

# O que é molhabilidade e para que serve?

Carolina Brito

*[professor.ufrgs.br/carolinabrito/](http://professor.ufrgs.br/carolinabrito/)*



# Molhabilidade - definições em uma frase

- É a capacidade de um líquido se manter em contato com a superfície
- É a habilidade de um líquido formar interfaces com superfícies sólidas

Quando uma gota é depositada numa superfície...



←  
**Hidrofílico**

**Hidrofóbico** →

# Quando uma gota é depositada numa superfície...



←  
**Hidrofílico**

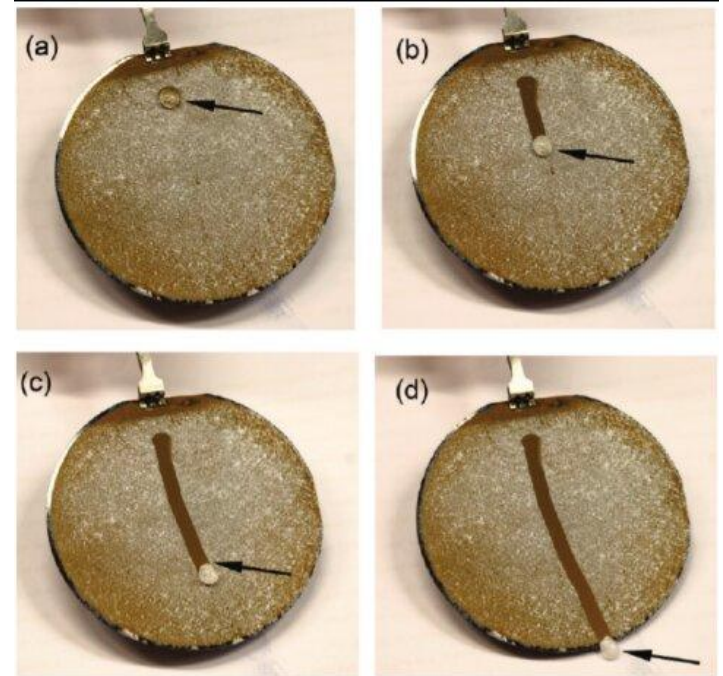


**Hidrofóbico** →

# Aplicações I: superfícies auto-limpantes



Flor de Lótus



Kim et al, *Langmuir* (2009)

# Aplicações I: superfícies auto-limpantes



Flor de Lótus



Vidro normal

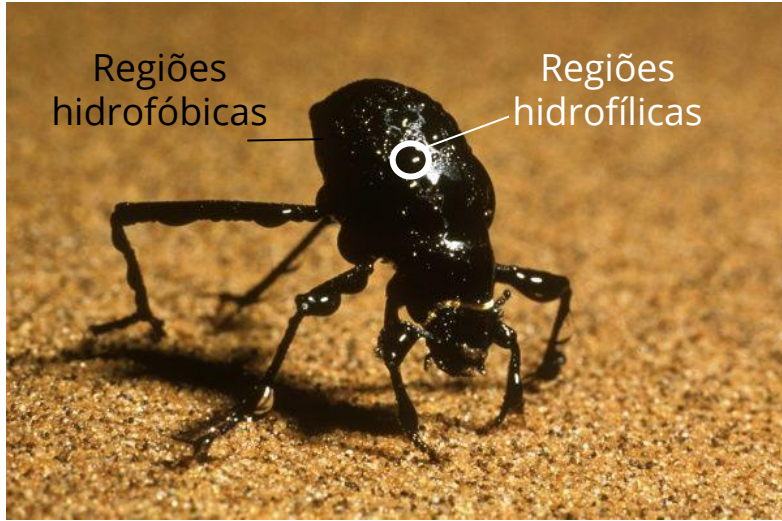
Vidro auto-limpante

# Aplicações II: captura de água da atmosfera



Besouro-da-Namíbia

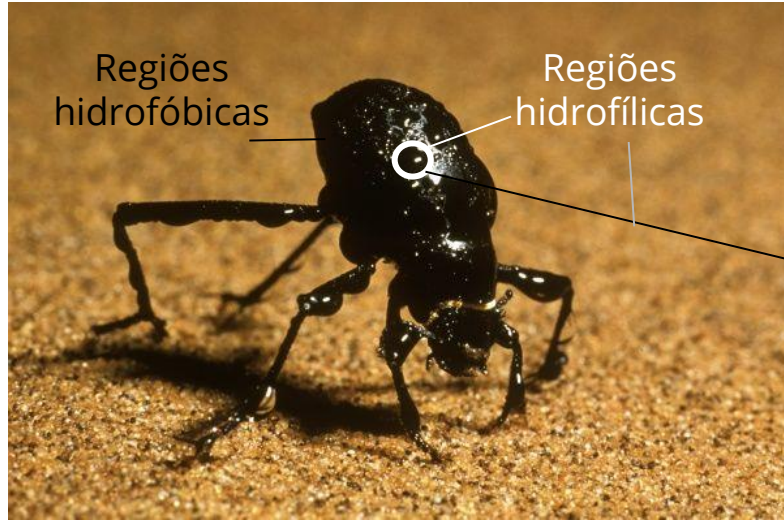
# Aplicações II: captura de água da atmosfera



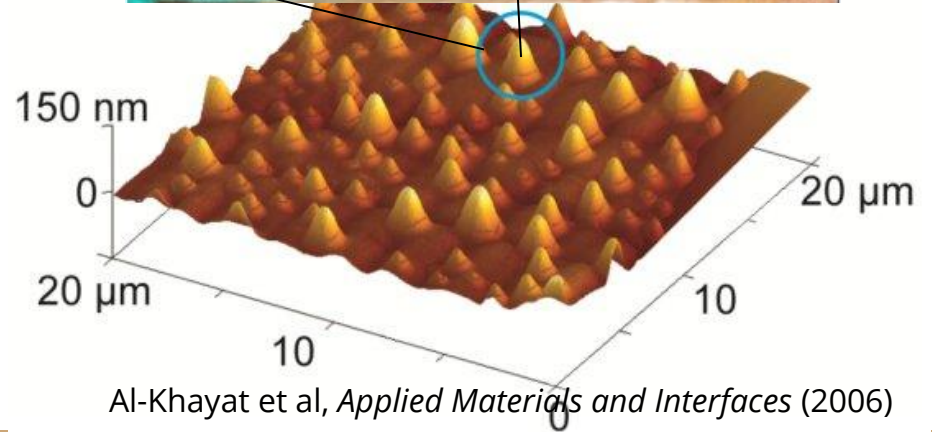
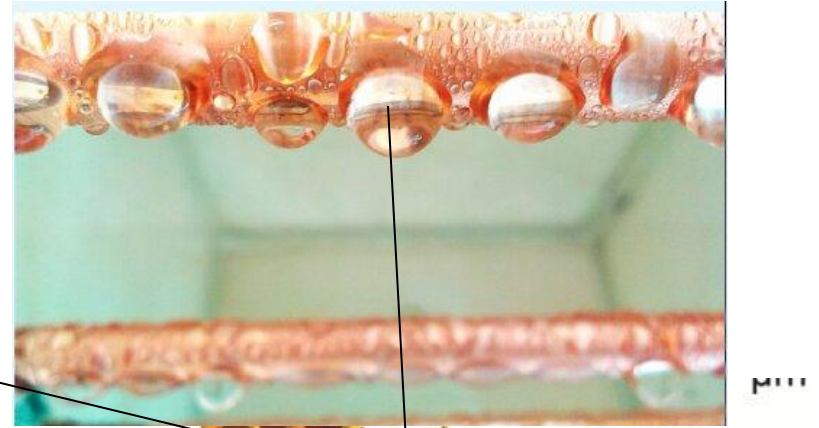
Besouro-da-Namíbia



