNG, Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. Proceedings of the National Academy of Sciences, National Acad Sciences, v. 108, n. 29, p. 11794–11798, 2011.

SHI, B.; DHIR, V. K. Molecular dynamics simulation of the contact angle of liquids on solid surfaces. The Journal of chemical physics, AIP Publishing, v. 130, n. 3, 2009.

THOMAS, Y. An essay on the cohesion of fluids. Philos. Trans. R. Soc. London, v. 95, p. 65–87, 1805.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. Industrial & engineering chemistry, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

XIE, C. et al. Velocity-dependent contact angle and energy dissipations of dynamic wetting nanodroplets on nanopillared surfaces. Langmuir, ACS Publications, v. 38, n. 32, p. 9822–9832, 2022.