



**Università
degli Studi
di Ferrara**

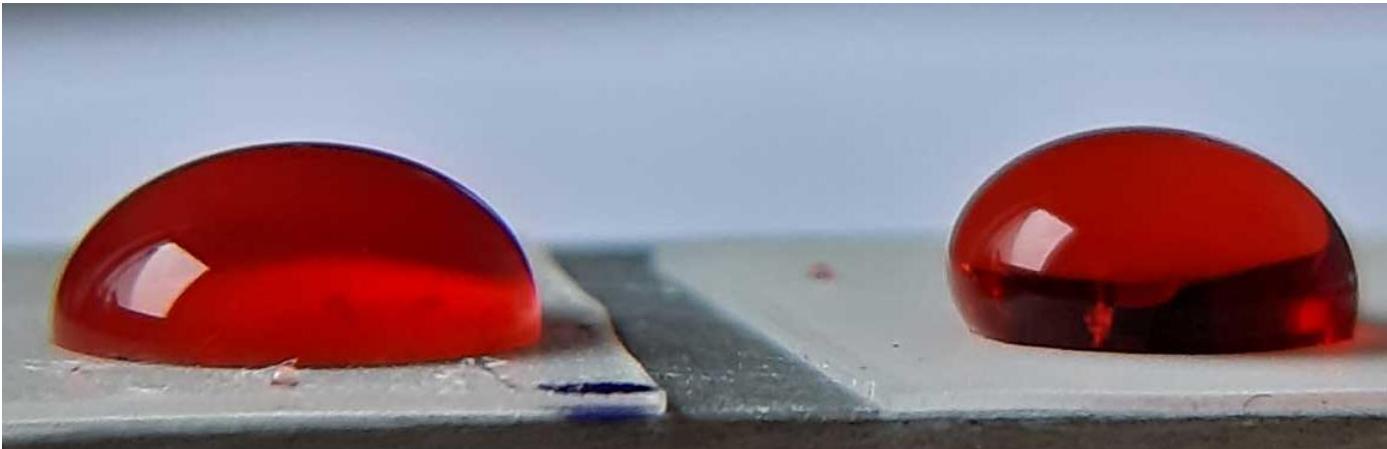
L'inattesa idrofobicità delle superfici chimicamente eterogenee: come aumentare l'angolo di contatto di un materiale idrofobico aggiungendo regioni idrofiliche

Relatore: Prof. *Simone Meloni*

Correlatore: Dott. *Andrea Le Donne*

Laureando: *Lorenzo Brugnati*

Un piccolo esempio di Idrofobicità e Idrofilicità



Esempi di applicazione dello studio di interfacce

STUDIO DI FLUIDI ALTAMENTE CONFINATI IN MATERIALI POROSI

- Applicazione nel campo di separazioni, cromatografia, energetica

PROTEIN-FOLDING o in generale INTERAZIONI FRA PROTEINE

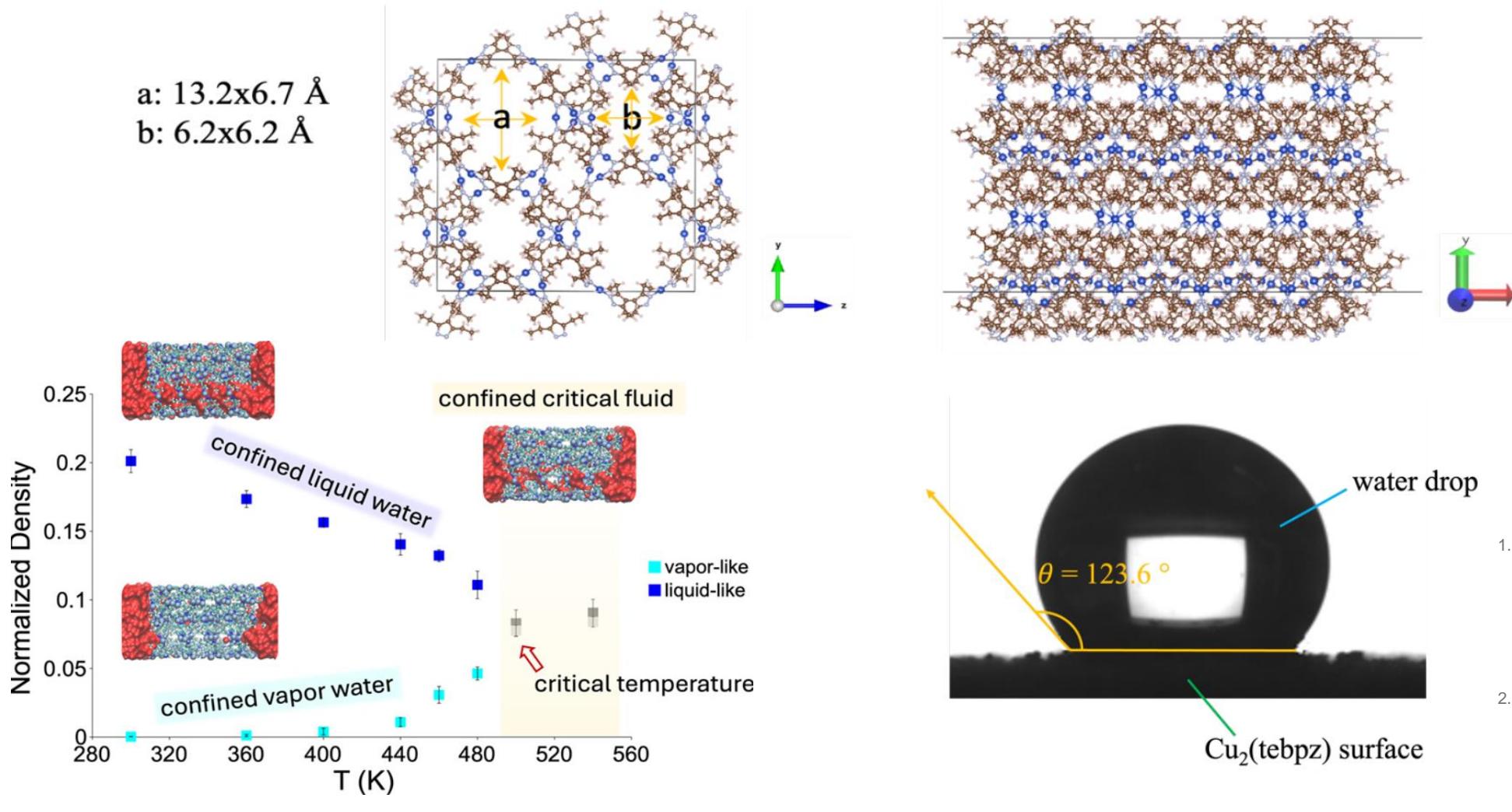
- Modelli di previsione delle proprietà di polipeptidi a partire da quelle degli aminoacidi

SALVINIA EFFECT

- Ritenzione aria sotto la superficie dell'acqua grazie alla struttura delle foglie
- Possibili applicazioni ingegneristiche per riduzione dell' attrito