# Aplicações II: captura de água da atmosfera

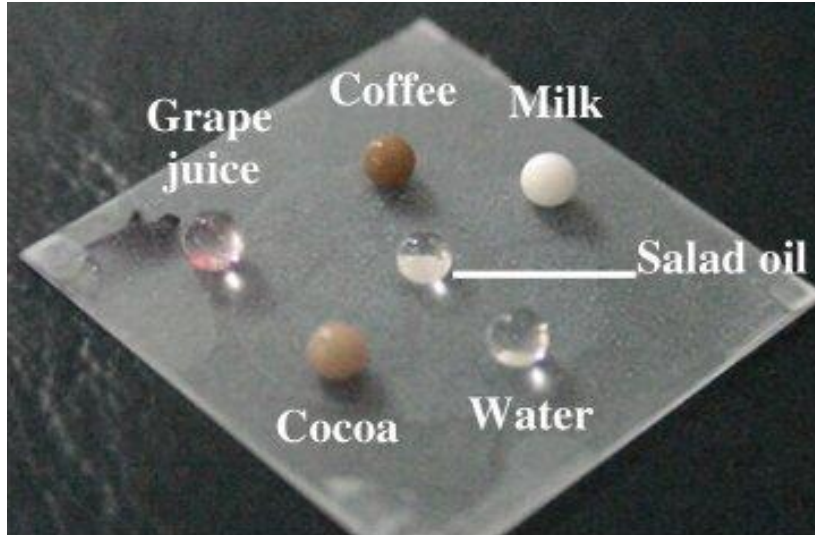


Besouro-da-Namíbia



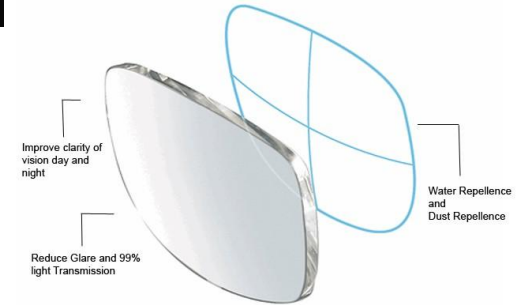
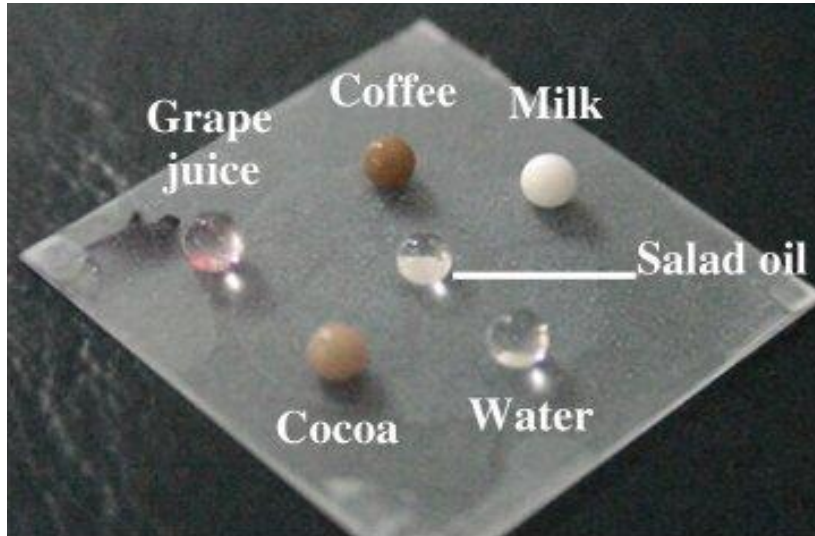
Al-Khayat et al, *Applied Materials and Interfaces* (2006)

# Aplicações III: superfícies omnifóbicas (óleo, água, ...)



Hsieh et al, *Surface Coating and Technology* (2009)

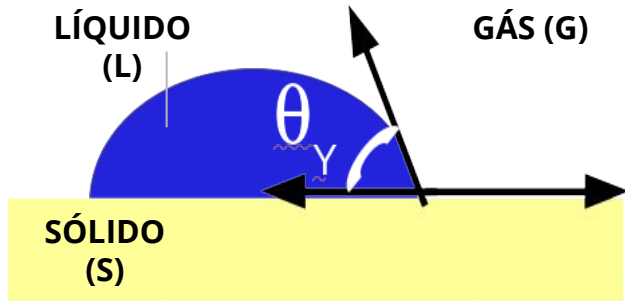
# Aplicações III: superfícies omnifóbicas (óleo, água, ...)



Hsieh et al, *Surface Coating and Technology* (2009)

**Como entender estes comportamentos ?**

# I - A química da superfície é determinante



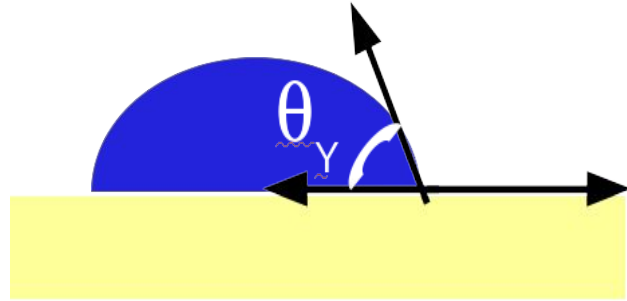
- Sólido ideal: homogêneo, liso e plano
- Relação de Young

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

- $\sigma$  : tensão superficial → custo energético para criar a interface entre duas fases

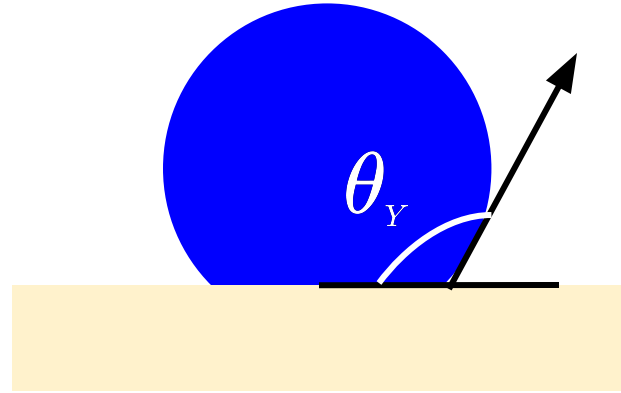
→ O ângulo de contato é, portanto, *univocamente* definido pela natureza química das diferentes fases.

# I - A química da superfície é determinante



$$\theta_Y < 90^0$$

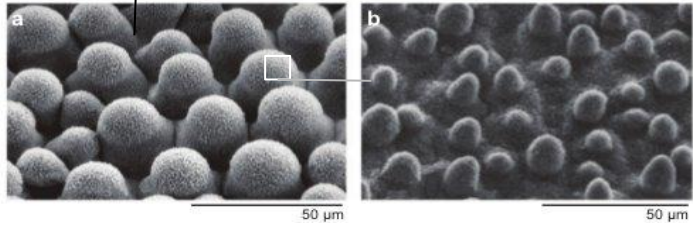
Hidrofílico  
"molhado"



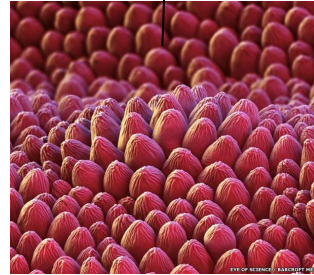
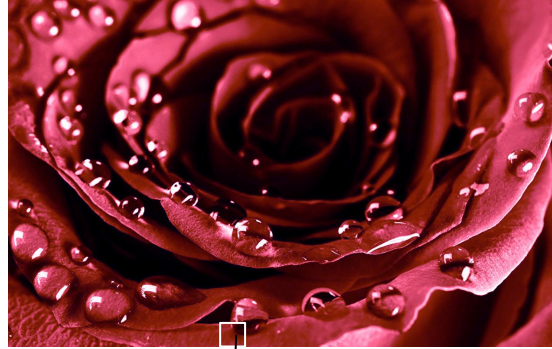
$$\theta_Y > 90^0$$

