

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Molhabilidade de Superfícies Reentrantes

Marion Lucia Silvestrini

Dissertação de Mestrado realizada sob orientação da Profa. Carolina Brito e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Maio 2017

Abstract

There are two possible extreme wetting states for a droplet placed on a surface: the Cassie-Baxter (CB) state with a droplet residing on top of rough grooves and the one characterized by the homogeneous wetting of the surface, called the Wenzel (W) state. In this work we present a theoretical model based on the global interfacial energies for both CB and W states to study the wetting behavior of pillared, simple and double reentrant surfaces. Due to the minimization of the energies associated to each wetting state, we predict the thermodynamic wetting state of the droplet for a given surface texture and obtain the apparent contact angle θ_C of the droplet in the stable state. First we use this model to find the geometries for pillared, simple and double reentrant surfaces that most enhance the droplet contact angle, and then we analyze the wetting behavior of surfaces with specific geometries for different values of the Young contact angle θ_Y , mimicking liquids with different surface tensions. Finally, we present a numerical study using Monte Carlo simulation of the cellular Potts Model in three dimensions. From the comparison between the theoretical and numerical contact angle, we verified that there is a dependence on the initial wetting state of the droplet, which suggests a metastable state. For the pillared and simple reentrant surfaces, we find only the CB metastable state, but, for double reentrant surface it is possible to find a W metastable state. Comparing with the wetting experiments performed on these surfaces types, we discuss some successes and some problems with the approach adopted in this work.

Resumo

Existem dois possíveis estados de molhabilidade extremos para uma gota colocada sobre uma superfície: o estado Cassie-Baxter (CB) tem a gota equilibrada sobre o topo dos pilares e o estado Wenzel (W), caracterizado pela molhabilidade homogênea da superfície. Neste trabalho apresentamos um modelo teórico baseado na energia interfacial global para ambos os estados CB e W para estudar o comportamento de superfície de pilares e com reentrância simples e dupla. A partir da minimização da energia associada a cada estado de molhabilidade, é possível prever o estado teórico termodinâmico de uma gota para uma dada superfície e obter o ângulo de contato aparente θ_C no estado estável. Usamos este modelo para encontrar geometrias para as superfícies de pilares e com reentrância que maximizem o ângulo de contato. Após, analisamos o comportamento de molhabilidade das superfícies específicas para diferentes valores do ângulo de contato de Young, θ_Y , simulando líquidos com diferentes tensões superficiais. Finalmente, apresentamos um estudo numérico usando simulação de Monte Carlo do Modelo de Potts Celular em três dimensões. A partir da comparação entre os ângulos de contato teórico e simulado, verificamos que existe uma dependência nos estados iniciais de molhabilidade da gota, o que sugere uma metaestabilidade desses estados. Para as superfícies de pilares e de reentrância simples, encontramos metaestabilidade apenas do estado CB, mas, para a superfície com reentrância dupla também encontramos metaestabilidade do estado W. Comparando com experimentos de molhabilidade realizados nestes tipos de superfície, discutimos alguns sucessos e problemas da abordagem adotada neste trabalho.

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus mais profundos agradecimentos para:

- Minha orientadora Dr. Carolina Brito pela ajuda constante;
- Os professores Dr. Mendeli Vainstein e Dr. Heitor Fernandes, pela disponibilização dos programas;
- Minha família, pelo apoio incondicional;
- Minhas amigas, em especial para Bruna Chies, pela ajuda com a correção do texto e pelo carinho;
- Rafael Barfknecht pela ajuda com as figuras e, principalmente, pelo carinho, paciência e apoio.

Lista de Figuras

1.1	Configuração de equilíbrio.	2
1.2	Definição de ângulo de histerese e exemplos de super hidrofobia na natureza. . .	3
1.3	Esquema dos estados teóricos Cassie-Baxter e Wenzel.	5
1.4	Seção 2D das superfícies utilizadas.	5
2.1	Definição do ângulo de Young θ_Y	6
2.2	Definição do ângulo de contato θ_C	7
2.3	Experimento de Kao	8
2.4	Parâmetros geométricos das superfícies analisadas.	10
2.5	Parâmetros geométricos da gota	10
2.6	Fluxograma do algoritmo de minimização de energia.	16
2.7	Gráfico das energias CB e W.	17
3.1	Estados iniciais na simulação de Monte Carlo.	19
3.3	Metaestabilidade.	20
3.2	Superfícies construídas nas simulações.	20
3.4	<i>Scatter plot</i> da superfície de pilares.	21

4.1	Diagrama do ângulo de contato de uma gota de água colocada sobre a superfície com pilares.	24
4.2	Diagrama de molhabilidade da superfície com pilares para diversos líquidos.	24
4.3	Diagramas de $\Delta\theta^{(2,1)}$ em função dos parâmetros (h, a).	26
4.4	Esquema das superfícies ótimas em função de θ_Y	27
4.5	Diagramas de molhabilidade para uma gota de água, $\theta_Y = 114^\circ$, colocada sobre as três superfícies: com pilares, com reentrância simples e dupla.	28
4.6	Ângulo de contato em função da tensão superficial líquido-gás σ_{GL}	31
4.7	Ângulo de contato θ_C em função de θ_Y para cada superfície.	32
4.8	Diagrama de molhabilidade para a superfície com pilares com $\theta_Y = 114^\circ$	34
4.9	<i>Scatter plot</i> da superfície com reentrância dupla.	35
4.10	Seção transversal da configuração final da gota para dois pontos.	36
5.1	Superfície fractal.	40

Sumário

Abstract	i
Resumo	iii
Agradecimentos	iv
Lista de Figuras	v
1 Introdução	2
2 Modelo Teórico	6
2.1 Contexto Histórico	6
2.1.1 Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter	7
2.1.2 Experimento de Kao	8
2.2 Modelo de Energia Global	9
2.2.1 Considerações sobre o modelo	11
2.2.2 Minimização da Energia	14
3 Modelo Numérico	18

4	Resultados	23
4.1	Diagrama de molhabilidade para a superfície com pilares	23
4.2	Intervalo de parâmetros que maximizam o ângulo de contato da gota	25
4.2.1	Superfície com pilares e com reentrância simples	25
4.2.2	Superfície com pilares, com reentrância simples e dupla	27
4.3	Superfície com pilares <i>vs</i> reentrâncias: ângulo de contato de uma gota em função de θ_Y	30
4.4	Metaestabilidade dos estados de molhabilidade	33
5	Conclusões e perspectivas	37
	Bibliografia	42

Capítulo 1

Introdução

Quando uma gota é depositada sobre uma superfície, ela pode apresentar diversos tipos de configurações finais, como mostra a figura (1.1), que dependem de fatores variados, mas principalmente de fatores como rugosidade, topologia e química da superfície, tipo de líquido, volume e maneira como a gota foi depositada. Cada configuração é caracterizada pelo ângulo que a gota forma com a superfície, chamado de ângulo de contato θ_C . Para uma gota de água, os comportamentos extremos são chamados de *hidrofobia* e *hidrofilia* e ambos têm utilidades importantes no cotidiano.

Por exemplo, revestimentos hidrofílicos são úteis como anti-névoa, pois diminuem a tensão superficial da água e assim, a superfície se torna altamente hidrofílica, fazendo com que se forme um filme de água transparente [1]. Recentemente foi feito um estudo mostrando que superfícies hidrofóbicas também podem ter essa característica anti-névoa e, além dela, foi relatado que essa mesma superfície consegue evitar o congelamento dos vidros de carro, por exemplo [2, 3]. Outra utilidade importante de superfícies hidrofóbicas é para a indústria marítima, pois é possível fazer um revestimento em submarinos ou navios que diminuam a fricção com a água, aumentando o rendimento de combustível. A prevenção do contato com a água também é útil para reduzir a corrosão e impedir que organismos marinhos se grudem na superfície do submarino.

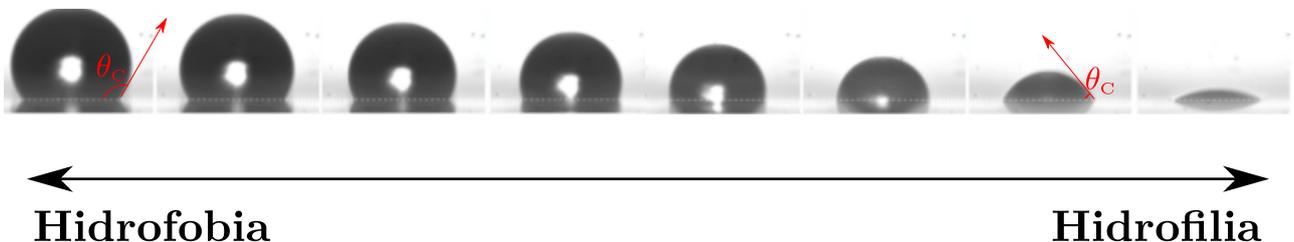


Figura 1.1: Diferentes configurações finais que uma gota pode ter após ser depositada sobre uma superfície; cada configuração é caracterizada pelo ângulo de contato, representado por θ_C . Figura retirada do artigo [4].



Figura 1.2: Esquerda: definição de ângulo avançado, θ_a e ângulo retardado, θ_r . Centro e direita: exemplos de super hidrofobia na natureza; figuras retiradas das referências [9] e [10], respectivamente.

Mais aplicações importantes da hidrofobia podem ser listadas: superfícies autolimpantes, úteis para a indústria têxtil, equipamentos cirúrgicos e até para prédios [5]. Por outro lado, superfícies hidrofílicas são adequadas para maximizar a absorção do líquido pelo substrato, como por exemplo, tinta de impressora [6]. Existem também filtros hidrofílicos, úteis na medicina e em campos bioquímicos, usados para separar bactérias, vírus, proteínas, etc [7].

Em 1805 Thomas Young argumentou que o ângulo de contato de uma gota de água colocada sobre uma superfície idealmente lisa é univocamente definido pela tensão superficial entre as interfaces sólido do substrato, líquido da gota e ar. Mais de 100 anos depois, em 1936, Robert Wenzel analisou o comportamento de uma gota de água quando colocado sobre uma superfície rugosa e constatou que o ângulo de contato, definido como θ_C , geralmente difere do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície lisa [8].

Molhabilidade é definida como a capacidade de uma gota em se manter sobre uma superfície sólida, resultante de interações intermoleculares. Quanto maior o grau de molhabilidade, o líquido tem maior afinidade com a superfície, logo, é absorvido pelo substrato até formar um filme, $\theta_C \sim 0^\circ$. Em seu trabalho, Wenzel argumentou que a rugosidade aumenta o estado de molhabilidade: superfície hidrofóbica se tornaria super hidrofóbica ao adicionar rugosidade.

Estados super hidrofóbicos são caracterizados por terem ângulo de contato muito alto, na ordem de $\theta_C \geq 150^\circ$ e baixo ângulo de histerese, definido como $\theta_h = \theta_a - \theta_r$, onde θ_a é o ângulo avançado e θ_r o ângulo retardado, mostrados na figura (1.2-esquerda). Quanto menor o ângulo de histerese mais a gota se mantém no formato esférico, facilitando sua mobilidade. Na natureza existem vários exemplos de super hidrofobia, como a aranha d'água, que tem pelos hidrofóbicos, possibilitando que ela caminhe sobre a água, figura (1.2-centro). Outro exemplo conhecido é o da planta aquática conhecida como Lótus, cujas folhas apresentam essa mesma característica, figura (1.2-direita).

A partir do conhecimento do fenômeno de super hidrofobia da folha de Lótus e outras superfícies naturais, foi possível a realização de diversos experimentos [4, 11, 12, 13, 14, 15],

modelos e simulações [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] desenvolvidos para melhorar o entendimento dos elementos necessários para produzir uma superfície texturizada super hidrofóbica. Entretanto, recentemente existe uma grande demanda em entender a *omnifobia*.

Superfícies omnifóbicas são definidas como superfícies que repelem líquidos com alta e com baixa tensão superficial. Quando um líquido com baixa tensão superficial, como óleo ou vários alcanos (hidrocarbonetos), é colocado sobre uma superfície, o líquido molha toda a superfície e chega a ângulo de contato perto de zero. Em 2007, Robert Cohen e seu grupo desenvolveram superfícies super oleofóbicas e então cunharam o termo *omnifobia* [23]. Esse estudo abriu portas para diversas simulações [24, 25, 26, 27], experimentos [28, 29, 30] e trabalhos teóricos [31, 32, 33] para entender este comportamento.