Obiettivo della ricerca

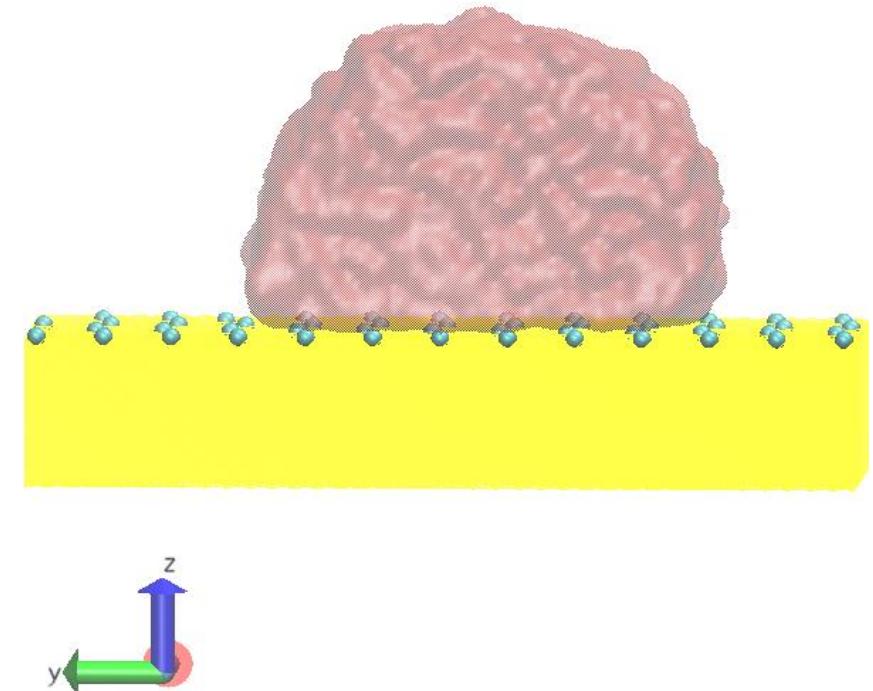
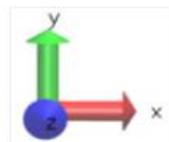
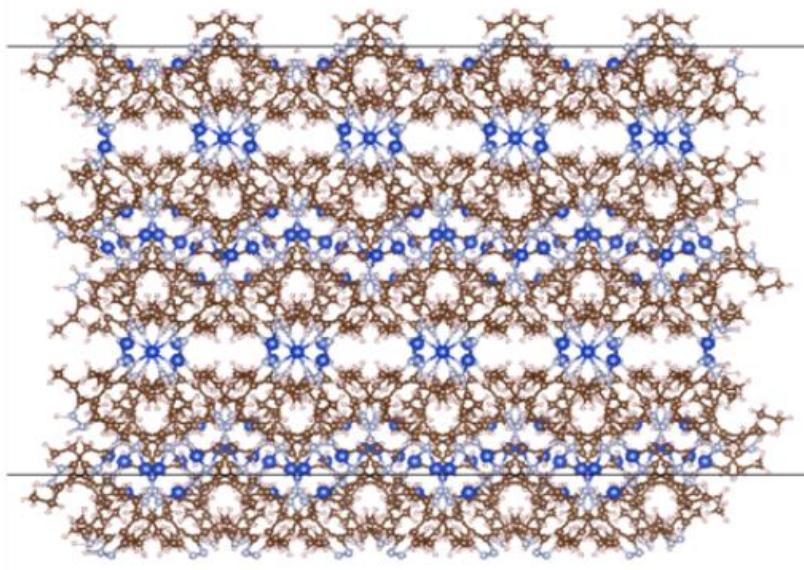
Per la comprensione dei motivi della drastica diminuzione della temperatura critica dell'acqua confinata in un particolare MOF ($\text{Cu}_2(\text{tebpz})$)^{1,2}:



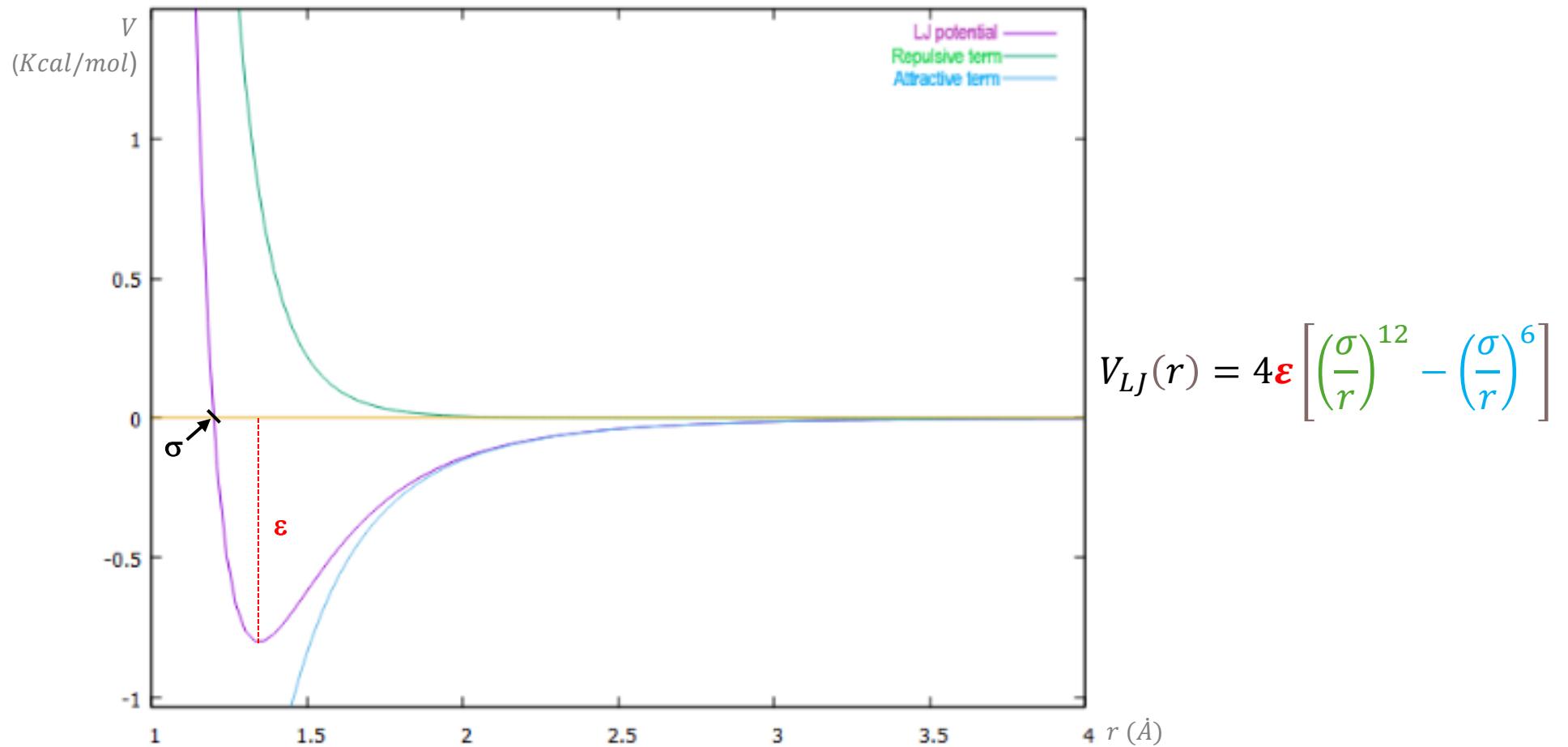
1. Merchiori, Sebastiano, et al. Counterintuitive Trend of Intrusion Pressure with Temperature in the Hydrophobic $\text{Cu}_2(\text{tebpz})$ MOF. *Small* (2024): 2402173.

