

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

RAFAEL GUSTAVO ROSSATTO¹;DOUGLAS DUARTE DE VARGAS²;RENE QUISPE RODRÍGUEZ³; JOSÉ RAFAEL BORDIN⁴; MATEUS HENRIQUE KOHLER⁵

¹*Universidade Federal de Pelotas – rafarossatto25@gmail.com*

²*Universidade de São Paulo – duartedevargas@gmail.com*

³*Universidade Federal de Santa Maria – rene.rodriguez@ufsm.br*

⁴*Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br*

⁵*Universidade Federal de Santa Maria – mateus.kohler@ufsm.br*

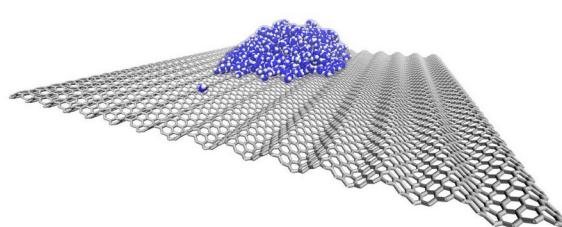
1. INTRODUÇÃO

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 (θ_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 essa 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

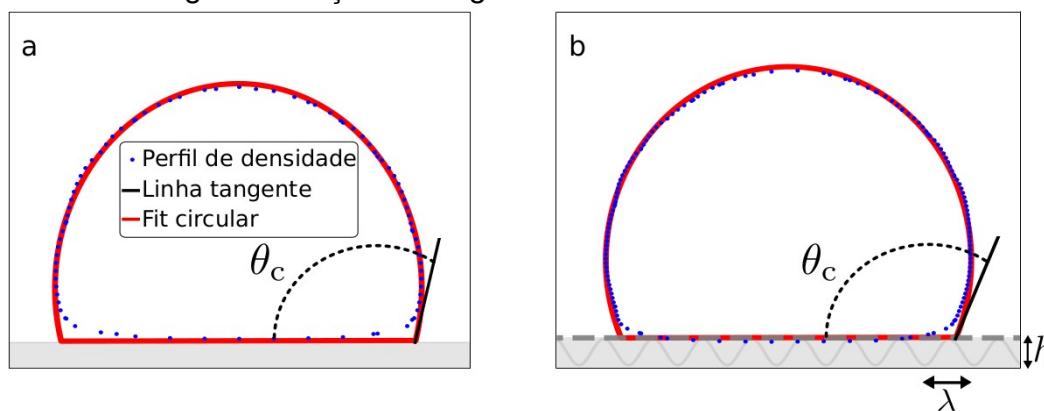
Neste trabalho, foi utilizada a metodologia da Dinâmica Molecular (DM), que se baseia na segunda lei de Newton para a evolução do sistema. Essa abordagem requer o uso de um potencial para descrever a interação entre as partículas, sendo que diversos potenciais podem ser utilizados, para este trabalho, 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 considerar 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 θ_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; RASAIAH; 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 (λ) 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 λ 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 λ 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.

Analizando 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 λ 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 λ 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 λ .

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 λ 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.; RASAIAH, 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.