Hidrofóbico  
"seco"

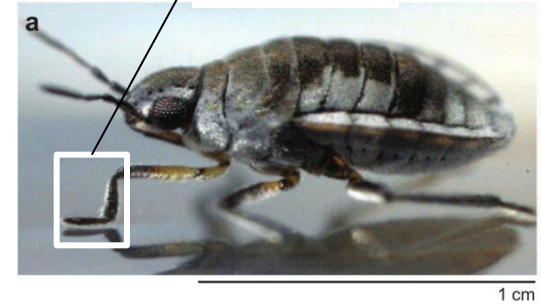
# II - A rugosidade da superfície “regula” sua molhabilidade



Flor de Lótus e rugosidade em multiescalas

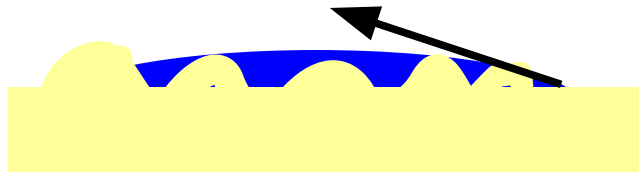


Pétala de rosas



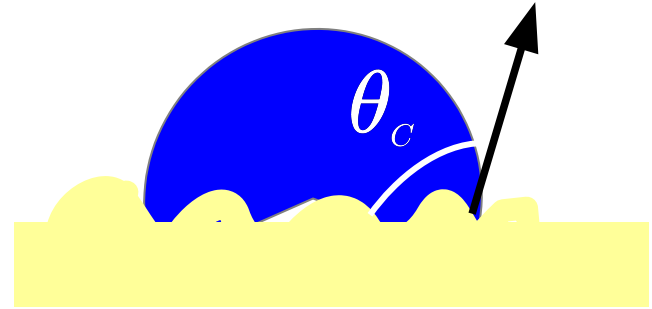
insetos aquáticos (Microvelia)  
caminham sobre a água

## II - A rugosidade da superfície “regula” sua molhabilidade



$$\theta_C < \theta_Y$$

$$(\theta_Y < 90^\circ)$$



$$\theta_C > \theta_Y$$

$$(\theta_Y > 90^\circ)$$

→ A molhabilidade pode ser *ajustada* pela rugosidade

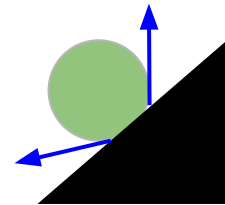
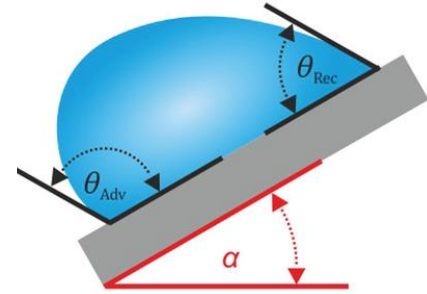


# III - Histerese no ângulo de contato

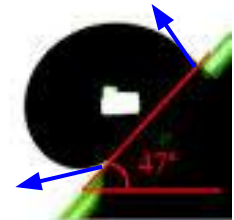
- É a diferença entre o ângulo de avanço e de recuo

$$\Delta\theta = \theta_{Adv} - \theta_{Rec}$$

- Baixa histerese e alto ângulo de contato  $\rightarrow$  *superhidrofobicidade*



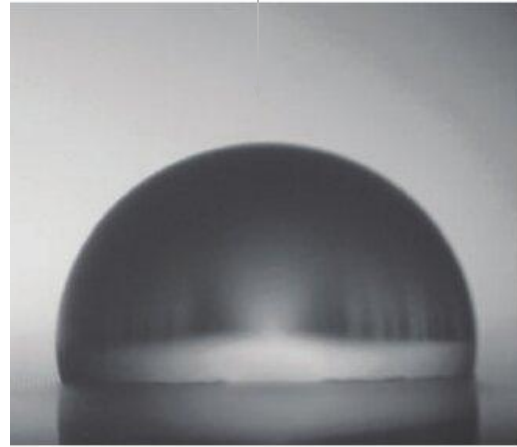
$$\Delta\theta \approx 0^\circ$$



$$\Delta\theta > 0$$

# IV - Metaestabilidade

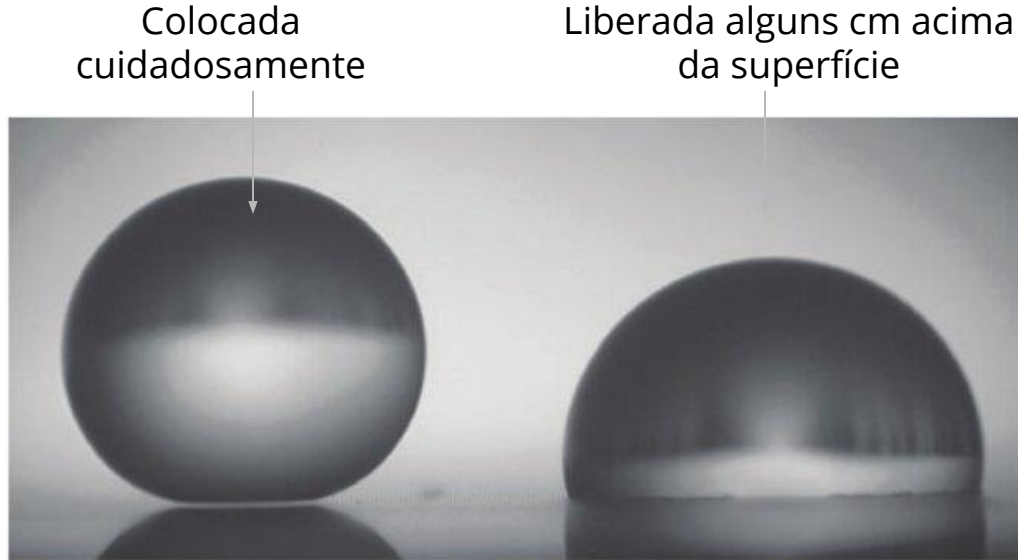
Liberada alguns cm acima  
da superfície



Queré, *Annu. Rev. Mater. Res.*, (2008)

# IV - Metaestabilidade

- Mesma superfície (mesma química e rugosidade), mesmo líquido depositado, diferentes condições iniciais → diferentes estados finais de molhabilidade

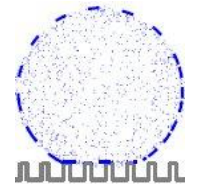
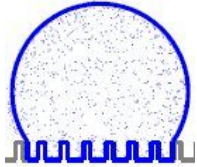


Queré, *Annu. Rev. Mater. Res.*, (2008)

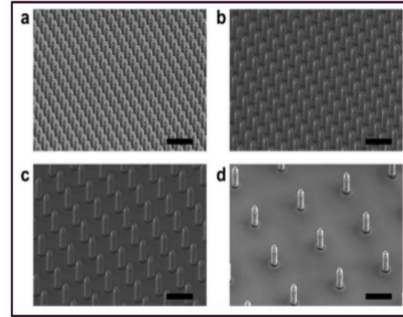
# Teoria e simulações

# Modelo teórico: Energia global

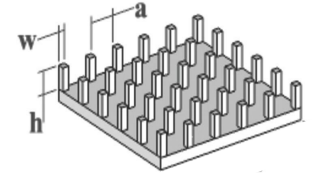
Wenzel, W



Cassie-Baxter, CB



Figuras de W. Xu and C.-H. Choi.  
Phys. Rev. Lett., PRL 109, 024504 (2012)

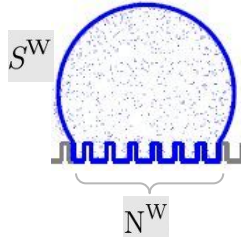


Carpes-Fernandes, Vainstein, **CB**, *Langmuir* (2015)