2. Merchiori, Sebastiano, et al. Mild-Temperature Supercritical Water Confined in Hydrophobic Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* (2024).

Per la comprensione si è costruito un sistema più semplice che possiede le caratteristiche principali:



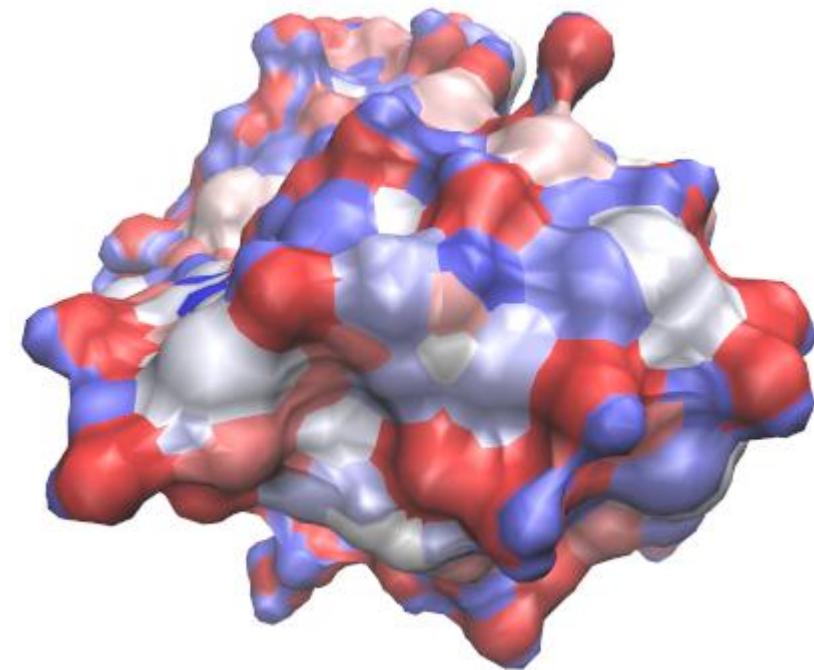
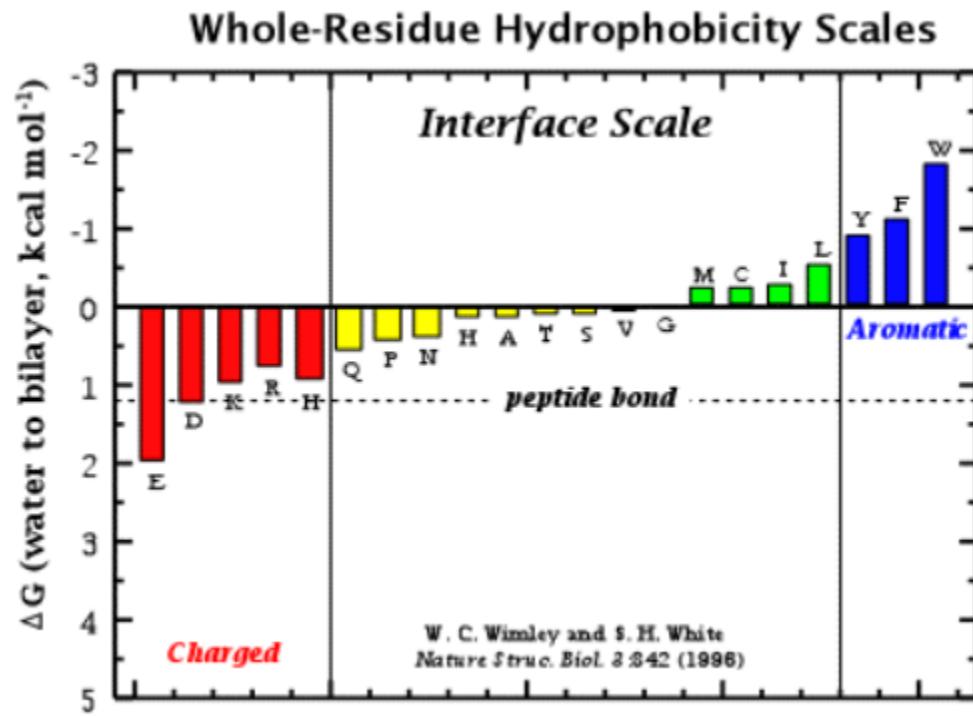
Il materiale è detto *Lennard-Jonsium*, gli atomi sono soggetti al potenziale di Lennard-Jones



- Comprendere il tipo di interazione nell'interfaccia solido-fluido modificando alcuni parametri del solido
- Determinazione angolo di contatto, e quindi idrofobicità o filicità, di un materiale omogeneo ed eterogeneo

Framework teorici tipici nei domini scientifici

- In chimica e biologia: interazione vista dal punto di vista molecolare
- In fisica e ingegneria: modelli macro (*Sharp Interface Model*) e meso (*classical Density Functional Theory*)