As utilidades de superfícies omnifóbicas no cotidiano são variadas. Por exemplo, revestimento omnifóbico é útil para a indústria têxtil como uma característica autolimpante [30, 34, 35]. Esse tipo de revestimento também seria útil para telas de celular com *touchscreen* ou até mesmo lentes dos óculos, para evitar a marca das digitais [36]. Também facilitaria a limpeza e conseqüentemente o melhor funcionamento de aparelhos auditivos. Na área cirúrgica um revestimento omnifóbico no interior dos equipamentos já é utilizado para que não haja concentração de sangue evitando contaminações [37]. Esse mesmo tipo de revestimento é usado para produzir efeito antibacteriano, conseguindo reduzir quase na totalidade a concentração de bactérias nos dispositivos cirúrgicos [38].

Um experimento recente mostrou que a introdução de uma reentrância na superfície com pilares altera o comportamento de molhabilidade de uma gota de diversos líquidos [39]. Os autores desenvolvem experimentalmente três superfícies e verificaram que, a superfície com reentrância dupla é a única que conseguem repelir líquidos com uma variação grande de tensão superficial, de $\sigma_{GL} = 72,8$ mN/m para a água até para o líquido de menor tensão superficial conhecida, o Perfluoro-hexano (C_6F_{14}), com $\sigma_{GL} = 10$ mN/m.

Neste trabalho buscamos melhor entender a fenomenologia e a dependência da topologia para superfícies omnifóbicas. Apresentaremos um modelo que leva em conta a termodinâmica do problema, ou seja, serão comparadas as energias superficiais dos estados Casie-Baxter (CB) e Wenzel (W). A figura (1.3) mostra como foram definidos ambos estados teóricos: à esquerda temos o estado Cassie-Baxter, definido como o estado que a gota se mantém estável em cima dos sulcos, e, à direita, temos o estado Wenzel, definido pela molhabilidade homogênea da superfície pelo líquido. Não existe definição correta do estado CB. Apesar de alguns autores argumentarem que a configuração onde a gota se mantém suspensa sobre os substratos é chamada de configuração fakir [32, 40], neste trabalho será sempre usado o termo Cassie-Baxter para descrever esta situação, como diversos autores usam [16, 18, 22, 41, 42].

O modelo de energia global para a superfície com pilares, como mostrada na figura (1.3),

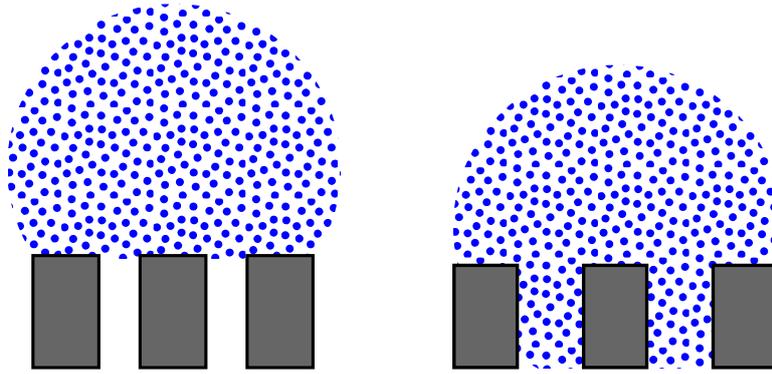


Figura 1.3: Esquerda: estado Cassie-Baxter. Direita: estado Wenzel.

já foi estudado por [43], juntamente com um estudo numérico usando simulações Monte Carlo para esta mesma superfície. Neste trabalho serão reproduzidos os resultados para superfície com pilares e apresentadas duas superfícies novas, que serão estudadas teórica e numericamente nos capítulos (2) e (3), respectivamente. A motivação do estudo destas superfícies específicas foi o resultado experimental encontrado por [39], onde mostraram comportamento omnifóbicos destes substratos. Um esquema da seção 2D das três superfícies (sem os parâmetros geométricos) a serem estudadas é apresentado na figura (1.4).

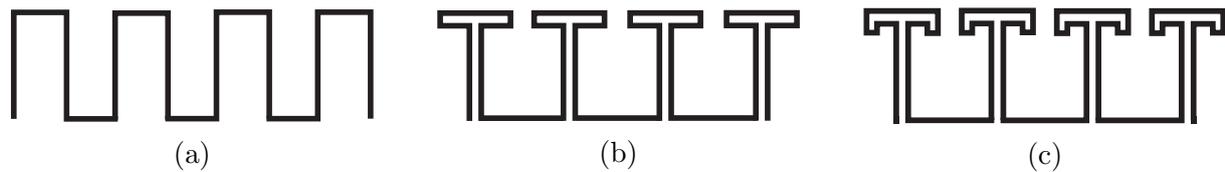


Figura 1.4: Seção 2D das superfícies (a) com pilares, (b) com reentrância simples e (c) com reentrância dupla.

O modelo teórico leva em conta todas as energias interfaciais associadas aos estados CB e W de um líquido depositado sobre a superfície. Para obter o estado de molhabilidade teórico, as energias associadas com os estados são minimizadas. O modelo e o procedimento de minimização nos permitem construir o diagrama de molhabilidade para as três superfícies com diferentes parâmetros geométricos e tipos de líquido. O objetivo principal é explorar o limite desta aproximação termodinâmica para entender o comportamento super-repelente devido à troca da topologia das superfícies.

No próximo capítulo será apresentado o modelo teórico e o procedimento de minimização para obter os estados teóricos para cada conjunto de parâmetros geométricos. Serão discutidas as equações de energia de cada estado para as diferentes superfícies e algumas considerações teóricas. No capítulo (3), é exposto o modelo numérico utilizando simulações de Monte Carlo e as vantagens que ele apresenta. Em seguida são apresentados os resultados no capítulo (4) e por último temos a conclusão e perspectivas.

Capítulo 2

Modelo Teórico

2.1 Contexto Histórico

Para superfícies idealmente lisas, o ângulo de contato é definido univocamente pelo ângulo de Young θ_Y , como mostra a figura (2.1). Thomas Young mostrou que esse ângulo resulta da interação entre os pares de fases sólido do substrato, líquido da gota e do ar:

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{GL} \cos(\theta_Y), \quad (2.1)$$

onde σ_{IJ} representa a tensão superficial (N/m^2) entre as fases I e J, índices para sólido (S), líquido (L) e gás (G). A equação (2.1) é chamada de Equação de Young. Nos experimentos em que gotas de óleos são depositadas em superfícies lisas é encontrado o estado de total molhabilidade Wenzel (W), ou seja, $\theta_Y \sim 0^\circ$ e o líquido é absorvido pelos substratos; também são encontrados estados hidrofóbicos com ângulo de contato não excedendo $\theta_Y \sim 120^\circ$, porém nunca são encontrados estados super hidrofóbicos. Veremos como a adição de rugosidade na superfície possibilitou a existência destes estados.

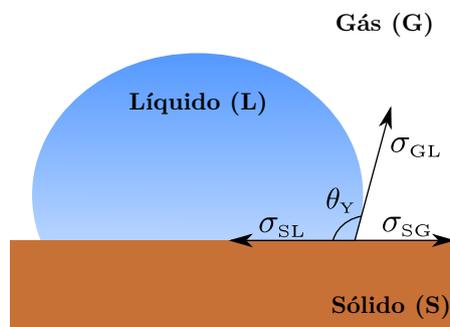


Figura 2.1: Definição de ângulo de Young θ_Y : ângulo de contato sobre uma superfície lisa.

2.1.1 Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter

Ao adicionar rugosidade à superfície o ângulo de contato difere do esperado pela equação (2.1). Esse fato foi estudado primeiramente por Robert Wenzel [8] em 1936, usando argumento geométrico baseado no *fator de rugosidade* r , a razão entre a área superficial e a área superficial aparente da superfície rugosa [44].

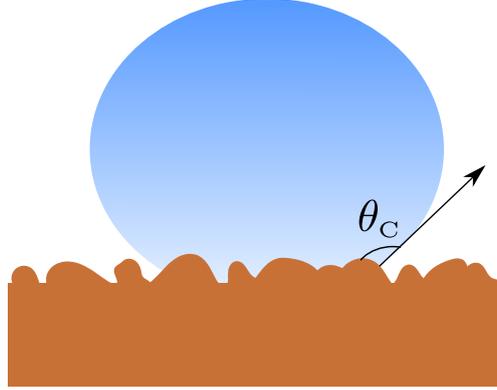


Figura 2.2: Definição do ângulo de contato θ_C de uma gota sobre uma superfície rugosa, o qual é diferente de θ_Y .

Uma gota posicionada sobre uma superfície rugosa vai se espalhar até encontrar a configuração de equilíbrio, caracterizada pelo ângulo de contato aparente θ_C (distinto do ângulo de Young), figura (2.2). A rugosidade aumenta a energia do sólido por um fator r (superfícies lisas têm $r = 1$), assim, o ângulo de contato para superfície rugosa é dado pela equação de Wenzel:

$$\cos \theta_C = r \cos \theta_Y, \quad (2.2)$$

onde θ_C é o ângulo de contato aparente e θ_Y o ângulo de Young da gota¹. A relação de Wenzel (2.2) implica que a rugosidade aumenta o estado de molhabilidade, ou seja, sólidos hidrofílicos ($\theta_Y < 90^\circ$) se tornam mais hidrofílicos quando $r > 1$. Por outro lado, sólidos hidrofóbicos ($\theta_Y > 90^\circ$) terão aumento na hidrofobicidade.

Por outro lado, o modelo de Cassie-Baxter assume a existência de ar entre as rugosidades. Definindo ϕ_s como a fração do sólido em contato com o líquido, a equação de Cassie-Baxter pode ser escrita como:

$$\cos \theta_C = -1 + \phi_s(1 + \cos \theta_Y). \quad (2.3)$$

¹Essa relação vale quando o raio da gota é muito maior que o tamanho dos defeitos [45, 46, 47]. No limite em que o raio da gota é comparável ao tamanho dos defeitos, o ângulo de contato da gota depende do próprio raio da gota [45, 46], como veremos na seção (2.2).

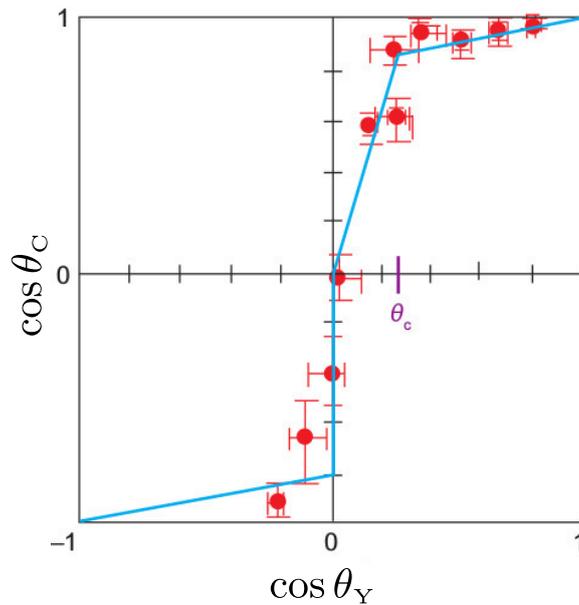


Figura 2.3: Experimento de Kao: cosseno do ângulo de contato θ_C de uma superfície texturizada em função do cosseno do ângulo de Young θ_Y da mesma superfície porém lisa ($r = 1$). Imagem modificada retirada da referência [49].

Diferentemente da equação de Wenzel, a equação (2.3) admite a existência de $\theta_C > 90^\circ$ mesmo para $\theta_Y < 90^\circ$. Ou seja, o modelo de Cassie prevê a possibilidade de haver um sólido hidrofóbico mesmo que o líquido em contato tenha baixa tensão superficial.