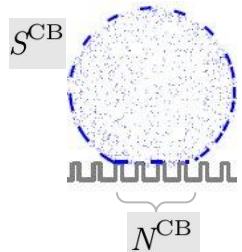
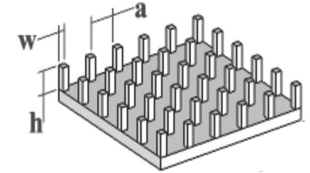
# Modelo teórico: Energia global

- É a soma de todas as energias envolvidas para criar interfaces entre a gota e o ar e a gota e a superfície na qual ela é depositada

Wenzel, W



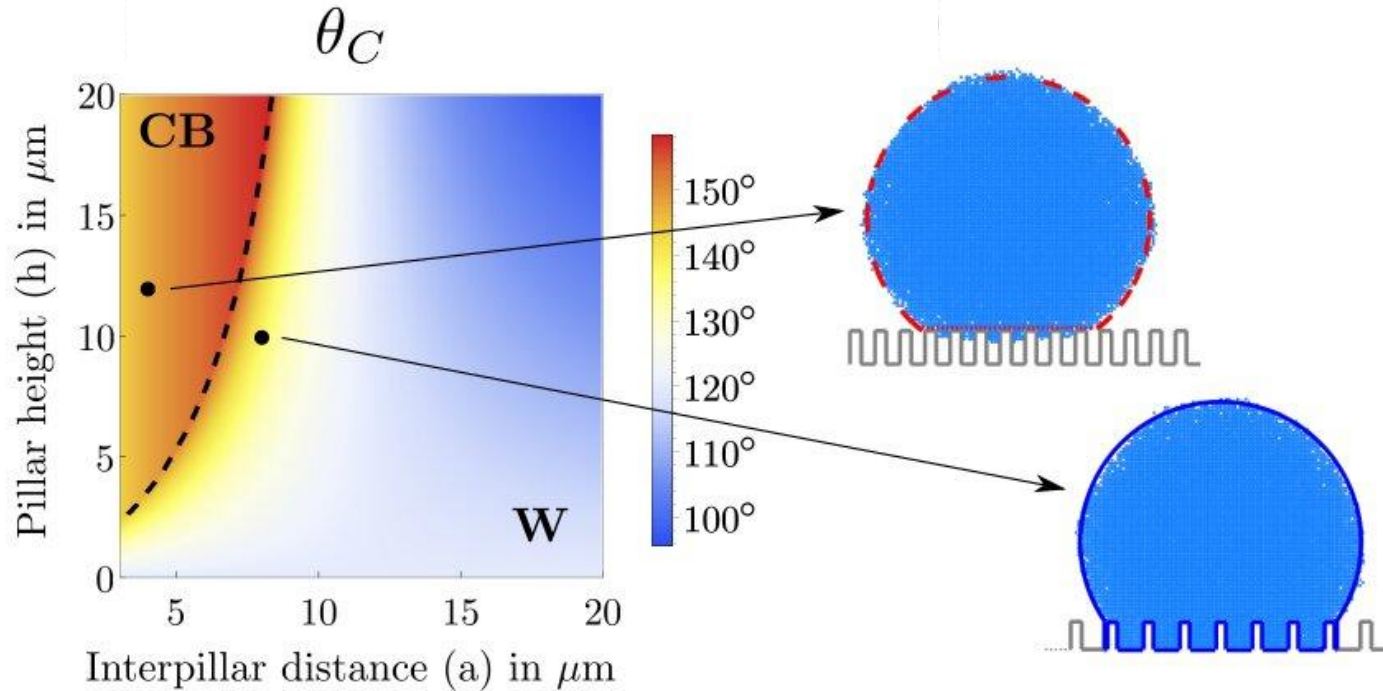
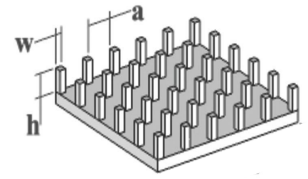
$$\Delta E^W = \sigma_{GL} \left[ S^W - N^W ((w + a)^2 + 4wh) \cos \theta_Y \right]$$



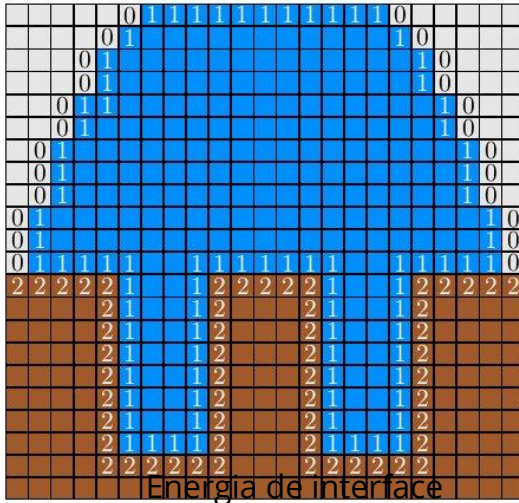
$$\Delta E^{CB} = \sigma_{GL} \left[ S^{CB} + N^{CB} \left( (w + a)^2 - w^2 (1 + \cos \theta_Y) \right) \right]$$

Cassie-Baxter, CB

# Modelo - diagrama de molhabilidade



# Simulações de Monte Carlo



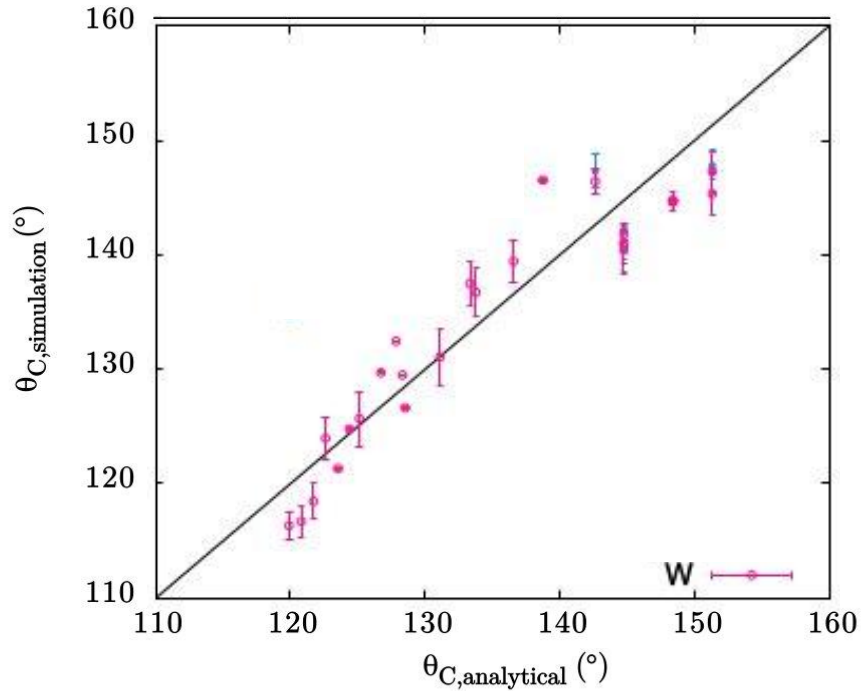
- Modelo de Potts com 3 estados:  
 $s_0$ =ar,  $s_1$ =água,  $s_2$ = sólido

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \underbrace{E_{s_i,s_j} (1 - \delta_{s_i,s_j})}_{\text{Energia de interface}} + \underbrace{mg \sum_i h_i \delta_{s_i,1}}_{\text{gravidade}}$$

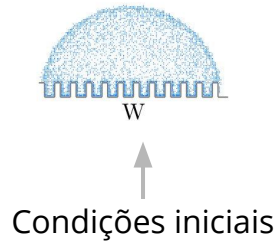
- A cada passo, tentamos trocar os spins da interface  
 $\text{ar} \leftrightarrow \text{água}$
- Usamos algoritmo de Metropolis-Hastings