Determinazione angolo di contatto

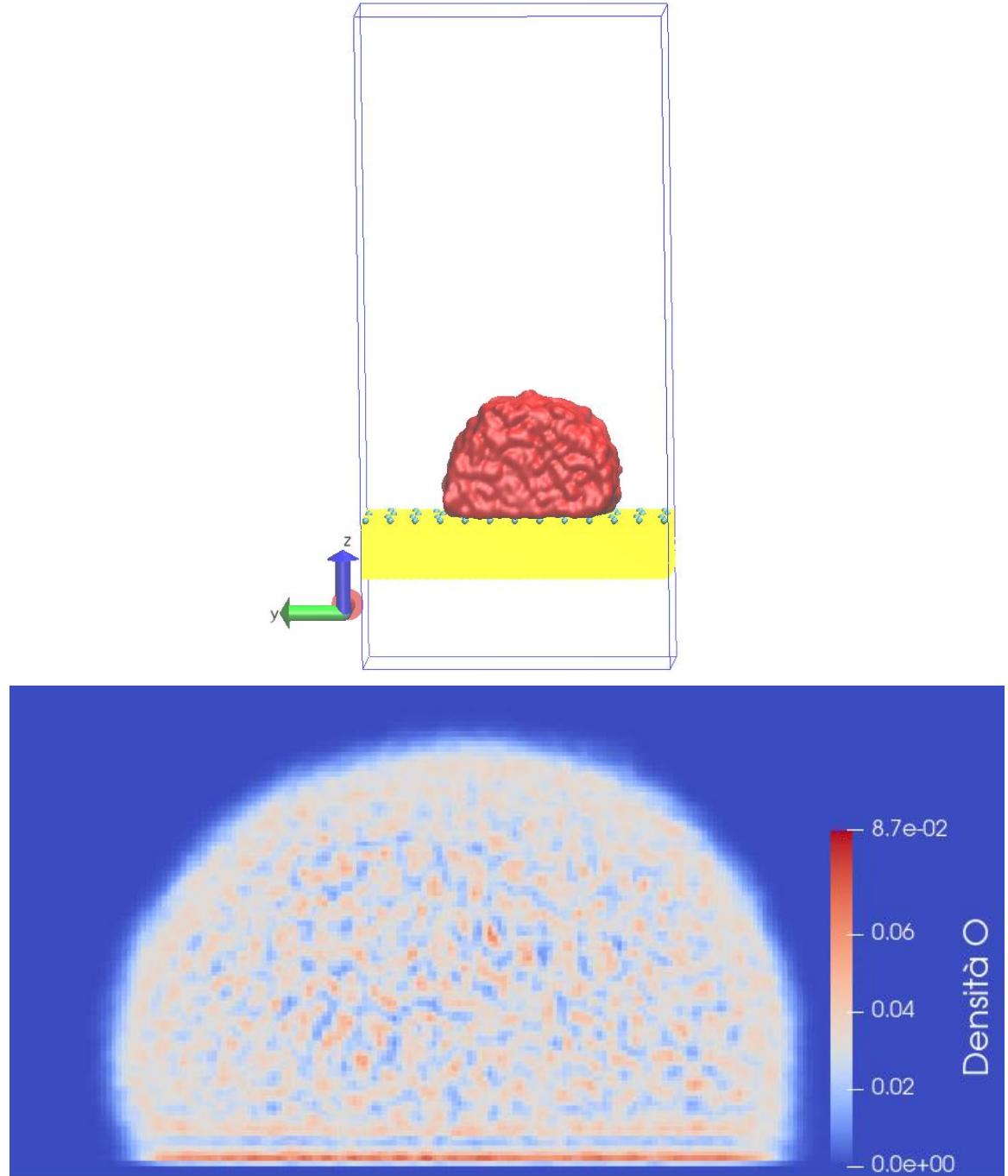


- Diretta: metodo simile a quello sperimentale.
- Termodinamico: l'angolo di contatto è una grandezza correlata con il bilancio dell'energia libera di eccesso delle tre interfacce del sistema.

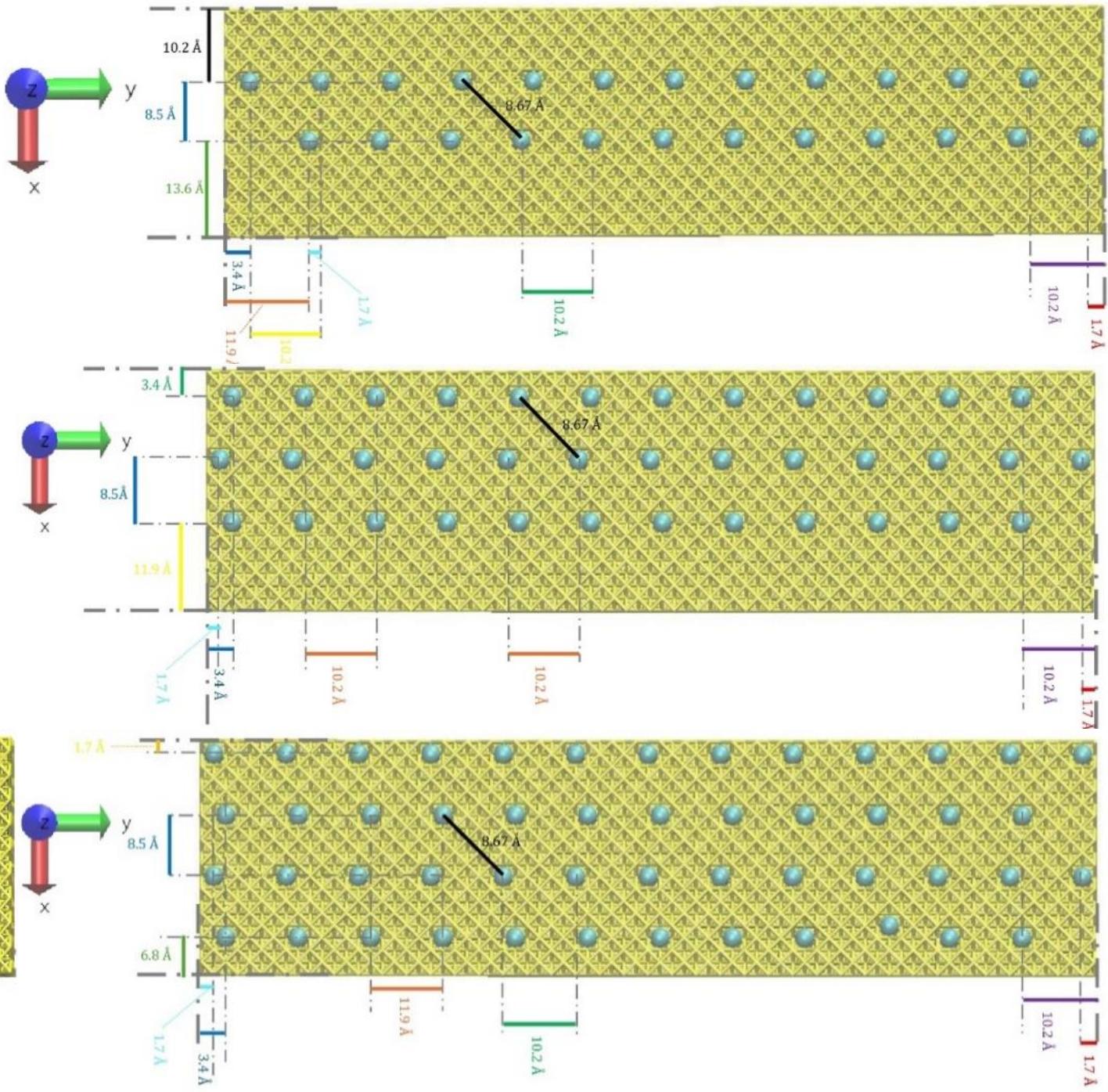
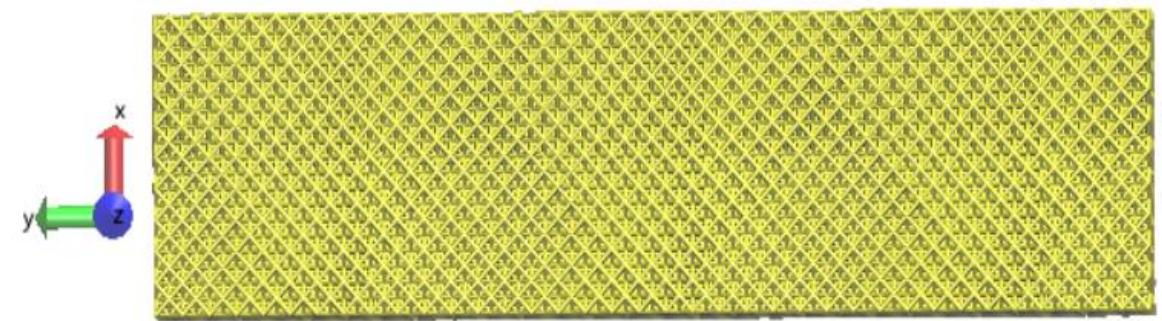
Equazione di Young: $\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$ → Equazione di Young-Duprè $\theta = \arccos\left(\frac{\Delta W}{\gamma_{LG}} - 1\right)$