2.1.2 Experimento de Kao

Pesquisadores da Kao Corporations no Japão construíram diferentes substratos, rugosos e lisos. Então compararam o ângulo de contato θ_C das amostras rugosas com o ângulo de contato das amostras lisas [48, 49]. Para variar θ_Y eles usaram diferentes tipos de líquidos. O resultado está mostrado na figura (2.3), onde é graficado o cosseno do ângulo de contato aparente θ_C como função do cosseno do ângulo de contato θ_Y , mostrando as modificações das propriedades de molhabilidade geradas pela rugosidade da superfície.

Pela figura (2.3) vemos que o valor mínimo de $\cos \theta_Y \approx -0.3$, o que corresponde a um ângulo $\approx 107^\circ$, confirmando que, para superfícies lisas, o ângulo de contato de uma gota de água nunca excede 120° . O modelo de Wenzel afirma que a rugosidade aumenta o estado de molhabilidade, e o experimento apresentado corrobora com esse argumento. Na região do gráfico onde $\cos \theta_Y < 0$, que corresponde a $\theta_Y > 90^\circ$ vemos um salto no valor de θ_C , podendo chegar a $\theta_C \sim 170^\circ$. Ou seja, uma gota deste líquido que teria um comportamento hidrofóbico quando posto em uma superfície lisa poderá ter um comportamento super hidrofóbico quando colocado sobre a superfície fractal. No final do capítulo (5) é discutido como perspectiva deste trabalho a aplicação do modelo teórico para superfícies fractais.

2.2 Modelo de Energia Global

Nesta seção desenvolvemos um modelo que leva em conta o custo da energia para criar interface entre diferentes fases quando uma gota de volume constante V_0 é posta sobre uma superfície de três tipos, figura (2.4). Este modelo foi usado previamente nas referências [4, 33, 42, 43] para estudar o caso da superfície com pilares, como mostradas nas figuras (2.4a) e (2.4b).

Neste trabalho serão reproduzidos os resultados encontrados para a superfície com pilares e adicionadas duas novas superfícies: figuras (2.4c) e (2.4e). A superfície representada na figura (2.4c) é chamada de superfície com reentrância simples e consiste em adicionar uma saliência horizontal. A terceira superfície, figura (2.4e), será referida como superfície com reentrância dupla e tem uma saliência vertical a mais. Todos os parâmetros geométricos das superfícies estão definidos nas imagens e os seus limites descritos na legenda.

Consideramos uma gota esférica tridimensional com parâmetros geométricos definidos na figura (2.5). Consideramos que a gota se estabiliza em dois possíveis estados, Cassie-Baxter (CB) ou Wenzel (W), figura (1.3). A energia total de cada estado ($s=W$ ou $s=CB$) é dada por $\Delta E^s = E_{\text{int}}^s - E_{\text{surf}}$, onde E_{int}^s é a energia da gota depositada sobre a superfície e E_{surf} é a energia da superfície sem a gota. Para o tamanho de gota considerado neste trabalho, a energia gravitacional da gota é da ordem de $\sim 10^{-4}$ vezes menor que a energia interfacial e então pode ser negligenciada.

No estado CB a gota toca apenas a parte superior das superfícies, que tem área w^2 para os três tipos de superfícies, indicadas na figura (2.4). Como o líquido não entra em contato com a parte interna da superfície, a energia da gota no estado Cassie-Baxter é a mesma para as três superfícies. Usando a relação de Young, $\sigma_{\text{SG}} - \sigma_{\text{SL}} = \sigma_{\text{GL}} \cos \theta_Y$, podemos escrever a energia do estado CB como:

$$\Delta E^{\text{CB}} = \sigma_{\text{GL}} [N^{\text{CB}} (d^2 - w^2(1 + \cos \theta_Y)) + S^{\text{CB}}], \quad (2.4)$$

onde $d = (w + a)$ e σ_{GL} é a tensão superficial líquido-gás. O numero total de pilares abaixo da gota é $N^s = \frac{\pi}{4}(2B^s/d)^2$, onde $B^s = R^s \sin(\theta_C^s)$ é o raio da base. A área superficial da casca esférica em contato com o ar é dado por $S^s = 2\pi R^{s2}[1 - \cos(\theta_C^s)]$.

Por outro lado, no estado Wenzel a gota entra em contato com a parte interna das superfícies. Assim, os termos da energia serão diferentes para cada tipo de superfície:

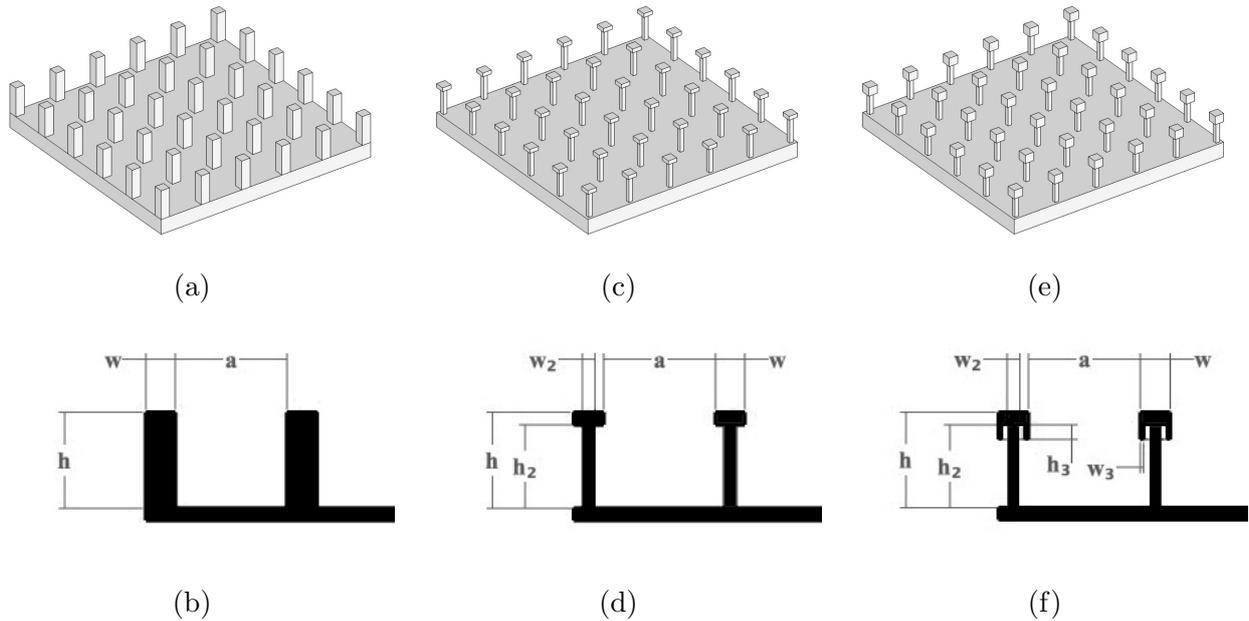


Figura 2.4: Superfícies analisadas. **(a),(c),(e)** Esquema 3D das superfícies com pilares, ou de tipo 1; com reentrância simples ou tipo 2; com reentrância dupla, ou de tipo 3, respectivamente. **(b)** Seção 2D da superfície com pilares e a definição de seus parâmetros geométricos: largura e altura do pilar e distância entre pilares, (w , h , a). **(d)** Definição dos parâmetros geométricos: largura da base do pilar $w_2 \in (0, w)$ e altura $h_2 \in (0, h)$, criando uma saliência vertical. **(f)** Definição dos parâmetros geométricos: a dupla reentrância é gerada adicionando outra saliência vertical com altura $h_3 \in (0, h_2)$ e largura $w_3 \in (0, (w - w_2)/2)$.

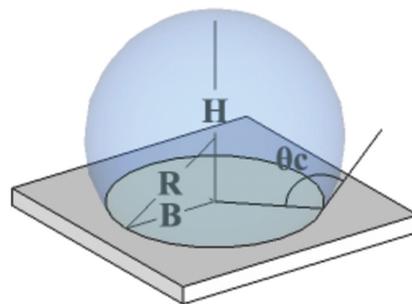


Figura 2.5: A gota estável assume o formato de uma casca esférica de raio R , raio da base B , altura H e ângulo de contato θ_c .

$$\Delta E_{(1)}^W = \sigma_{GL} [S_{(1)}^W - N_{(1)}^W \underbrace{(d^2 + 4wh)}_{T_1} \cos \theta_Y], \quad (2.5)$$

$$\Delta E_{(2)}^W = \sigma_{GL} [S_{(2)}^W - N_{(2)}^W (d^2 + 4wh + \underbrace{2(w^2 - w_2^2) - 4h_2(w - w_2)}_{T_2}) \cos \theta_Y], \quad (2.6)$$

$$\Delta E_{(3)}^W = \sigma_{GL} [S_{(3)}^W - N_{(3)}^W (d^2 + 4wh + 2(w^2 - w_2^2) - 4h_2(w - w_2) + \underbrace{4h_3(2w - w_3)}_{T_3}) \cos \theta_Y], \quad (2.7)$$

onde os subscritos 1, 2, 3 indicam os índices dos três tipos de superfície. Lembramos que os parâmetros geométricos das superfícies e da gota estão definidos nas figuras (2.4) e (2.5), respectivamente.

Para definir qual estado de molhabilidade é o estável, W ou CB, procuramos o estado de energia mínima para cada geometria e tipo de líquido. Como é feita uma comparação entre as energias e dado o fato que σ_{GL} multiplica cada equação, podemos definir $\sigma_{GL} = 1$; assim, a única informação sobre o tipo de líquido no modelo está contida em θ_Y . Na próxima subseção são discutidos os limites analíticos das equações a fim de comparação em diferentes superfícies e por fim é explicado detalhadamente o processo de minimização.

2.2.1 Considerações sobre o modelo

Nesta subseção consideramos o caso limite em que o volume do líquido dentro dos sulcos é suficientemente pequeno em relação ao volume da casca esférica, podendo ser desprezado. Assim, N^s e S^s são iguais para todas as superfícies e as equações de energia podem ser reescritas como:

$$\begin{aligned} \Delta E^{CB} &= S + N [d^2 - w^2(1 + \cos \theta_Y)], \\ \Delta E_{(1)}^W &= S - N T_1 \cos \theta_Y, \\ \Delta E_{(2)}^W &= \Delta E_{(1)}^W - N T_2 \cos \theta_Y, \\ \Delta E_{(3)}^W &= \Delta E_{(2)}^W - N T_3 \cos \theta_Y, \end{aligned}$$

com T_1, T_2, T_3 definidos nas equações (2.5) - (2.7). Note que T_2 pode ser zero quando $h_2 = h_2^* = \frac{(w + w_2)}{2}$, positivo ou negativo. $T_3 > 0$ sempre mas o valor de h_3 determina a relação entre as energias das superfícies. O parâmetro $h_3^* = [h_2 - h_2^*] \frac{(w - w_2)}{(2w - w_3)}$ é determinante na definição das relações da tabela (2.1).

A primeira questão a ser abordada é sobre a possibilidade de obtenção do estado CB

para uma gota posta sobre as três superfícies. Para que o estado termodinamicamente estável da gota seja Cassie-Baxter é necessário apenas que a energia relacionada a esse estado seja a menor. Analisando as equações concluímos que para o caso $\theta_Y > 90^\circ$ é matematicamente possível a relação $\Delta E^{CB} < \Delta E_{(i)}^W$ para os três tipos de superfície, $i = 1, 2, 3$. Isso implica que para o caso de líquidos com $\theta_Y > 90^\circ$, o estado termodinamicamente estável da gota pode ser Cassie-Baxter para todas as superfícies, dependendo dos parâmetros geométricos. Porém, para o caso $\theta_Y < 90^\circ$, não existe um conjunto de parâmetros para qualquer uma das três superfícies consideradas onde é possível termos o estado CB. Em termos de energia significa que $\Delta E^{CB} > \Delta E_{(i)}^W$ sempre, independentemente da superfície i .