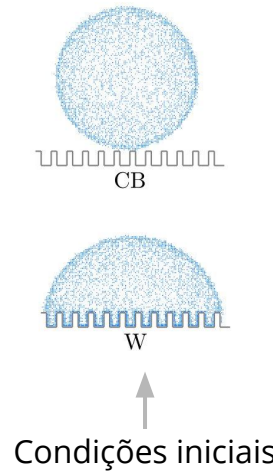
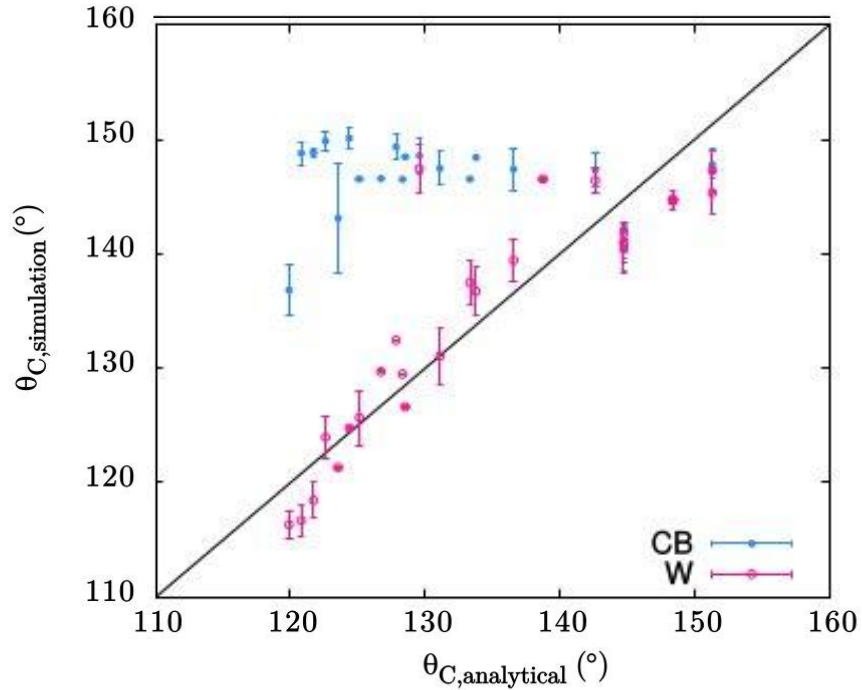
# Comparação: Simulações vs Teoria



- Ótimo acordo quando iniciado no estado W

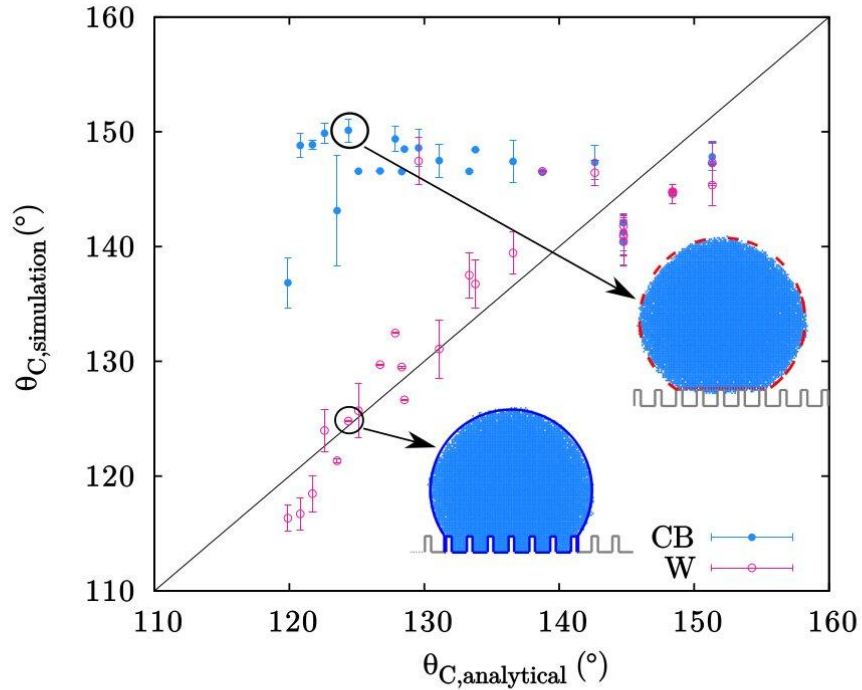


# Comparação: Simulações vs Teoria



- Ótimo acordo quando iniciado no estado W
- Se começa em CB, fica neste estado

# Comparação: Simulações vs Teoria



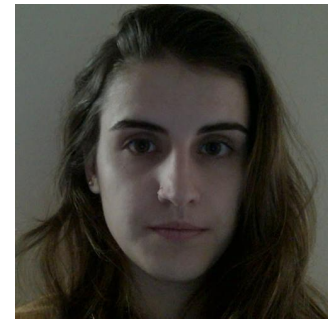
## Metaestabilidade:

Mesma superfície, mesmo líquido, mas diferentes condições iniciais

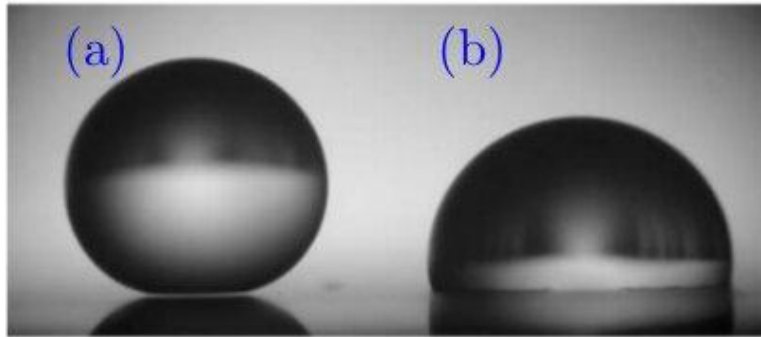
→ diferentes estados finais de molhabilidade

# Por que há metaestabilidade?

- É um fenômeno comum em muitos sistemas físicos
- Pode ser pensado em termos da paisagem de energia livre