Setup computazionale

- Le simulazioni sono state effettuate attraverso l'ausilio del software LAMMPS;
- È stato simulato un ensemble canonico (NVT):
 - I valori delle osservabili si ottengono dalla media temporale degli eventi microscopici



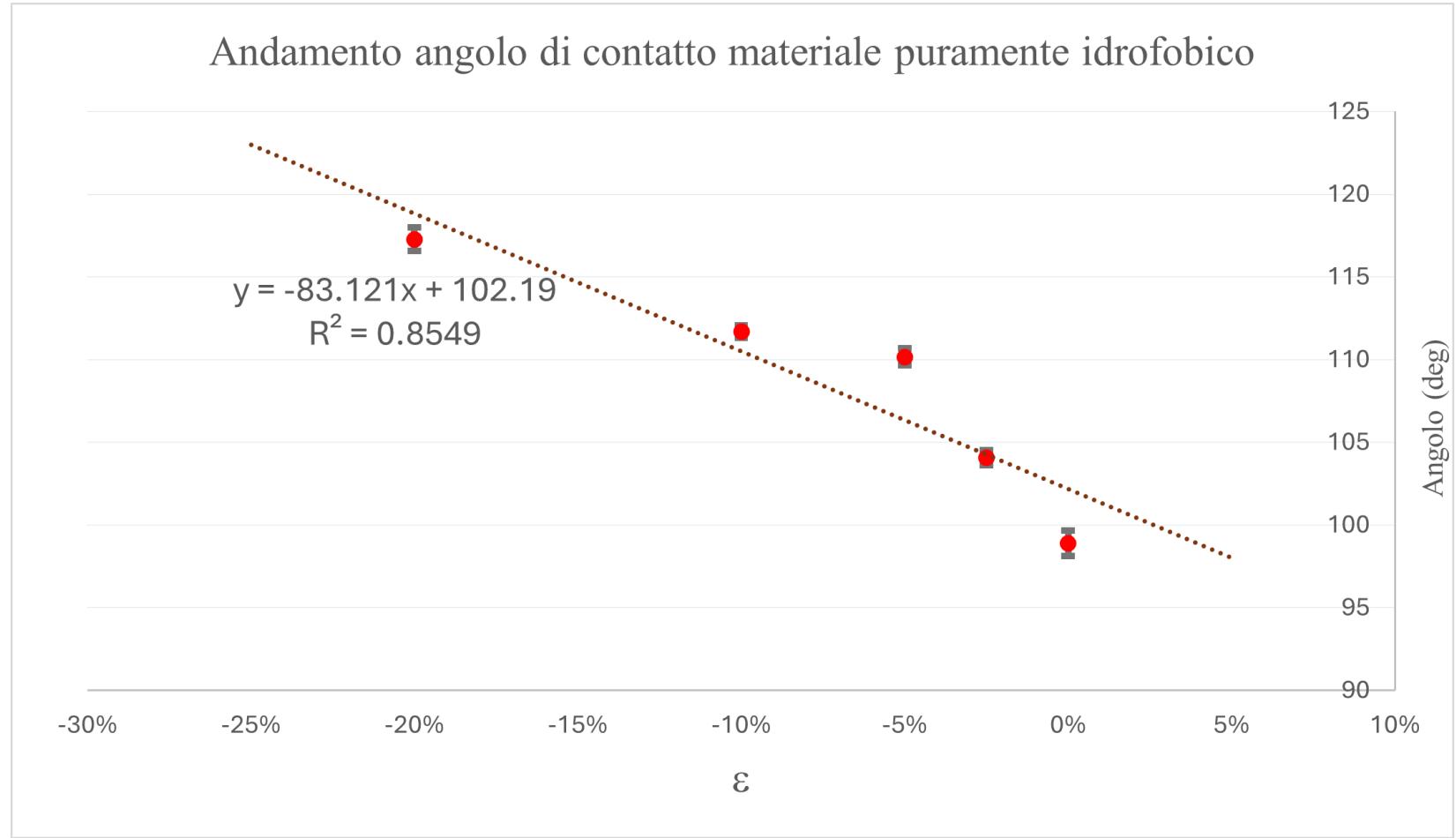
I tipi di materiali usati nelle simulazioni



Risultato materiale omogeneo

Analisi solo con metodo del
fitting e andamento atteso

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



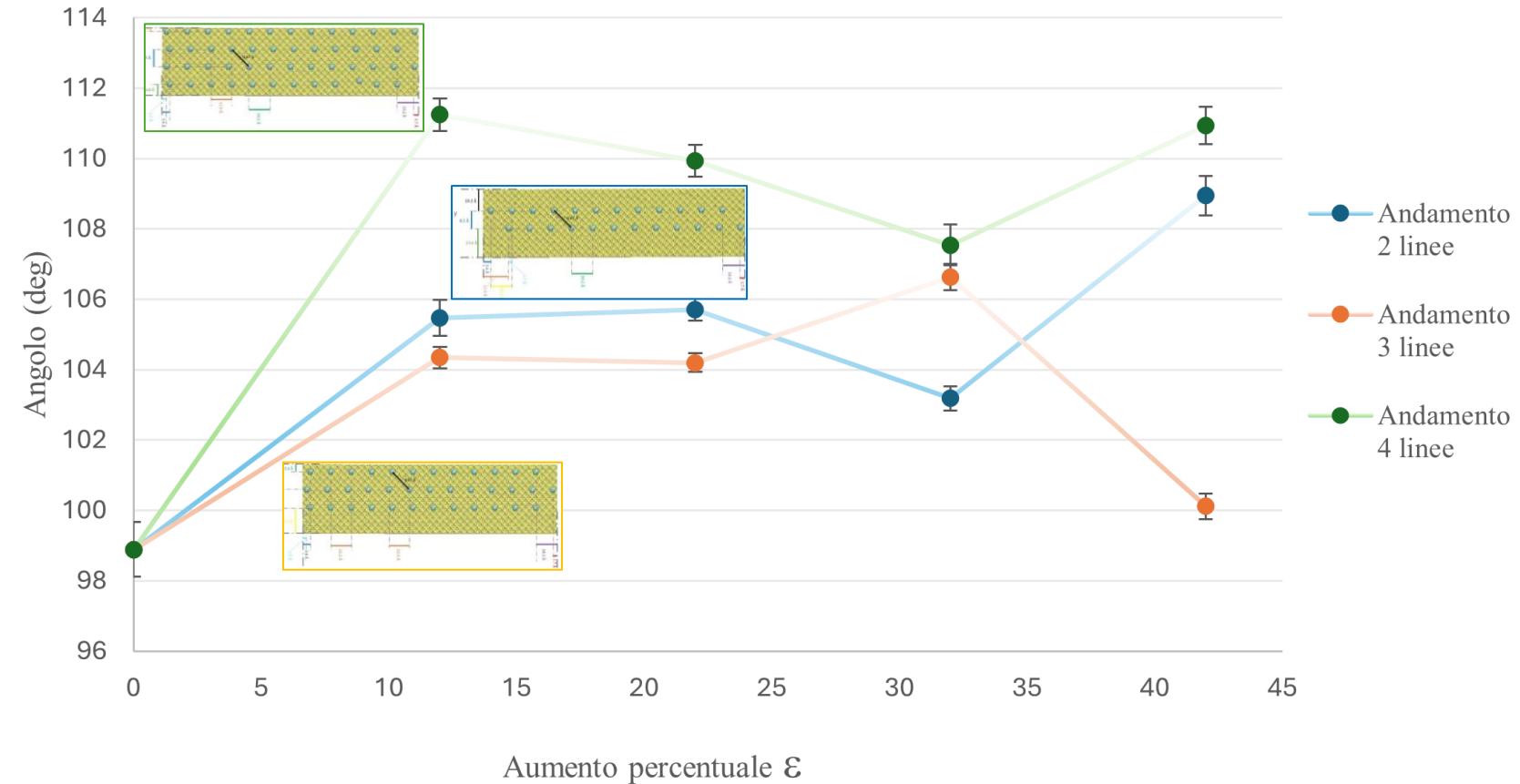
Le variazioni percentuali di questo e dei prossimi grafici sono riferite al valore iniziale delle simulazioni, cioè 0.14920 kcal/mol. Nel grafico sono riportate anche le barre di errore, poco visibili perché hanno una dimensione analoga ai cerchi rappresentanti i dati