Também é possível pesquisar qual o intervalo de valores dos parâmetros geométricos que aumenta a energia do estado W quando trocamos de tipo de superfície. Notem que mesmo nos casos em que o estado CB não é acessível, o fato da energia do estado W aumentar implica que o ângulo de contato da gota tem uma chance de aumentar. Em outras palavras, encontrar a condição em que $\Delta E_{(i)}^W$ aumenta está relacionado a um possível aumento de θ_c da gota. Vamos supor que estamos no regime $\theta_Y > 90^\circ$, então $\cos \theta_Y < 0$, assim temos

$$\Delta E_{(2)}^W = \Delta E_{(1)}^W + N T_2, \quad (2.8)$$

e $N > 0$ sempre. Podemos escrever T_2 como:

$$\begin{aligned} T_2 &= 2(w^2 - w_2^2) - 4h_2(w - w_2) \\ &= 2(w - w_2)(w + w_2) - 4h_2(w - w_2). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Lembrando da definição de $h_2^* = \frac{(w + w_2)}{2}$ e substituindo na equação (2.9) teremos:

$$T_2 = 4(w - w_2)(h_2^* - h_2). \quad (2.10)$$

Dependendo do sinal de T_2 , mais especificamente do sinal de $(h_2^* - h_2)$, já que $(w - w_2) \geq 0$ sempre, é possível definir a relação entre $\Delta E_{(2)}^W$ e $\Delta E_{(1)}^W$, ou seja, qual superfície, pilares ou reentrância simples, tem menor energia Wenzel. Quando $h_2^* > h_2 \implies T_2 > 0$ e assim $\Delta E_{(2)}^W > \Delta E_{(1)}^W$. A partir dessas relações é construída a primeira parte da tabela (2.1), que mostra a comparação entre as energias do estado W para os três tipos de superfície, indicando o intervalo de parâmetros geométricos em que a energia aumenta.

A segunda parte da tabela (2.1) compara as energias do estado Wenzel da gota colocada

sobre a superfície de reentrância simples e dupla. De novo supondo o regime $\theta_Y > 90^\circ$ ($\cos \theta_Y < 0$) temos:

$$\Delta E_{(3)}^W = \Delta E_{(2)}^W + N T_3. \quad (2.11)$$

Esta relação é mais direta porque $T_3 = 4h_3(2w - w_3) > 0$ sempre, logo, $\Delta E_{(3)}^W$ sempre será maior que $\Delta E_{(2)}^W$ quando $\theta_Y > 90^\circ$. Da mesma maneira, quando $\theta_Y < 90^\circ$, a energia do estado Wenzel da terceira superfície nunca será maior que a energia do estado Wenzel da segunda superfície.

A última parte da tabela é a relação entre as energias de uma gota colocada sobre uma superfície com pilares ($\Delta E_{(1)}^W$) e uma superfície com dupla reentrância ($\Delta E_{(3)}^W$). Para isso reescrevemos a eq. (2.7) como:

$$\Delta E_{(3)}^W = \Delta E_{(1)}^W - N \underbrace{[4h_2(w_2 - w) + 2(w^2 - w_2^2) + 4h_3(2w - w_3)]}_{T_4} \cos \theta_Y. \quad (2.12)$$

Definindo h_3^* como o valor para o qual $T_4 = 0$, temos:

$$h_3^* = [h_2 - h_2^*] \frac{(w - w_2)}{(2w - w_3)},$$

e usando essa definição podemos reescrever T_4 como

$$T_4 = 4(h_3 - h_3^*)(2w - w_3)$$

vemos que T_4 pode ser zero, positivo ou negativo, dependendo apenas de $(h_2 - h_2^*)$. No regime $\theta_Y > 90^\circ$ a equação (2.12) é reescrita como $\Delta E_{(3)}^W = \Delta E_{(1)}^W + N T_4$. Se $h_2 < h_2^*$ então $h_3^* < 0$, o que implica que $T_4 > 0$ e assim a energia do estado Wenzel para a superfície com dupla reentrância é maior que a energia para a superfície com pilares. Quando $h_2 > h_2^*$ então h_3^* pode ser positivo ou negativo. Teremos essa mesma relação das energias quando $h_3 < h_3^*$. Fazendo estes mesmos cálculos, porém com $\theta_Y < 90^\circ$ nos possibilita construir a tabela a seguir.

Usando as desigualdades mostradas na tabela (2.1) é possível construir a tabela (2.2) com todas as possíveis relações teóricas entre o ângulo de contato θ_C da gota colocada sobre as superfícies e as condições geométricas para cada caso.

	$\Delta E_{(2)}^W > \Delta E_{(1)}^W$	$\Delta E_{(3)}^W > \Delta E_{(2)}^W$	$\Delta E_{(3)}^W > \Delta E_{(1)}^W$
$\theta_Y > 90^\circ$	$h_2 < h_2^*$	sempre	(a) $h_2 < h_2^*$ ou (b) $h_2 > h_2^*$ e $h_3 > h_3^*$
$\theta_Y < 90^\circ$	$h_2 > h_2^*$	nunca	$h_2 > h_2^*$ e $h_3 < h_3^*$

Tabela 2.1: A tabela mostra o intervalo de parâmetros geométricos para cada relação entre energias do estado W da gota colocada sobre diferentes superfícies. Lembramos das definições:

$$h_2^* = \frac{(w + w_2)}{2} \text{ e } h_3^* = [h_2 - h_2^*] \frac{(w - w_2)}{(2w - w_3)}.$$

Relações entre θ_C para as três superfícies		Condições geométricas
$\theta_Y < 90^\circ$	$\theta_Y > 90^\circ$	
$\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$	$\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$	$h_2 < h_2^*$
$\theta_2 > \theta_3 > \theta_1$	$\theta_1 > \theta_3 > \theta_2$	$h_2 > h_2^*$ e $h_3 < h_3^*$
$\theta_2 > \theta_1 > \theta_3$	$\theta_3 > \theta_1 > \theta_2$	$h_2 > h_2^*$ e $h_3 > h_3^*$
$\theta_2 > \theta_1 = \theta_3$	$\theta_3 = \theta_1 > \theta_2$	$h_2 > h_2^*$ e $h_3 = h_3^*$
$\theta_2 = \theta_1 > \theta_3$	$\theta_3 > \theta_2 = \theta_1$	$h_2 = h_2^*$

Tabela 2.2: Resumo das possíveis relações matemáticas entre θ_C para as três superfícies e suas condições geométricas.

É importante notar que a análise das equações desenvolvida nesta seção nos fornece o intervalo de parâmetros para o qual a energia de um estado pode superar a energia do outro estado ou aumentar o ângulo de contato da gota. Porém, esta análise não consegue prever qual é o valor do ângulo de contato aparente θ_C que a gota teria quando colocada sobre cada uma dos três tipos de superfície. Para encontrarmos os valores numéricos do ângulo de contato da gota para cada superfície, é necessário implementar o processo de minimização explicado a seguir, na seção (2.2.2).

Em experimentos de evaporação de gotas, eventualmente o volume da gota se torna suficientemente pequeno comparado com a escala típica de rugosidade e a transição do estado CB para W é observada [4, 12, 43, 42]. Nesses casos o volume abaixo dos sulcos compete com o termo do volume da casca esférica e algumas das considerações feitas acima podem falhar.

2.2.2 Minimização da Energia

Para decidir qual estado de molhabilidade (W ou CB) é favorável do ponto de vista termodinâmico, minimizamos as equações de energia global derivadas acima e comparamos a energia mínima para cada estado. Este processo de minimização foi discutido na referência [43] para a superfície de pilares. Ao final desta seção é mostrado um fluxograma do método.

Considerando a superfície de tipo 1, são fixados os parâmetros geométricos (h , a , w) e as propriedades químicas, ou seja θ_Y , e é feita a seguinte questão: se uma gota com volume

constante V_0 é posta sobre a superfície, qual será o estado final de molhabilidade, Wenzel ou Cassie-Baxter? Se a geometria e θ_Y estão fixos, as energias expressas nas equações (2.4) e (2.5) apenas dependem do raio da gota R^s e do ângulo de contato θ_C^s .

O volume de uma casca esférica com raio R e ângulo de contato θ_C é dado por

$$V_{\text{cap}}(R, \theta_C) = \frac{\pi}{12} R^3 (\cos(3\theta_C) - 9 \cos(\theta_C) + 8). \quad (2.13)$$

No estado CB o volume da gota é apenas o volume da casca esférica, $V_{\text{cap}}(R^{\text{CB}}, \theta_C^{\text{CB}})$, enquanto que no estado W é necessário levar em conta o volume entre os sulcos:

$$V_{(1)}^{\text{W}}(R_{(1)}^{\text{W}}, \theta_{(1)}^{\text{W}}) = V_{\text{cap}}(R_{(1)}^{\text{W}}, \theta_{(1)}^{\text{W}}) + N_{(1)}^{\text{W}}(d^2 - w^2)h, \quad (2.14)$$

$$V_{(2)}^{\text{W}}(R_{(2)}^{\text{W}}, \theta_{(2)}^{\text{W}}) = V_{\text{cap}}(R_{(2)}^{\text{W}}, \theta_{(2)}^{\text{W}}) + N_{(2)}^{\text{W}} [(d^2 - w^2)h + (w^2 - w_2^2)h_2], \quad (2.15)$$

$$V_{(3)}^{\text{W}}(R_{(3)}^{\text{W}}, \theta_{(3)}^{\text{W}}) = V_{\text{cap}}(R_{(3)}^{\text{W}}, \theta_{(3)}^{\text{W}}) + N_{(3)}^{\text{W}} [(d^2 - w^2)h + (w^2 - w_2^2)h_2 - 4h_3w_3(w - w_3)], \quad (2.16)$$

quando os parâmetros geométricos da superfície, o ângulo de Young e o ângulo de contato são definidos, a solução para R^s é encontrada analiticamente.

Para encontrar a energia mínima do estado CB para a primeira superfície seguimos a seguinte estrutura: (i) Computamos o raio R^{CB} a partir da resolução da equação cúbica do volume para o estado CB, equação (2.13). (ii) O ângulo de contato é variado, $\theta_C^i \in (0, \pi]$ e para cada valor de ângulo de contato é computada a diferença de energia ΔE^{CB} associada com os parâmetros usando as equações (2.4) e (2.5). (iii) Comparamos as energias encontradas para ΔE^{CB} e armazenamos a energia mínima, $\Delta E_{\text{min}}^{\text{CB}}$. Para o estado W o processo é similar. Calculamos R^{W} a partir da equação (2.14) e a energia mínima com a equação (2.5) e armazenamos a energia mínima $\Delta E_{\text{min}}^{\text{E}}$. (iv) O estado termodinamicamente estável será o de menor energia. Assim, se $\Delta E_{\text{min}}^{\text{W}} < \Delta E_{\text{min}}^{\text{CB}}$, Wenzel é o *estado estável termodinâmico*.

A figura (2.6) apresenta um fluxograma do algoritmo usado para encontrar a energia mínima para os estados CB e W e então decidido qual é o estado teórico termodinamicamente estável do sistema. O fluxograma mostra o algoritmo usado para a superfície de pilares. A expansão do procedimento para a segunda ou terceira superfície é direta. Para a superfície com reentrância simples fixamos os parâmetros (h, a, w, h_2, w_2) e minimizamos as equações (2.4) e (2.6). A mesma extensão pode ser feita para superfície com reentrância dupla, usando as equações (2.4) e (2.7) e a equação cúbica de volume associada a esta superfície. Este processo pode ser aplicado para qualquer conjunto de parâmetros (h, a, w) e valor θ_Y para construir o diagrama de fases de molhabilidade para a superfície escolhida.