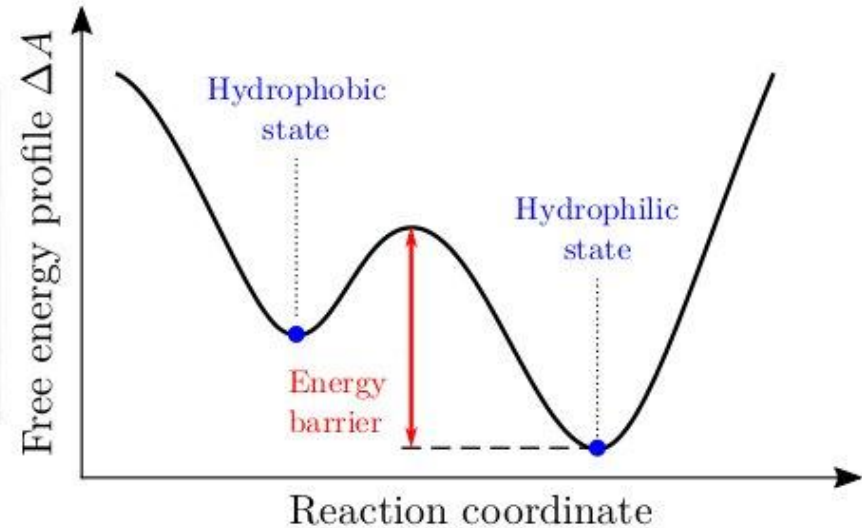


Marion Silvestrini



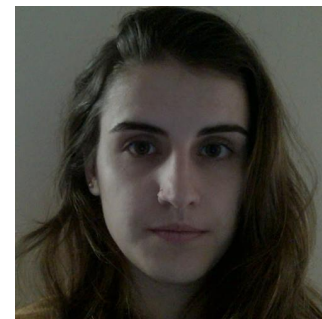
Hydrophobic  
state

Hydrophilic  
state

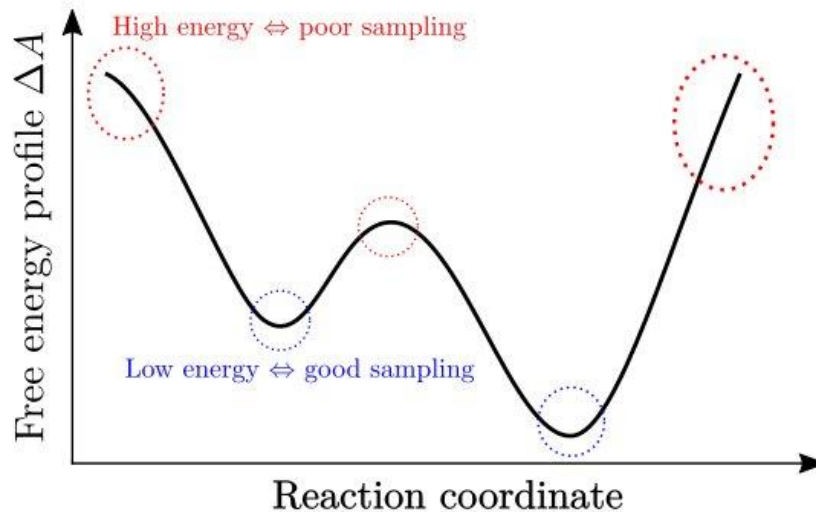


# Desafio numérico e teórico

- Como estudar o perfil de energia?
- O sistema gasta muito mais tempo nos estados de energia mínima

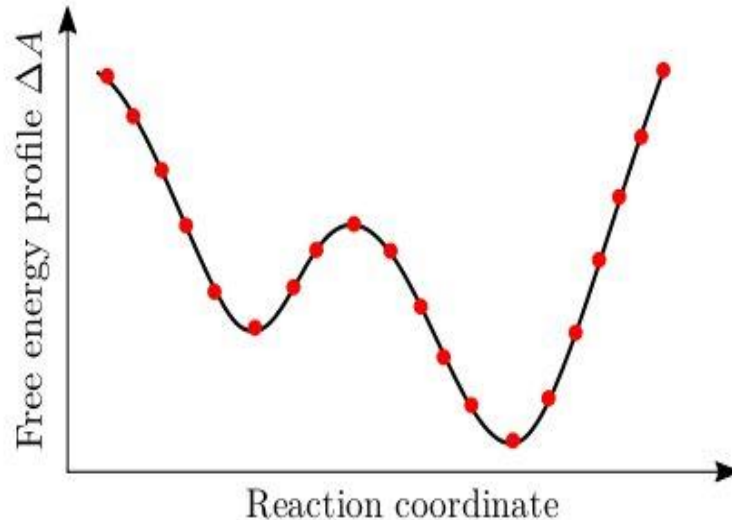


Marion Silvestrini



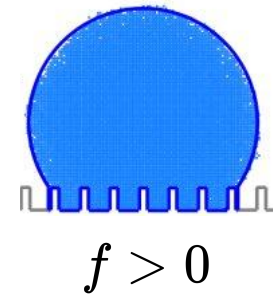
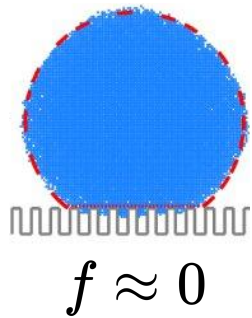
# Técnica “Umbrella Sampling”

- Aplicação de um “potencial forçante” para que o sistema a faça uma amostragem no espaço de fases  $H_1 = H_0 + \mathbf{w}$  → Depois é preciso “retirar” o termo artificial para análise

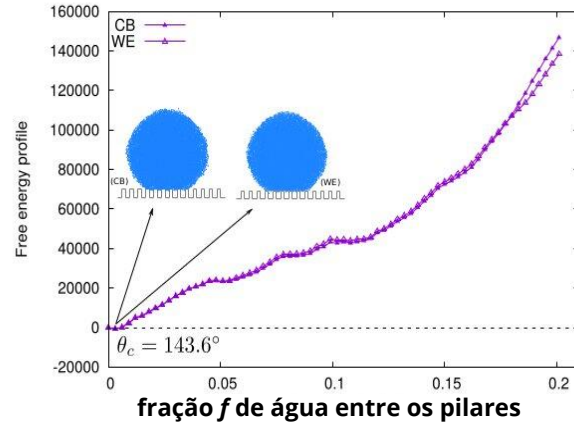
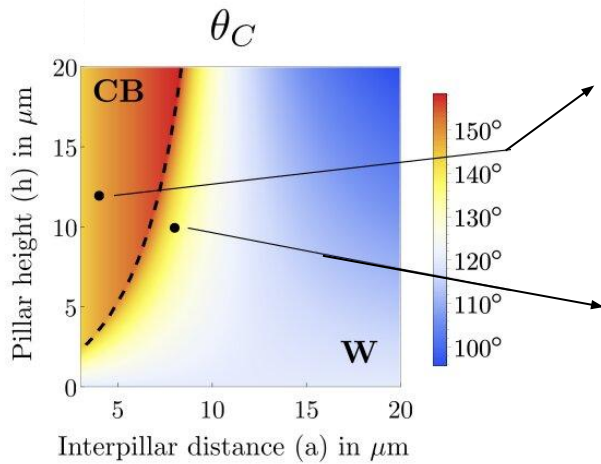


# Técnica “Umbrella Sampling”

- Aplicação de um “potencial forçante” para que o sistema a faça uma amostragem no espaço de fases  $H_1 = H_0 + \mathbf{w}$  → Depois é preciso “retirar” o termo artificial para análise
- Definição de uma “coordenada de reação” conveniente



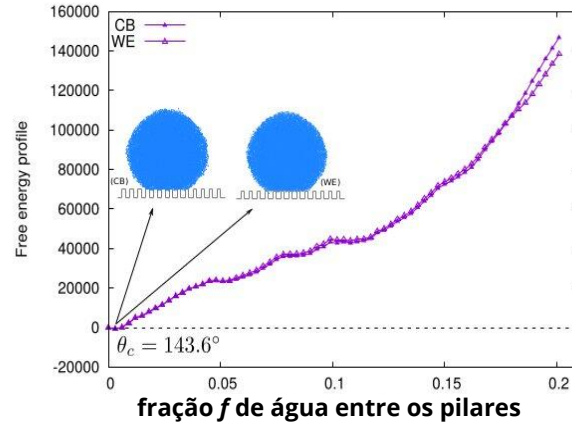
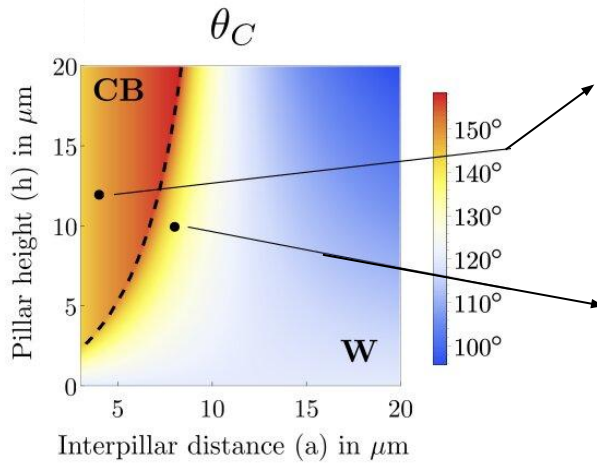
# Resultados