Risultato materiale Eterogeneo

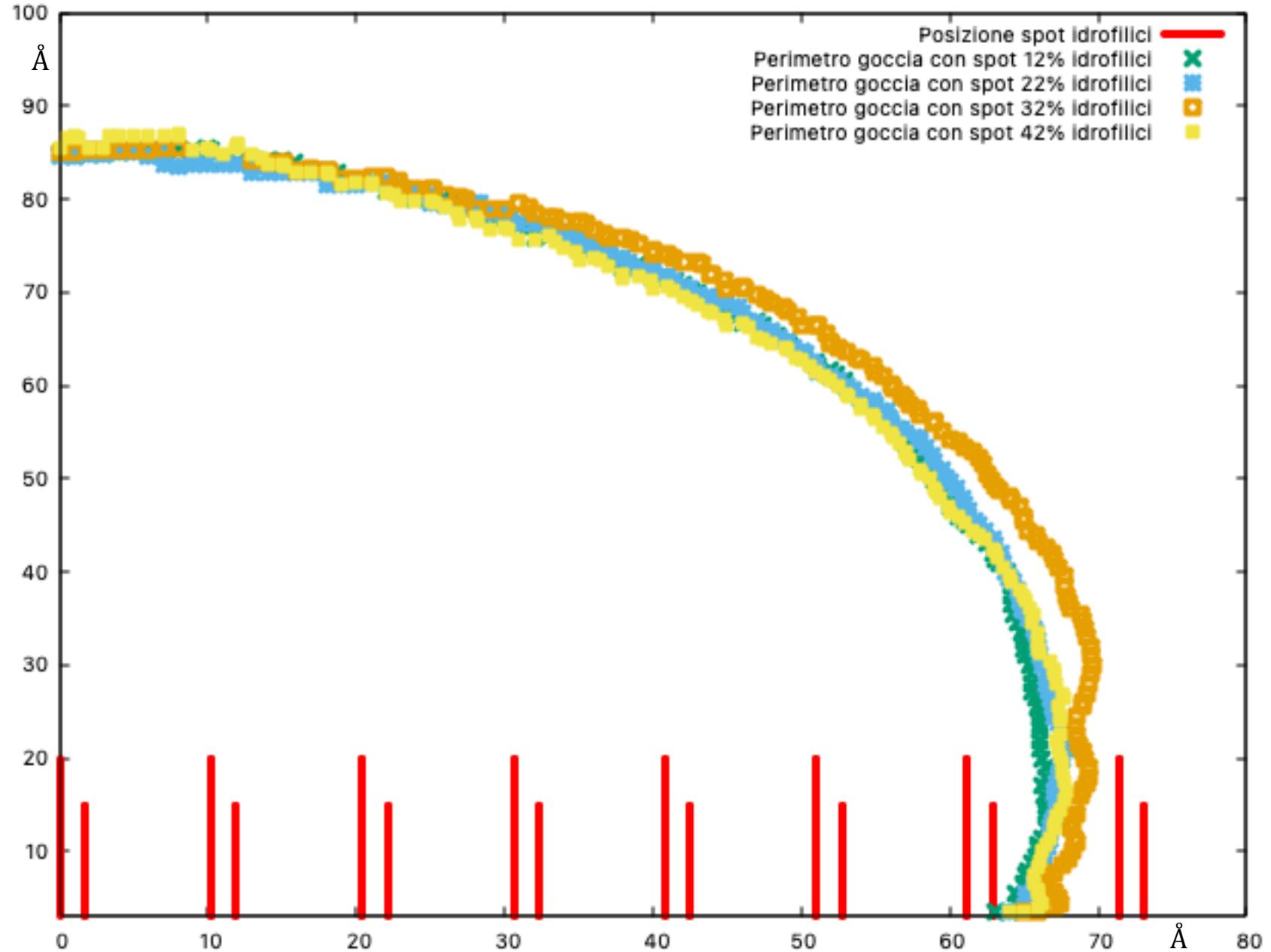
Con centri idrofilici a ε crescente l'angolo di contatto aumenta anziché diminuire.

Ipotesi: *pinning* della linea tripla di contatto liquido-gas-solido che viene arrestata dai siti idrofilici.