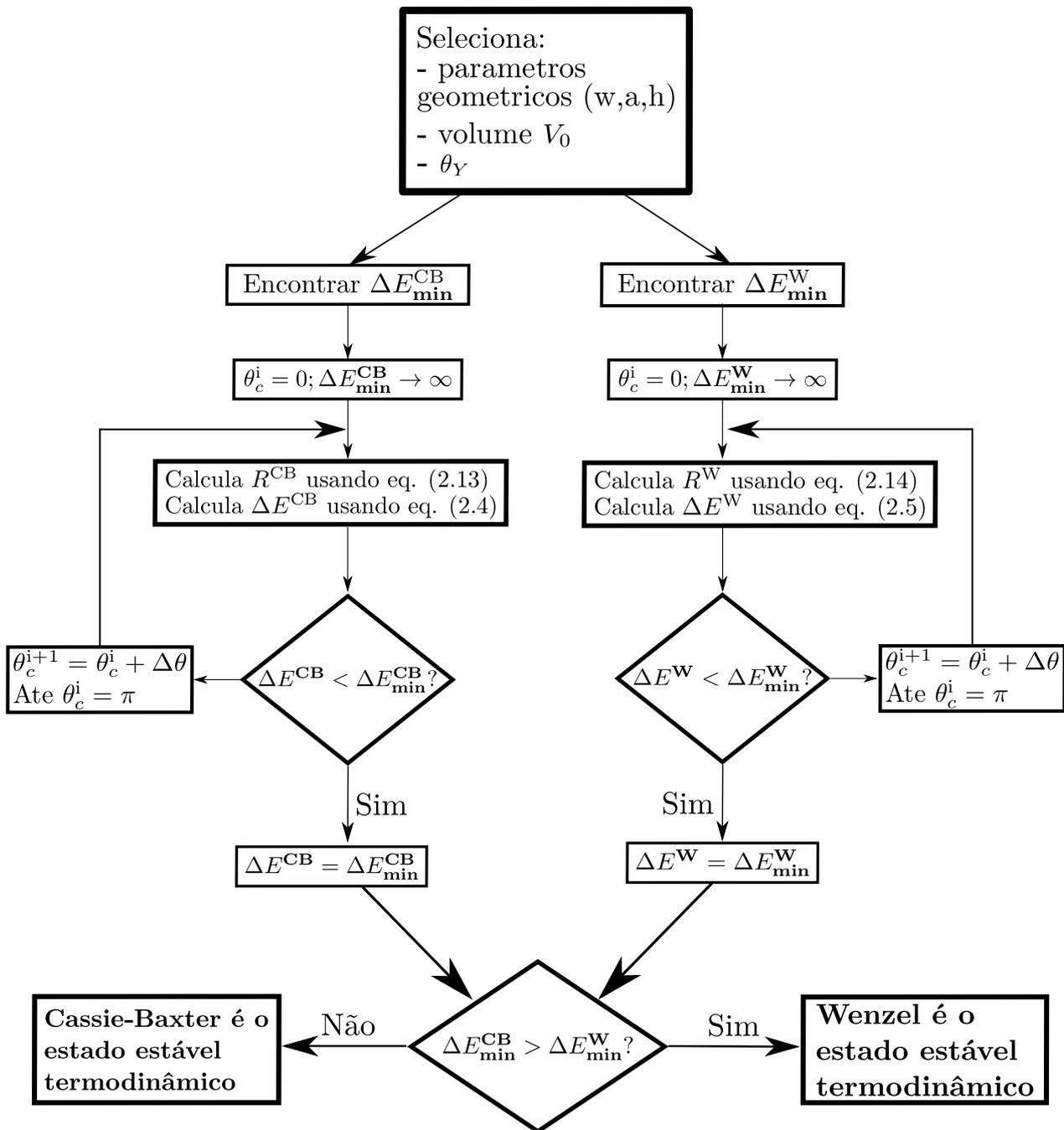


Figura 2.6: Fluxograma do algoritmo de minimização de energia para a superfície de pilares.

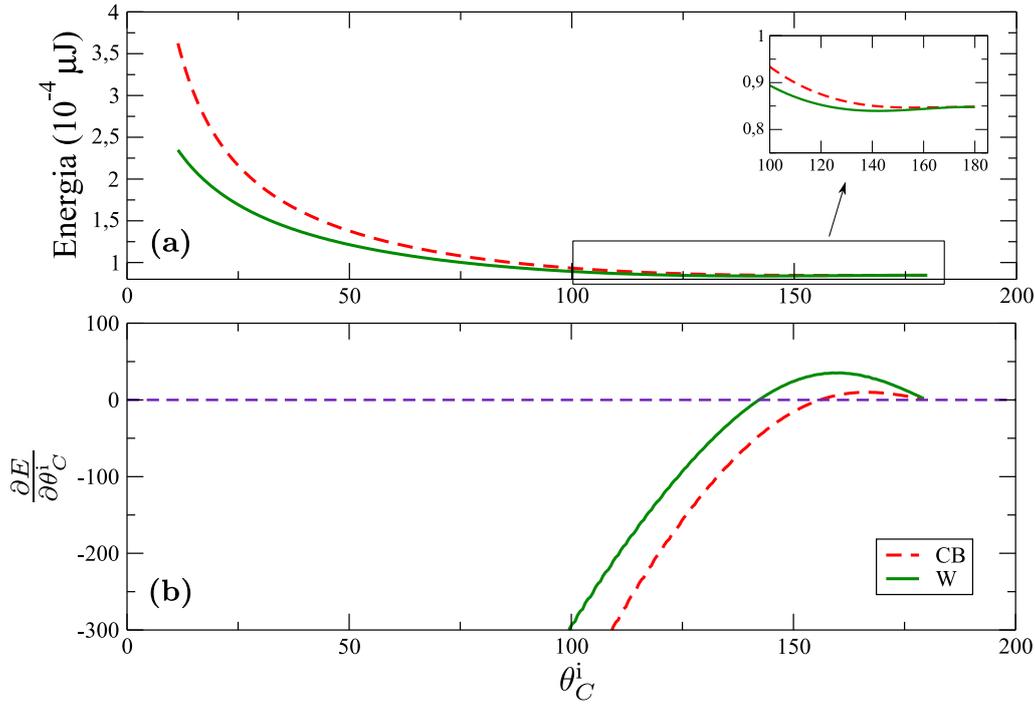


Figura 2.7: **(a)** Gráfico das energias usando as equações (2.4) e (2.5). A linha vermelha tracejada representa a energia do estado Cassie-Baxter, ΔE^{CB} , e a linha verde contínua representa a energia do estado Wenzel, ΔE^{W} , em fun o de θ_C^i . O inset mostra o zoom das curvas das duas energias. **(b)** Gráfico das derivadas das energias em fun o de θ_C^i . A linha pontilhada mostra em que valor de θ_C^i as energias têm seu valor mínimo.

A figura (2.7)-(a) mostra o gráfico de ΔE^{CB} com linhas vermelhas e ΔE^{W} com linhas verdes em fun o de $\theta_C^i \in (0, \pi]$, a partir das equa es (2.4) e (2.5), respectivamente. No gráfico (2.7)-(b) foi desenhada a derivada das duas energias, mantendo a legenda de cores. A partir deste gráfico,   possível ver que existe apenas um ponto em que as derivadas são exatamente zero, logo, existe apenas um mínimo de energia para cada estado, que são definidos como $\Delta E_{\text{min}}^{\text{CB}}$ e $\Delta E_{\text{min}}^{\text{W}}$. Neste caso, a energia do estado teórico W   menor (a derivada   maior), conseqüentemente, o estado estável termodinâmico deste ponto   Wenzel. Por fim, o valor de θ_C que corresponde ao mínimo do estado teórico   definido como o ângulo de contato de equilíbrio da gota, θ_C .

  sabido que existe metaestabilidade neste sistema [23, 28, 44, 50], que se relaciona com a existência de uma barreira de energia que a gota precisa superar para transitar de um estado a outro. Porém, o modelo teórico não consegue prever este comportamento. Devido a esta limita o, no próximo capítulo   apresentado o Modelo de Potts usando simula es numéricas de Monte Carlo.

Capítulo 3

Modelo Numérico

Recentemente, simulações de Monte Carlo (MC) do Modelo de Potts Celular (MPC) [51, 52] foram usadas para modelar gotas em superfícies superhidrofóbicas [19, 20, 53]. Neste capítulo apresentaremos o Modelo de Potts tridimensional, recapitulando resultados já encontrados em [43] e estendendo a simulação para as superfícies de tipo 2 e 3, com reentrância simples e dupla, respectivamente.

O modelo consiste em um sistema de três estados em uma rede cúbica simples e cada estado representa uma fase: sólida, líquida e gasosa. Este modelo apresenta as características necessárias para descrever a situação física, ou seja, a existência de interface entre sólido/líquido/gás na presença de campo gravitacional. O Hamiltoniano usado é:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} E_{s_i,s_j} (1 - \delta_{s_i,s_j}) + \lambda \left(\sum_i \delta_{s_i,1} - V_T \right)^2 + mg \sum_i h_i \delta_{s_i,1}. \quad (3.1)$$

Os sítios $s_i \in \{0, 1, 2\}$ representam gás, líquido e sólido, respectivamente. O primeiro termo descreve a interação entre os sítios que representam diferentes estados, ou seja, o termo será não nulo apenas quando $s_i \neq s_j$. O segundo termo consiste no volume da gota, onde V_T é o volume alvo, uma restrição para manter o volume total constante e λ limita a compressibilidade do líquido. O último termo representa a gravidade. A partir das simulações foi confirmado que a energia gravitacional é pequena quando a gota está em contato com a superfície, se comparado aos outros termos, logo, pode ser negligenciada.

A primeira soma do Hamiltoniano é sobre os pares de vizinhos (26 sítios excluindo o central); E_{s_i,s_j} é a energia de interação de s_i e s_j de diferentes estados e δ_{s_i,s_j} é a delta de Kronecker. O último termo é a energia gravitacional, onde $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ é a aceleração da

gravidade. $\delta_{s_i,1}$ indica que apenas os sítios com líquido contribuem para os termos de volume e energia gravitacional.

Para a tensão superficial sólido-gás assumimos uma superfície de Dimetil polissiloxano (Polydimethylsiloxane, PDMS) [4], assim $\sigma_{SG} = 25$ mN/m e $\sigma_{GL} = 70$ mN/m para água. A tensão superficial sólido-líquido é obtida a partir da relação de Young $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{GL} \cos(\theta_Y)$, onde $\theta_Y = 111^\circ$ é o ângulo de contato de uma gota de água em uma superfície lisa. A escala usada é tal que um espaçamento de rede corresponde a $1 \mu\text{m}$, assim as energias de interação $E_{s_i,s_j} = \sigma_{ij}A$, com $A = 1 \mu\text{m}^2$, são dadas por $E_{0,1} = 2.70 \times 10^{-9} \mu\text{J}$, $E_{0,2} = 0.96 \times 10^{-9} \mu\text{J}$ e $E_{1,2} = 1.93 \times 10^{-9} \mu\text{J}$.

O algoritmo de Metrópolis é usado para aceitar testes de troca de sítios [54]. É guardada uma lista dos sítios localizados na fronteira da gota, ou seja, na interface líquido-gás e líquido-sólido, já que serão apenas esses sítios que contribuirão para a variação de energia. Essa ferramenta é usada como forma de otimização do programa. Os sítios da interface são definidos como aqueles que têm pelo menos um vizinho com estado diferente do seu, entre os 18 primeiros e segundos vizinhos¹.

A cada passo de Monte Carlo é escolhido um sítio na interface, líquido ou gás², que será randomicamente mudado de estado. Se a variação de energia da mudança de estado é negativa, o algoritmo aceita e o sítio passa a ter este novo estado. Por outro lado, se a variação for positiva, o algoritmo aceita com probabilidade $e^{(-\beta\Delta H)}$, onde $\beta = 1/T$ é o inverso da temperatura efetiva do MPC [52], que age como ruído que possibilita a exploração do espaço de fase. Neste trabalho será usado $T = 13$ porque permite uma flutuação no sistema com uma taxa de aceite de, tipicamente, $\sim 22\%$. A simulação tem 10^6 Monte Carlo Steps (MCS) e os últimos 2×10^5 MCS são usados para medir observáveis de interesse. São usadas pelo menos 5 condições iniciais (CI) para cada conjunto de parâmetros na simulação.

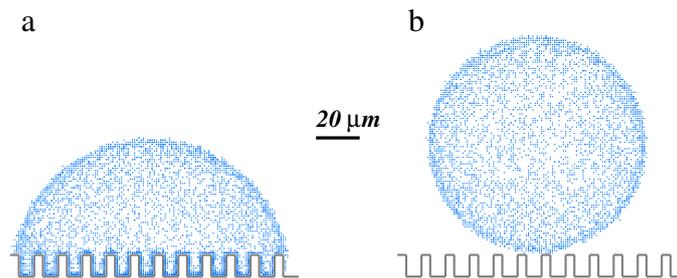


Figura 3.1: Estados iniciais da simulação de Monte Carlo para estado (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter na superfície de tipo 1. A gota tem $R_0 = 50 \mu\text{m}$; largura, altura e distância entre pilares são dados, respectivamente por $w = 5 \mu\text{m}$, $h = 10 \mu\text{m}$ e $a = 6 \mu\text{m}$. Figura retirada do trabalho [43].