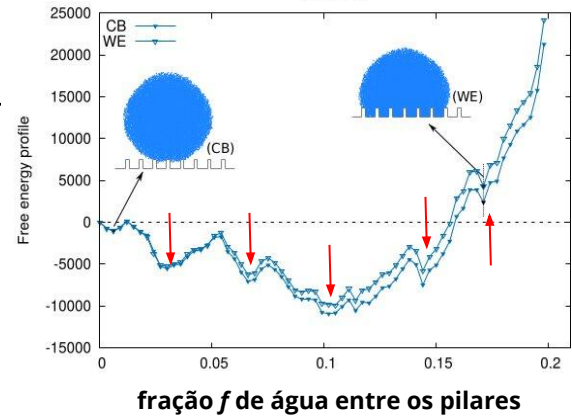
- Um único mínimo global
- *Diferentes* condições iniciais  
→ *mesmo* estado final



# Resultados

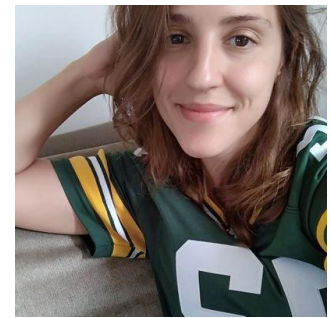


- Um único mínimo global
- *Diferentes* condições iniciais  
→ *mesmo* estado final

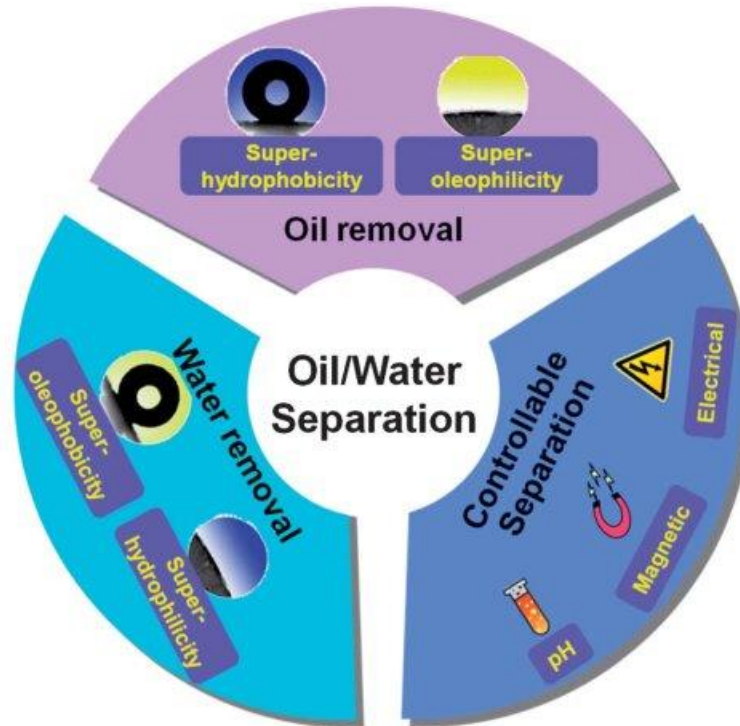


- Diversos mínimos locais
- *Diferentes* condições iniciais  
→ *diferentes* estados finais

# Separação água e óleo



Cristina Gavazzoni

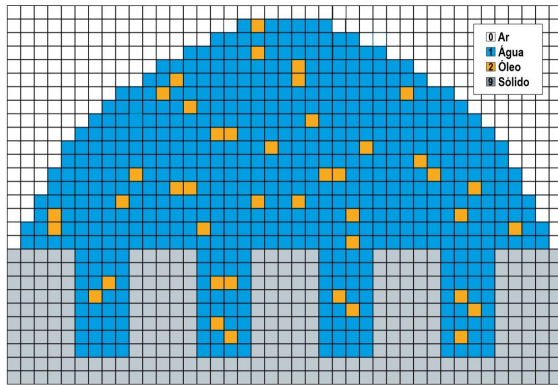


Xue et al, *Journal of Materials Chemistry A* (2013)

# Separação água e óleo



Cristina Gavazzoni



- Modelo de Potts com 4 estados:  
 $s_0$ =ar,  $s_1$ =água,  $s_2$ = óleo,  $s_3$ = sólido

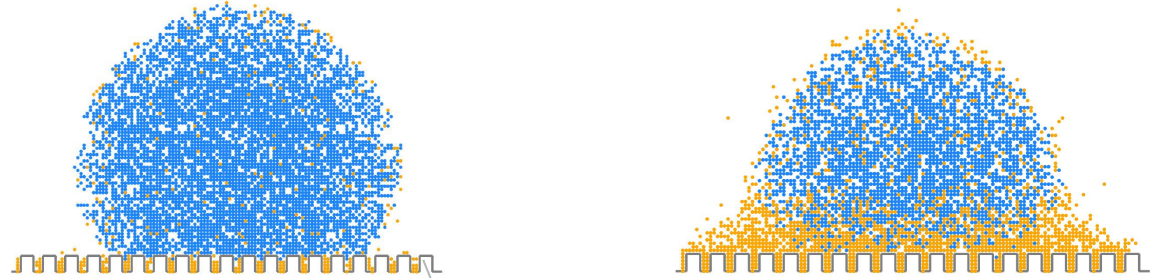
$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \underbrace{E_{s_i,s_j} (1 - \delta_{s_i,s_j})}_{\text{Energia de interface}} + \underbrace{mg \sum_i h_i \delta_{s_i,1}}_{\text{gravidade}}$$

# Separação água e óleo

10% de óleo

50% de óleo

Pilares → “esponja”



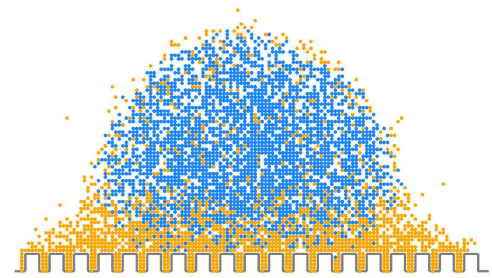
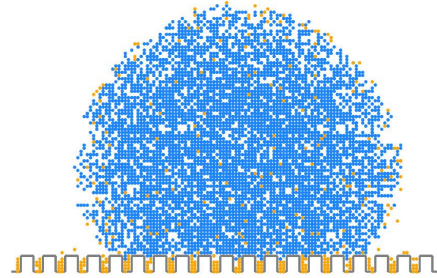
Oleofílica e hidrofóbica

# Separação água e óleo

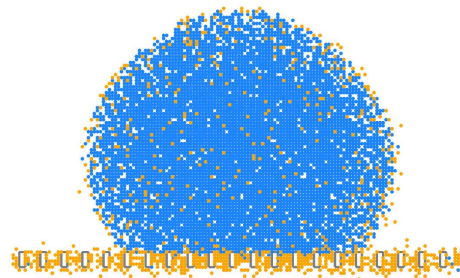
10% de óleo

50% de óleo

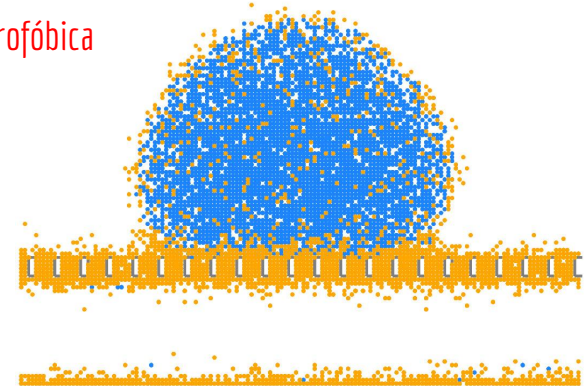
Pilares → “esponja”



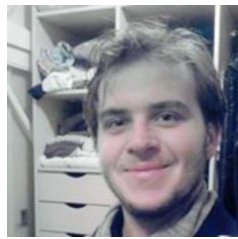
Poros → “peneira”