Andamento materiale con spot idrofilici

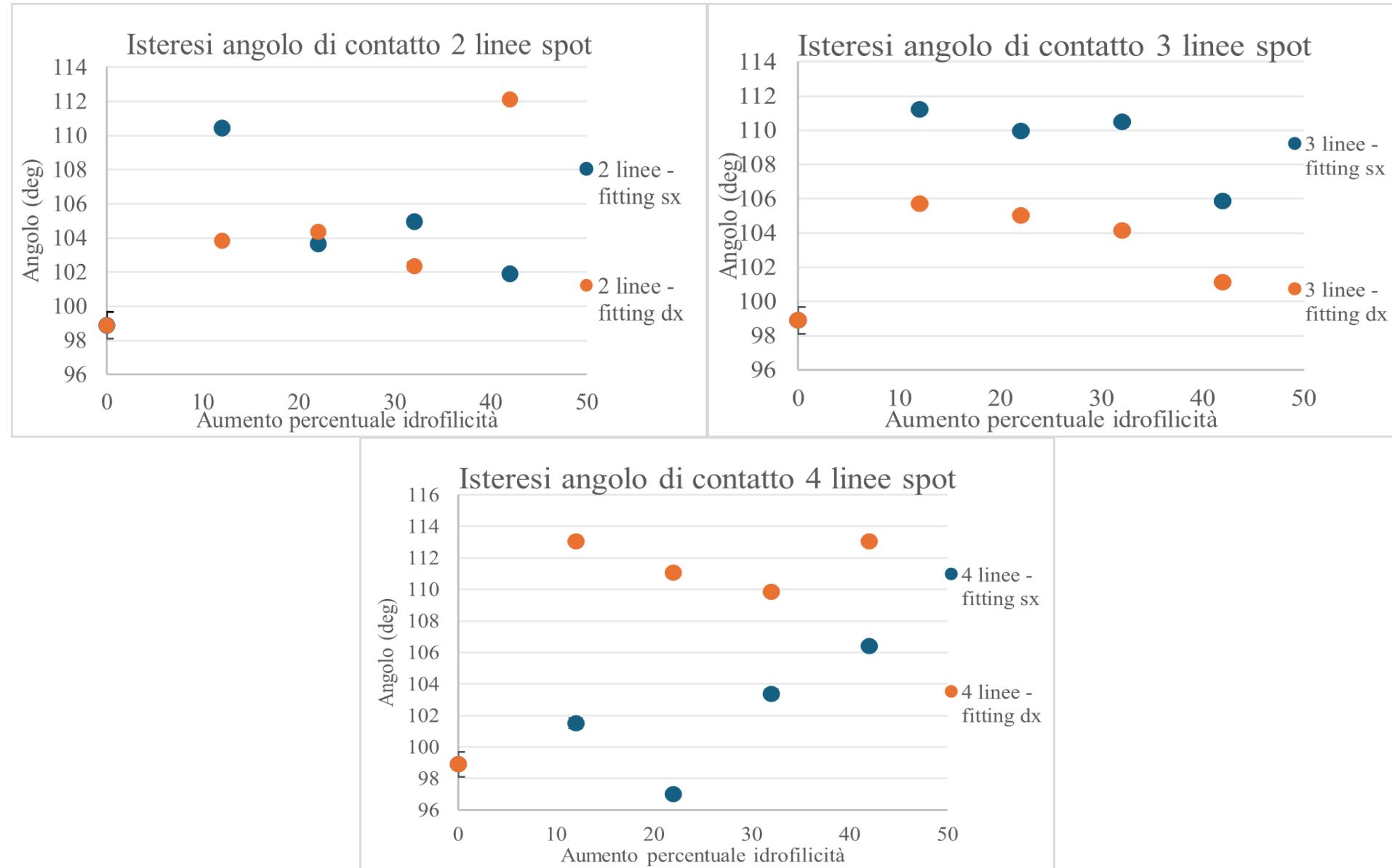


Pinning



Pinning

Il *pinning* modifica come la goccia si muove ed interagisce: un metodo per vedere se è presente è tramite l'analisi dell'**isteresi dell'angolo di contatto**.



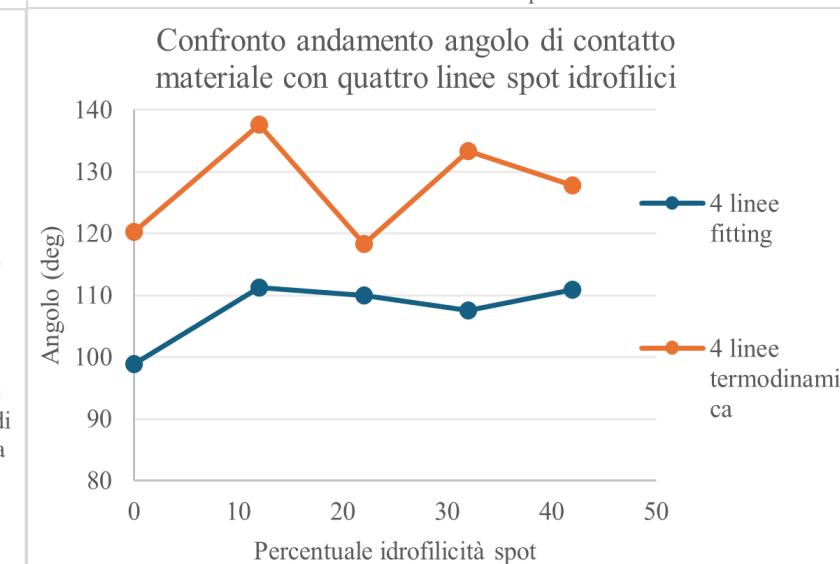
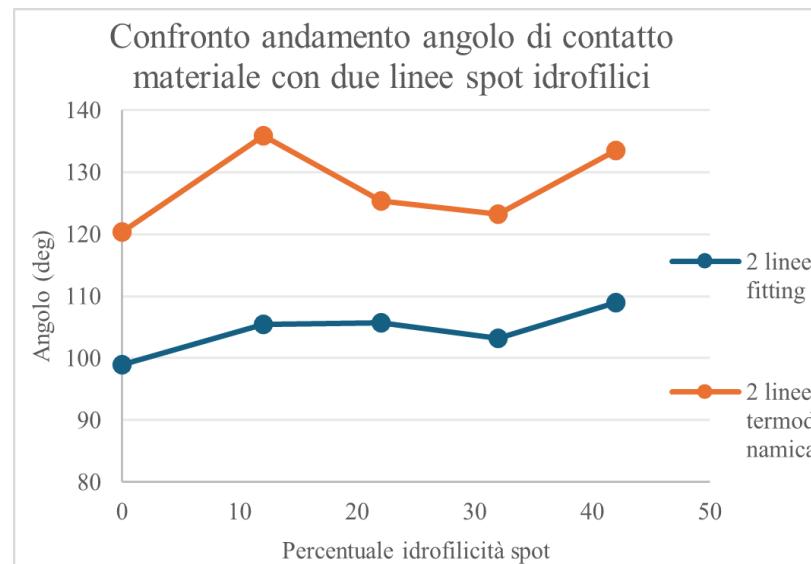
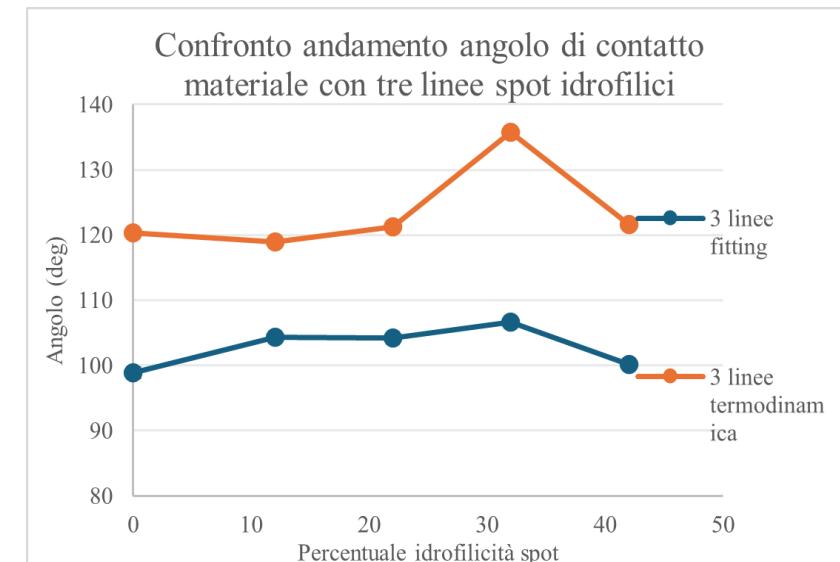
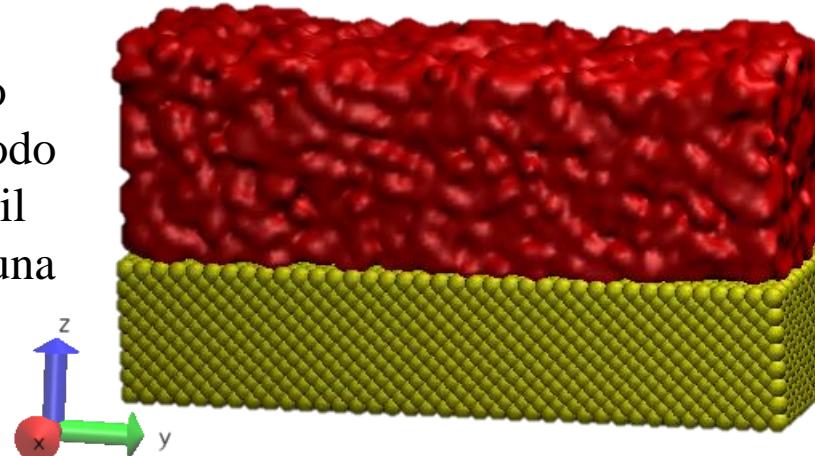
Pinning ma non solo