¹Essa vizinhança menor é usada para que seja possível obter uma gota esférica apesar da rede cúbica.

²Sítios que correspondem ao estado sólido não podem trocar de estado.

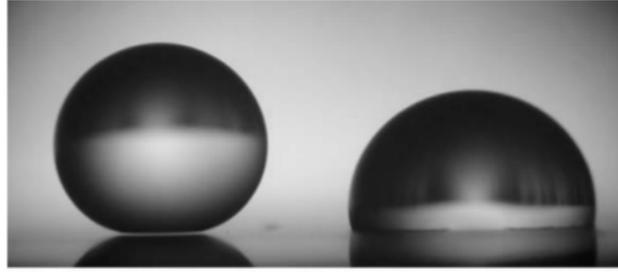


Figura 3.3: Representação de metaestabilidade: gota à esquerda foi depositada cuidadosamente sobre a superfície enquanto a gota à direita foi lançada em cima da superfície. Figura retirada do trabalho [40].

O sistema pode ser inicializado no estado CB ou W, como mostrado na figura (3.1). No estado Cassie-Baxter a gota é colocada levemente acima da superfície e é permitida que relaxe sobre a influência da gravidade. Neste caso a energia gravitacional é importante até a gota encontrar a superfície. Quando inicializada no estado Wenzel é criado um hemisfério com o mesmo volume inicial V_0 do estado CB, ou seja, $V_0 \approx V_T = \frac{4}{3}\pi R_0^3$. Para que as flutuações do volume sejam menores que 1% do volume alvo V_T , $\lambda = 10^{-9} \mu J / (\mu m)^6$.

Duas quantidades básicas são medidas: raio da base B e altura da gota H , como mostrados na figura (2.5). Essas quantidades são usadas para calcular o ângulo de contato da gota θ_c , o número de pilares abaixo da gota e o raio R_0 . Assumimos que a gota tem uma casca esférica. A figura (3.1) é um exemplo dos dois possíveis estados iniciais de molhabilidade em que iniciamos a gota na simulação: (a) estado Wenzel e (b) estado Cassie-Baxter, ambas têm o mesmo raio inicial $R_0 = 50 \mu m$ e, conseqüentemente, têm o mesmo volume.

Como o Hamiltoniano é o mesmo para as três superfícies, o que muda na simulação da superfície de pilares e com reentrância é a construção dos substratos. A figura (3.2) mostra as três superfícies. Neste exemplo, a altura, largura e distância entre os pilares é a mesma, $w = 5 \mu m$, $h = 8 \mu m$ e $a = 6 \mu m$. Na superfície de tipo 2 temos $w_2 = 1 \mu m$ e $h_2 = 2 \mu m$ e na superfície de tipo 3 temos $w_3 = 1 \mu m$ e $h_3 = 2 \mu m$.

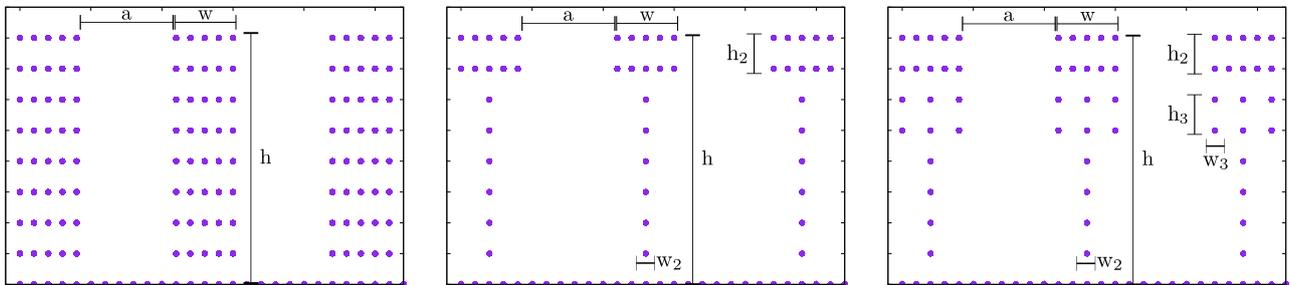


Figura 3.2: Superfícies usadas nas simulações.

A transição espontânea do estado Cassie-Baxter para Wenzel, ou seja, a quebra da hidrofobia, foi amplamente estudada e sabe-se que diversos fatores podem provocá-la, como vibração da superfície, pressão de Laplace [23, 28], impacto e evaporação da gota [33, 41, 42, 43]. Por exemplo, a figura (3.3)-esquerda mostra uma gota de água depositada cuidadosamente e que está no estado CB, enquanto (3.3)-direita é uma gota que foi lançada sobre a superfície e está no estado W. Pela figura vemos que o ângulo de contato da gota da esquerda é maior que o da direita. Neste exemplo, apesar da energia do estado Wenzel ser menor, quando ela é depositada cuidadosamente, a gota fica no estado Cassie-Baxter. Esse comportamento é interpretado como havendo a existência de uma grande barreira de energia para transicionar do estado CB para W e a gota não consegue ultrapassar essa energia. Experimentalmente, essa barreira é vencida quando a gota é lançada sobre a superfície. Assim, foi descoberto que existe metaestabilidade do estado Cassie-Baxter: apesar de não ser o de menor energia, é o estado no qual a gota estabiliza.

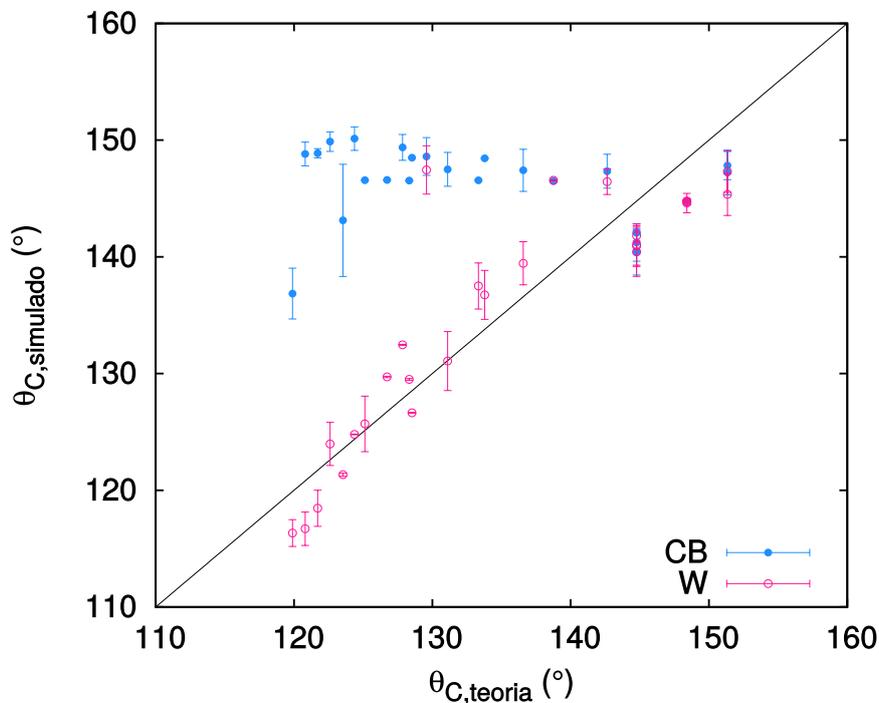


Figura 3.4: *Scatter plot* da superfície de pilares: gráfico do ângulo de contato simulado $\theta_{C,\text{simulado}}$ em função do ângulo de contato calculado teoricamente $\theta_{C,\text{teoria}}$. A linha contínua preta é a curva $y = x$, uma maneira de quantificar a concordância entre o ângulo de contato teórico e simulado.

Na referência [43] foi encontrada uma forte dependência do ângulo de contato em função da estado de molhabilidade inicial da gota. A figura (3.4) é uma reprodução do trabalho citado. O gráfico corresponde ao *scatter plot* do ângulo de contato θ_C para a superfície de pilares: o eixo horizontal é o ângulo de contato calculado pelo modelo teórico $\theta_{C,\text{teoria}}$ usando as equações (2.4) e (2.5) e o eixo vertical é o ângulo de contato médio calculado pelas simulações $\theta_{C,\text{simulado}}$.

Se houver acordo entre a teoria e as simulações, os pontos nesta figura devem ficar próximos à linha contínua $y = x$. As linhas verticais de cada ponto representam o desvio padrão das médias. Cada ponto tem fixo $R_0 = 50 \mu m$, $w = 5 \mu m$ mas diferentes valores de altura e distância entre pilares.

Pela figura (3.4) vemos que a dependência da condição inicial é importante, pois para as gotas começando no estado inicial Wenzel (círculos rosas abertos) existe um bom acordo, visto que a maioria dos pontos se encontra na curva preta $y=x$. Por outro lado, para as gotas simuladas começando no estado CB, representadas pelos círculos azuis fechados, temos um comportamento diferente. Em geral, mesmo se o ângulo de contato teórico é baixo, correspondendo ao estado teórico Wenzel, uma gota começando no estado Cassie-Baxter consegue se manter neste estado, com $\theta_{C,\text{simulado}} > 140^\circ$.

Este gráfico foi interpretado como a metaestabilidade do estado CB. Os pontos que têm baixo ângulo de contato teórico estão no estado Wenzel, ou seja, a energia Wenzel é menor. Entretanto, quando a gota é iniciada no estado CB, ela consegue manter grande ângulo de contato simulado. Isso se deve à grande barreira de energia; o estado de menor energia não é o mesmo estado em que a gota se encontra. A observação de metaestabilidade está de acordo com observações experimentais e simulações [44, 50, 55]. No capítulo seguinte serão discutidos os resultados para as simulações das superfícies com reentrância.

Capítulo 4

Resultados

Na seção (2.2.1) foram discutidas as relações entre as energias termodinâmicas dos estados Wenzel e Cassie-Baxter. Foi observado que, dependendo dos parâmetros geométricos, existem cinco relações possíveis entre o ângulo de contato da gota colocada sobre as três superfícies, resumidas na tabela (2.2). A partir dessas relações, buscamos encontrar um conjunto de parâmetros das superfícies que maximizam o ângulo de contato da gota. Para obter o valor numérico de θ_C é necessário aplicar o processo de minimização explicado na seção (2.2.2).

A primeira parte deste capítulo tem como objetivo explorar o diagrama de molhabilidade das três superfícies, quantificando quando a diferença de θ_C é máxima para todas as superfícies. Este estudo é feito com gotas de raio grande $R_0 = 1000 \mu m$. A segunda parte trata da simulação a partir do Modelo de Potts Celular (MPC), explicado no capítulo anterior. Por limitações técnicas, as simulações foram feitas para gotas com raio menor $R_0 = 50 \mu m$. Usando o MPC é possível estudar a dependência do estado inicial de molhabilidade e verificar a existência de barreira de energia para passar de um estado a outro [23, 28, 33, 44, 50].

4.1 Diagrama de molhabilidade para a superfície com pilares

A partir do processo de minimização das equações (2.4) e (2.5), é possível calcular o ângulo de contato para cada conjunto de parâmetros geométricos. Assim, varrendo os parâmetros $(h, a) \in [0, 100 \mu m]$ e fixando $w = 20 \mu m$, $R_0 = 1000 \mu m$ e $\theta_V = 120^\circ$, que corresponde a uma gota de água, obtemos o diagrama do ângulo de contato da gota quando colocada sobre a superfície de pilares, θ_1 , como função da altura dos pilares h e da distância entre pilares a , apresentado na figura (4.1). A linha pontilhada verde representa a transição entre os estados CB e W. Foram

destacados dois pontos e feita uma representação da gota no estado Cassie-Baxter (acima) e no estado Wenzel (baixo).