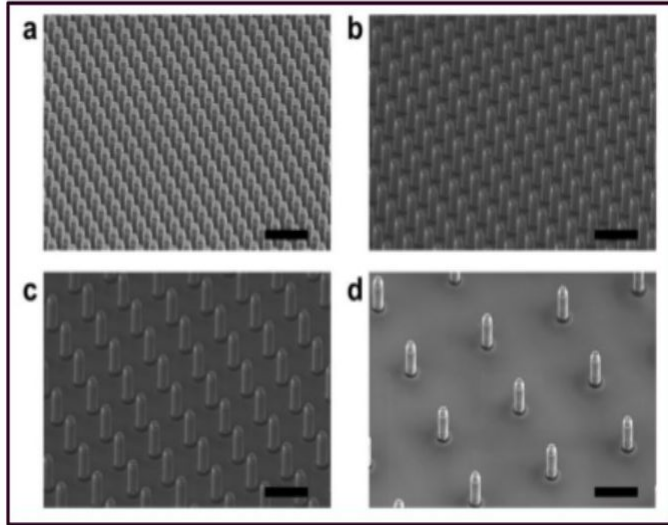
Oleofílica e hidrofóbica



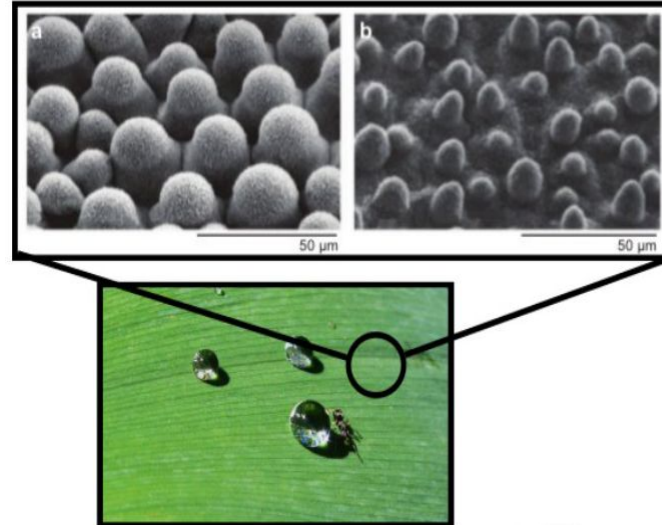
# Papel da desordem na molhabilidade?



Davi Lazzari



Figuras de W. Xu and C.-H. Choi.  
Phys. Rev. Lett., PRL 109, 024504 (2012)

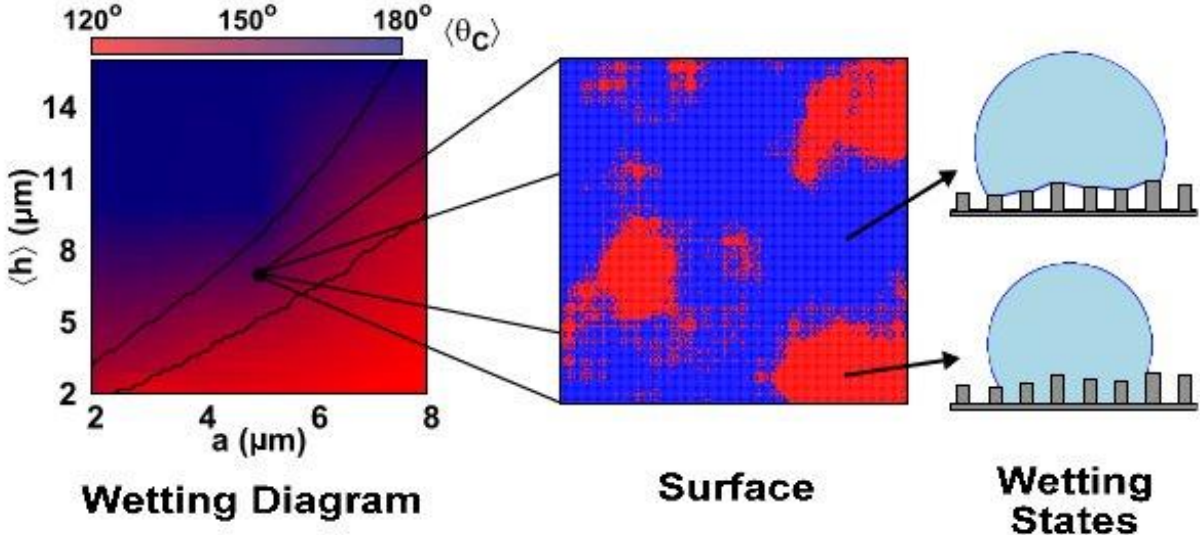
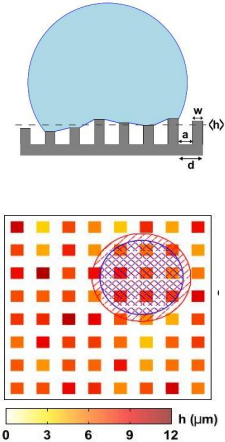


Figuras de D. Queré,  
Annu. Rev. Mater. Res., v 38, 71 (2008)

# A desordem induz coexistência de estados de molhabilidade



Davi Lazzari





**PAPERS IN PHYSICS**

www.papersinphysics.org

A non-profit,  
affordable,  
open access journal



Scopus<sup>®</sup>



SciELO



Integrantes Brasileiras/os do nosso time editorial

### Advisory Board

- Marcia Barbosa (UFRGS)
- Edgar Zanotto (UFSCAR)

### Editorial Team

- Débora Menezes (UFSC)
- Celia Anteneodo (PUC-RJ)
- Nadja K. Bernardes (UFPE)
- Ronald Dickman (UFMG)
- Simone Alexandre (UFMG)



# Podcast de Divulgação Científica

- Desde 2010 (11ª temporada)
- Semanal com duração de 30 minutos → mais de 400 episódios
- Disponível em vários agregadores (Spotify, iTunes, PodAddict, Lúmina Podcasts,...)
- Retransmitido por diversas rádios (Amparo, Morabeza de Cabo Verde, ...)



**Marco  
Idiart**

**Jorge  
Quillfeldt**

**Carolina  
Brito**

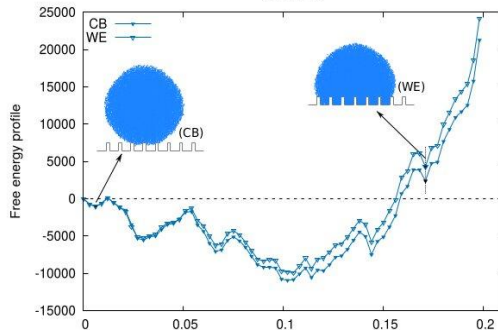
**Jeferson  
Arenzon**



# Resumo e conclusões

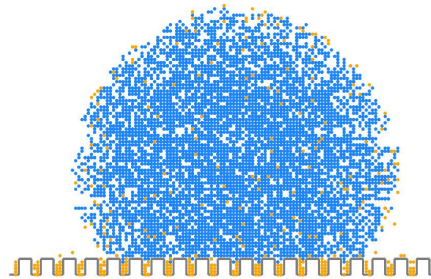
- **Molhabilidade** é a habilidade de um líquido em manter contato com uma superfície sólida.
- **Como entender o fenômeno?**
  - a química é determinante e a rugosidade regula o grau de molhabilidade
  - histerese no ângulo de contato, *pinning* da gota, metaestabilidade,
- **Contribuições do nosso grupo:**

Diversos mínimos →  
metaestabilidade



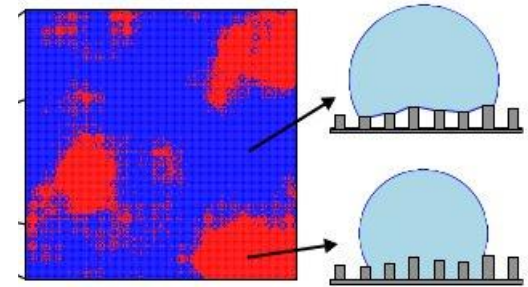
fração  $f$  de água entre os pilares

Separação água/óleo



Superfície Oleofílica e hidrofóbica

Desordem → coexistência de  
estados de molhabilidade



Surface

Wetting  
States