Per confermare la presenza del solo effetto di *pinning* sfruttando il metodo termodinamico si dovrebbe vedere il trend atteso (non tiene conto di alcuna linea tripla).

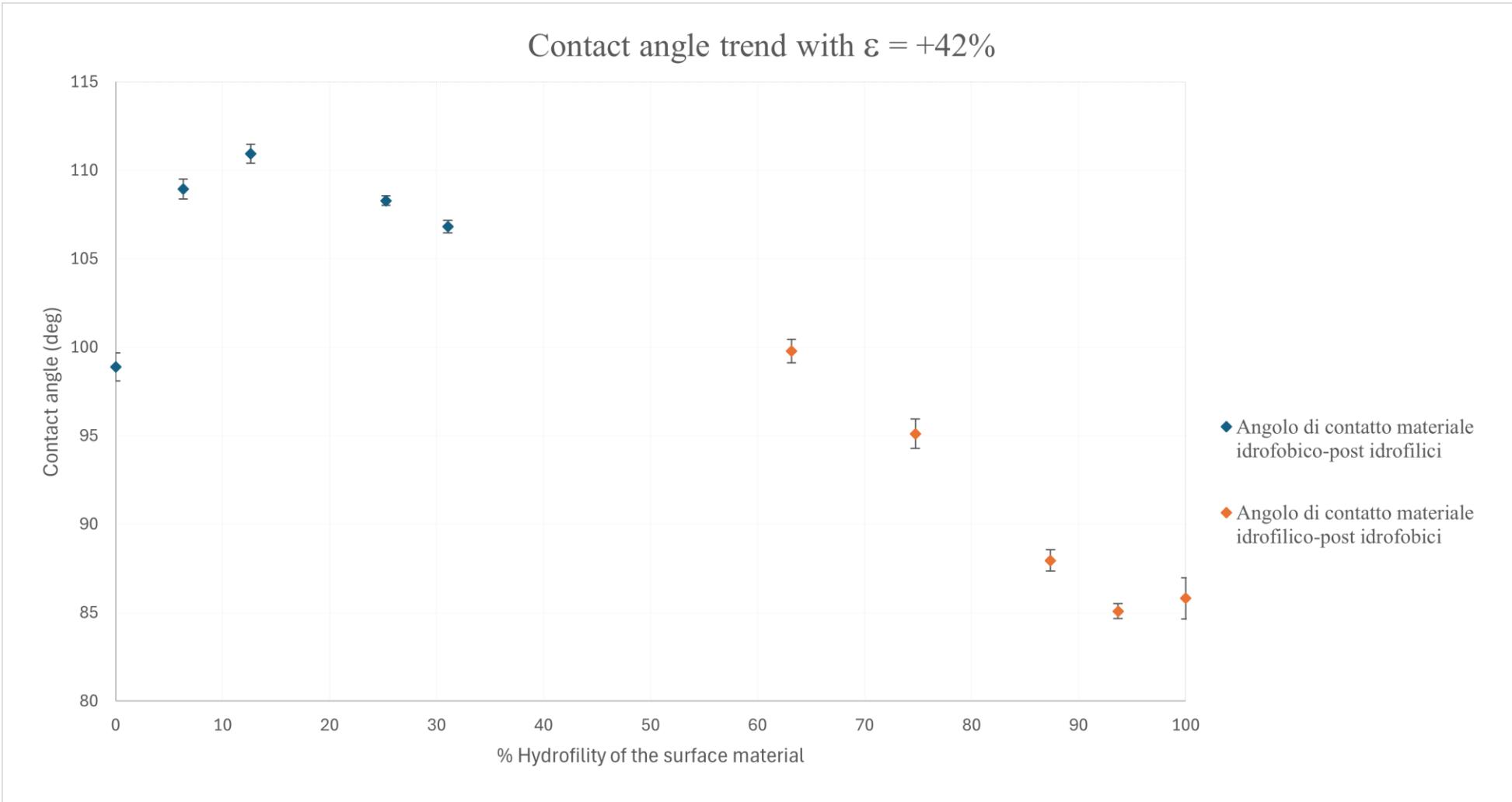
Equazione di Young-Duprè

$$\theta = \arccos\left(\frac{\Delta W}{\gamma_{LG}} - 1\right)$$

I risultati numerici sono differenti poiché, anziché l'energia libera, è stata usata l'energia potenziale. Si noti comunque che il *trend* è lo stesso e, quindi, non può essere effetto solo del *pinning*.



Andamento in un range più ampio



Riassumendo

L'obiettivo della tesi è stato comprendere come modificandola superficie di un materiale da omogeneo e idrofobico aggiungendo spot idrofilici, modificandone la forza attrattiva puntuale, si modificasse l'idrofilicità o idrofobicità complessiva del materiale, raggiungendo le seguenti conclusioni:

- Per la superficie omogenea l'angolo di contatto segue valori in accordo con il comportamento atteso;
- Per le superfici eterogenee il comportamento è complesso:
 - ci sono prove della presenza di *pinning* grazie all'isteresi dell'angolo di contatto
 - con approccio termodinamico si è compreso come non può essere l'unico contributo

Se questo studio teorico fosse confermato anche sperimentalmente, ci suggerisce che redigere scale di idrofobicità per singole specie in scala atomica per predire le proprietà di oggetti più complessi sia un approccio non completo e può aprire a numerosi applicazioni in ambito ingegneristico e biologico.

**Grazie per
l'attenzione!**