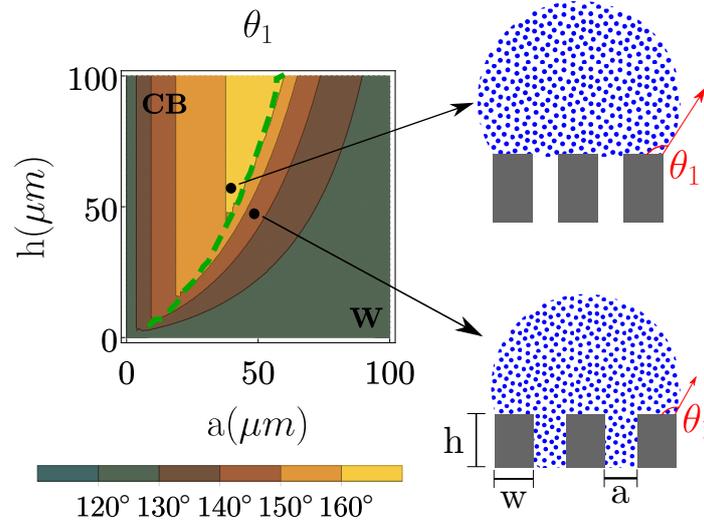


Figura 4.1: Diagrama do ângulo de contato de uma gota de água colocada sobre a superfície com pilares, θ_1 . Parâmetros fixos: $\theta_Y = 120^\circ$, $w = 20 \mu m$ e $R_0 = 1000 \mu m$.

Pela figura (4.1) é possível ver que na região CB existe um aumento maior do ângulo de contato θ_C , podendo chegar até $\sim 160^\circ$, regime super hidrofóbico. O diagrama de molhabilidade de uma gota de água é um resultado conhecido na literatura [39, 43]. Um dos objetivos deste trabalho é estudar os líquidos que têm baixas tensões superficiais, como óleos e hidrocarbonetos. Lembramos que, no modelo teórico, toda a informação do líquido está contida no ângulo de Young θ_Y , ou seja, podemos simular diferentes líquidos variando θ_Y .

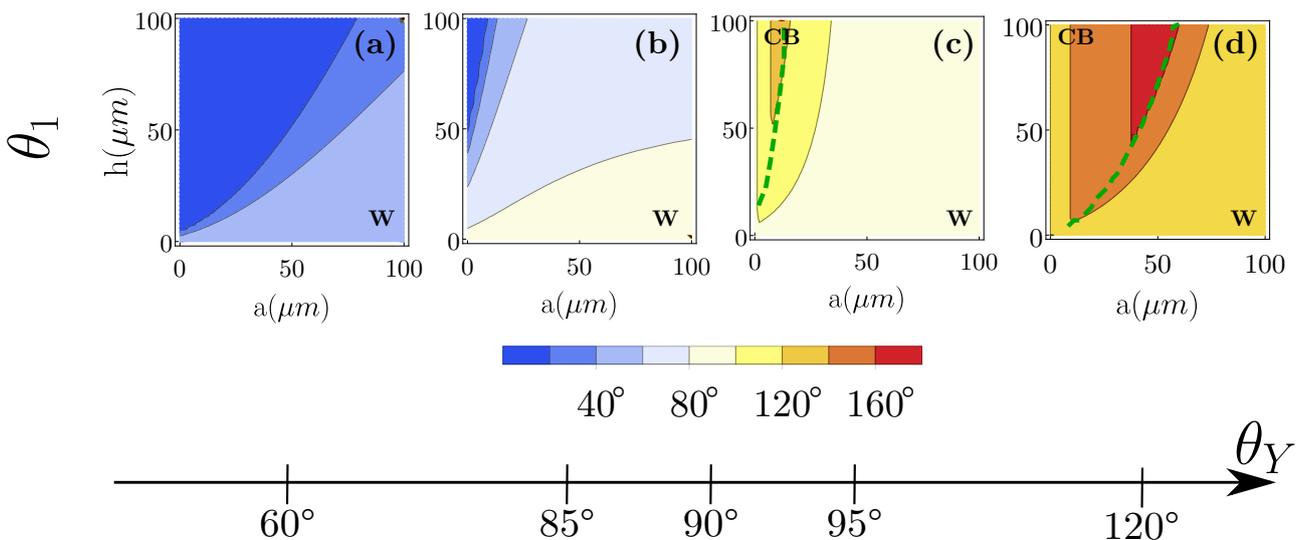


Figura 4.2: Diagrama de molhabilidade da superfície tipo 1, θ_1 , para diversos líquidos. $w = 20 \mu m$ e $R_0 = 1000 \mu m$ para todos os gráficos. Painéis (a), (b), (c) e (d) têm $\theta_Y = 120^\circ$, 95° , 85° e 60° , respectivamente.

A figura (4.2) apresenta θ_1 , ou seja, o ângulo de contato de uma gota colocada sobre a primeira superfície para diferentes valores de θ_Y , representados na figura. Estes diagramas, assim como o da figura (4.1) foram obtidos a partir da minimização das equações (2.4) e (2.5). Notem que o diagrama da figura (4.2)-(d) é o mesmo que da figura (4.1) com paleta de cor diferente.

Quando $\theta_Y > 90^\circ$, o estado CB é o estado estável termodinâmico para pequenos valores de a (distância entre pilares) e grandes valores de h (altura dos pilares) e existe uma transição do estado CB para W quando a aumenta e h diminui, como mostra a linha tracejada verde. Quando θ_Y diminui, a região CB também diminui gradualmente até desaparecer para $\theta_Y = 90^\circ$. Abaixo deste valor não existe mais transição de fase: o único estado estável é Wenzel.

4.2 Intervalo de parâmetros que maximizam o ângulo de contato da gota

Na seção anterior estudamos o valor numérico do ângulo de contato para a superfície de tipo 1 (pilares), θ_1 , em função dos parâmetros geométricos desta superfície. Nesta seção é feita uma comparação das três superfícies e buscamos encontrar uma geometria específica que maximize o ângulo de contato. Na primeira parte desta seção é feita a comparação entre superfície de pilares e com reentrância simples e na segunda parte a comparação é entre as três superfícies.

4.2.1 Superfície com pilares e com reentrância simples

Nesta seção queremos verificar se existe algum conjunto de parâmetros geométricos da segunda superfície (com reentrância simples) que maximize o aumento do ângulo de contato quando a gota é colocada nessa superfície em vez da superfície de pilares. Diferentemente da seção anterior, aqui buscamos encontrar alguma geometria que apresente essa maximização do ângulo de contato na superfície de tipo 2. Porém, para cada conjunto de (w, a, h) existe uma quantidade de possíveis superfícies de tipo 2 excessivamente grande¹. Portanto, propomos encontrar uma *superfície ótima*, definido como sendo a superfície que possui um conjunto de parâmetros geométricos tal que maximiza o ângulo de contato da gota. O processo para obtê-la é explicado a seguir.

Para cada conjunto de parâmetros da superfície de tipo 1, é necessário varrer todos os parâmetros geométricos que definem a superfície de tipo 2, a partir do seguinte procedimento: (i) é fixado o conjunto de parâmetros (w, a, h) da superfície de pilares e variamos os parâmetros

¹A rigor existem infinitas possibilidades já que os parâmetros podem ser variados continuamente.

da superfície com reentrância simples, levando em conta todas as possibilidades: $w_2 \in (0, w)$ e $h_2 \in (0, h)$. (ii) Para cada conjunto de parâmetros (w, a, h, w_2, h_2) , são minimizadas as equações (2.4) e (2.6) e é encontrado o ângulo de contato θ_2 que minimiza a energia global da gota sobre a superfície de tipo 2. (iii) Depois de repassar por todas as possibilidades geométricas da segunda superfície, procuramos por θ_2^{\max} , definido como o ângulo que *maximiza* a diferença entre θ_2 e θ_1 . Finalmente, calculamos $\Delta\theta^{(2,1)} = (\theta_2^{\max} - \theta_1)$, ou seja, a variação entre o ângulo máximo θ_2^{\max} e o ângulo de contato da superfície de pilares, θ_1 , para os parâmetros (h, a, w) .

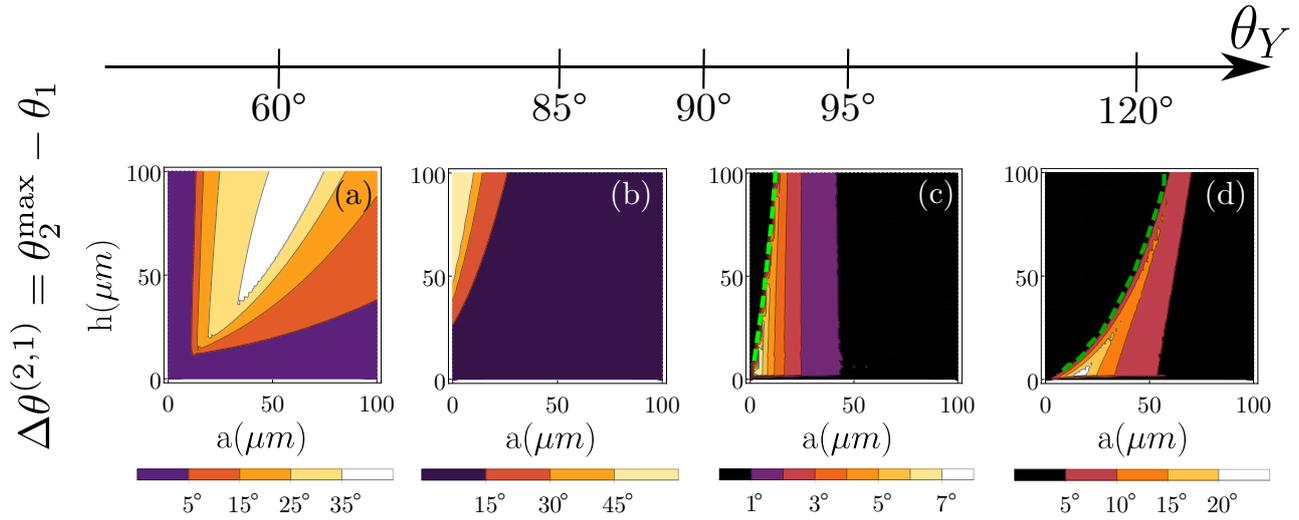


Figura 4.3: Diagramas de $\Delta\theta^{(2,1)}$ em função dos parâmetros (a, h) para diversos valores de θ_Y . $w = 20 \mu\text{m}$ e $R_0 = 1000 \mu\text{m}$ para todos os diagramas. Os valores de (w_2, h_2) da segunda superfície ótima estão esquematizados na figura (4.4).

A figura (4.3)-(a,b,c,d) mostra os diagramas $\Delta\theta^{(2,1)}$ para diferentes valores de θ_Y . No caso $\theta_Y > 90^\circ$, vemos que a variação entre os ângulos da superfície de tipo 2 e de tipo 1 é zero na região em que CB é o estado estável. Abaixo da linha de transição vemos que a variação é positiva e pode chegar a cerca de 20° , logo, o ângulo de contato de uma gota colocada sobre a superfície com reentrância simples é maior do que o ângulo de contato da mesma gota colocada sobre a superfície de pilares. Por outro lado, no caso $\theta_Y < 90^\circ$, o valor numérico da variação é grande, ou seja, o aumento do ângulo de contato quando a gota passa da superfície de tipo 1 para a de tipo 2 é maior, na ordem de $\sim 45^\circ$. Nos diagramas (4.3)-(a,b) o estado teórico é sempre Wenzel.

Isto nos leva a conclusão de que, para $\theta_Y > 90^\circ$ existe pouco ou zero ganho em trocar da superfície de pilares para a de simples reentrância. É diferente para o caso que $\theta_Y < 90^\circ$, onde o ganho é maior quando se troca de superfície. A partir do processo de minimização, sabemos exatamente quais os valores dos parâmetros (w, a, h, w_2, h_2) que maximizam $\Delta\theta^{(2,1)}$. A figura (4.4) é um esquema onde são mostradas as superfícies que maximizam o ângulo de contato. Estes resultados sugerem que, para aumentar o ângulo de contato (no caso $\theta_Y < 90^\circ$) a criação

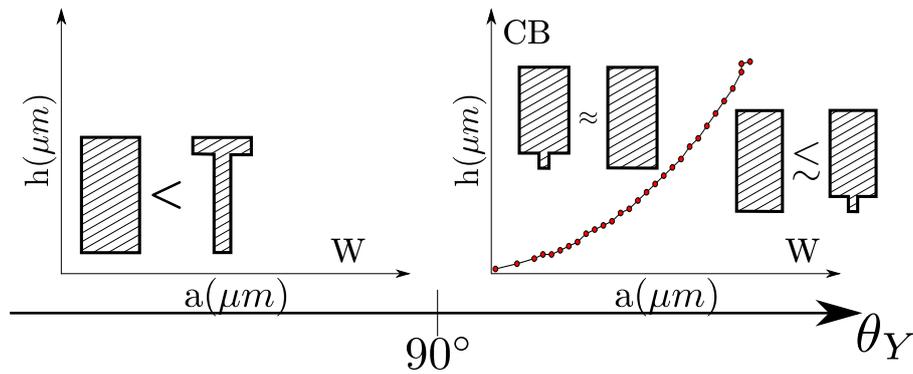


Figura 4.4: Esquema das superfícies ótimas em função de θ_Y , com as corretas proporções de parâmetros geométricos. Os símbolos comparativos fazem referência ao ângulo de contato θ_C da gota colocada sobre as superfícies. Por exemplo, para $\theta_Y < 90^\circ$, o θ_C da gota colocada sobre a superfície de tipo 1 é menor que o θ_C da gota colocada sobre a superfície de tipo 2.

de uma reentrância simples com pequeno valor de w_2 e grande de h_2 é termodinamicamente favorável, e o aumento de θ_C pode ser grande, da ordem de 45° .

4.2.2 Superfície com pilares, com reentrância simples e dupla

Nesta subseção adicionamos a superfície com dupla reentrância, figura (2.4e). Pela tabela (2.2), vemos que o ângulo de contato de uma gota colocada sobre a superfície de tipo 3, definido como θ_3 , é maior que θ_1 e θ_2 para a maioria das condições geométricas descritas, no caso $\theta_Y > 90^\circ$. Entretanto, isso não acontece para o caso $\theta_Y < 90^\circ$. Por essa razão, nesta seção será analisado apenas o caso $\theta_Y = 120^\circ$, que corresponde a uma gota de água.

Figura (4.5)-(a) mostra o diagrama de molhabilidade da primeira superfície. A variável θ_1 representada na figura é o ângulo de contato de uma gota de água colocada sobre a superfície de pilares. Para manter a clareza, este diagrama foi repetido da figura (4.1), e os pontos P_1 e P_2 serão analisados detalhadamente. Note que P_1 se encontra no estado CB, enquanto P_2 está no estado W e que ambos estão perto da linha de transição. No texto será referido ao conjunto de parâmetros geométricos que definem os pontos P_i como $(w^{P_i}, a^{P_i}, h^{P_i})$. No fim da seção será comentado o que acontece longe da linha de transição.

Para cada P_i , calculamos o ângulo de contato θ_2 que uma gota de água tem quando colocada sobre a superfície de tipo 2, com reentrância simples. Para isso, usamos as equações (2.4) e (2.6), e o processo de minimização explicado na seção (2.2.2) para cada par (w_2, h_2) , com $w_2 \in (0, w^{P_i})$ e $h_2 \in (0, h^{P_i})$. Figura (4.5)-(b,d) mostra o diagrama de molhabilidade da superfície com reentrância simples, ou seja, o ângulo de contato da gota colocada sobre a segunda superfície, para os pontos $(w^{P_i}, a^{P_i}, h^{P_i})$ em função dos parâmetros (h_2, w_2) .

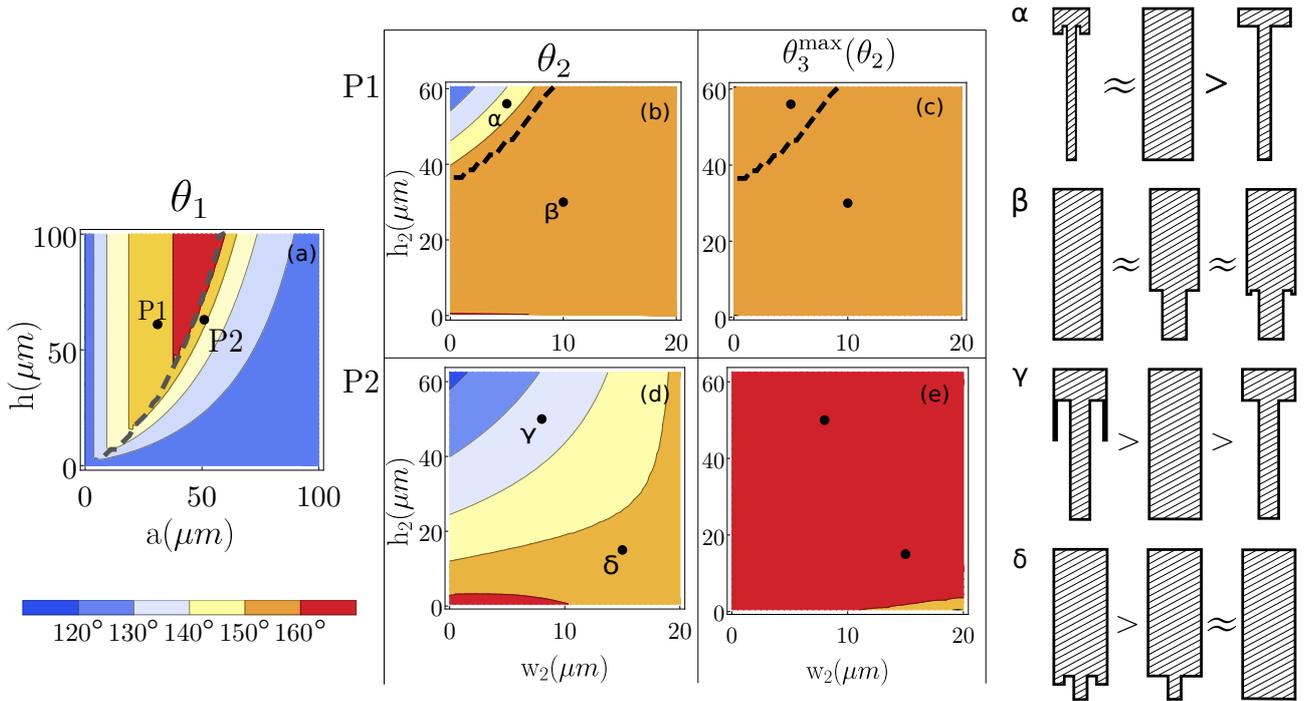


Figura 4.5: (a) θ_1 como função da altura dos pilares h e distância a entre eles. (b, d) Diagramas θ_2 como função de h_2 e w_2 . (c, e) Diagramas de $\theta_3^{\max}(\theta_2)$ como função de w_2 e h_2 . Para os diagramas (b, c) os valores de (a, h) são referentes ao ponto P_1 do diagrama (a) e para os diagramas (d, e) são referentes ao ponto P_2 . As figuras à direita representam o esquema de comparação entre as superfícies, com a proporção correta dos parâmetros geométricos. Cada conjunto de 3 superfícies se referem aos pontos o esquema das superfícies $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ marcados nos diagramas (b, c, d, e). Os símbolos de desigualdade fazem referência ao ângulo de contato da gota colocada sobre cada superfície. $w = 20 \mu\text{m}$, $R_0 = 1000 \mu\text{m}$ e $\theta_Y = 120^\circ$ para todos os diagramas.

O próximo passo é procurar a *superfície ótima 3*, isto é, a superfície com dupla reentrância que maximiza θ_c em comparação com as superfícies de tipo 1 e 2. Para encontrar a superfície ótima usamos o mesmo método que encontra a superfície ótima de tipo 2, explicado na seção anterior. Lembramos o procedimento, aplicado para a superfície de tipo 3. (i) Para cada conjunto de parâmetros geométricos $(w^{P_1}, a^{P_1}, h^{P_1}, w_2, h_2)$ da superfície de tipo 2, variamos os parâmetros da terceira superfície: $h_3 \in (0, h_2)$ e $w_3 \in (0, (w - w_2)/2)$. (ii) Para cada conjunto de parâmetros $(w^{P_1}, a^{P_1}, h^{P_1}, w_2, h_2, w_3, h_3)$, minimizamos as equações (2.4) e (2.7) e encontramos o ângulo de contato θ_3 que minimiza a energia global da gota de água na superfície de tipo 3. (iii) Depois de percorrer todas as possibilidades geométricas da terceira superfície, calculamos $\theta_3^{\max}(\theta_2)$, definido como o ângulo que maximiza a diferença entre θ_3 e θ_2 . Os painéis (4.5)-(c,e) mostram θ_3^{\max} (em vez da variação do ângulo, como na seção anterior) e podemos ver que, para os dois pontos, o ângulo máximo de uma gota colocada sobre a terceira superfície é grande, maior que 150° , caracterizando um comportamento super hidrofóbico.

Seguimos o mesmo processo para encontrar $\theta_3^{\max}(\theta_1)$, o ângulo que maximiza a diferença entre θ_3 e θ_1 . Esse diagrama não é mostrado porque $\theta_3^{\max}(\theta_1)$ é similar ao diagrama de molhabilidade de $\theta_3^{\max}(\theta_2)$ para os pontos escolhidos. Os diagramas de molhabilidade da figura (4.5)-(b,c,d,e) nos permite investigar, para qualquer ponto $(w^{P_1}, a^{P_1}, h^{P_1}, w_2, h_2)$, a relação entre a superfície ótima de tipo 3 e as outras superfícies com a mesma base $(w^{P_1}, a^{P_1}, h^{P_1})$ mas diferentes tipos de reentrância.

O diagrama da figura (4.5)-(b) mostra θ_2 do ponto P_1 . O diagrama inteiro tem $\theta_2 \leq \theta_1$, isto é, o ângulo de contato nunca é maior na segunda superfície do que seria se a gota fosse colocada sobre a superfície de pilares. Isto se mantém válido para qualquer ponto P_i que está na região do estado CB para a primeira superfície, o que confirma a conclusão da seção anterior: se a gota se encontra na região do estado CB no diagrama de molhabilidade da superfície de pilares, o ângulo de contato se mantém com valor alto quando colocado sobre a superfície de tipo 2.

Para melhor entender se existe ganho no uso da dupla reentrância, ou seja, se o θ_c aumenta quando a gota é colocada sobre essa superfície, escolhemos dois pontos no diagrama de molhabilidade, identificados como α e β . Para o ponto α , a figura (4.5)-(c) mostra que $\theta_3^{\max} > \theta_2$ ($\theta_3^{\max} \sim 157^\circ$ e $\theta_2 \sim 144^\circ$), indicando que a superfície ótima com dupla reentrância aumenta θ_c comparado com a segunda superfície, mas $\theta_3^{\max} \approx \theta_1$. Para o ponto β observamos que o diagrama inteiro tem a mesma cor, ou seja, não existe diferença significativa no θ_c para as todas as superfícies. As duas situações estão ilustradas na direita dos diagramas onde são indicados os parâmetros geométricos das superfícies para os pontos α e β . Os sinais de desigualdade indicam a relação entre o ângulo de contato da gota de água nas diferentes superfícies.

A situação é diferente quando consideramos o ponto P_2 que está na região do estado Wenzel nas superfícies de pilares, destacado na figura (4.5)-(a). Nesta situação, o uso de reentrância

dupla pode aumentar significativamente o ângulo de contato. No caso do ponto γ é observado na figura (4.5)-(d) que $\theta_2 < \theta_1$ mas $\theta_3^{\max} > \theta_1$, criando a relação expressa no esquema a direita. No caso do ponto γ temos $\theta_1 \sim 155^\circ$, $\theta_2 \sim 134^\circ$ e $\theta_3^{\max} \sim 163^\circ$, criando a relação expressa no esquema à direita. Finalmente, o ponto δ está na região onde a diferença do ângulo de contato entre as superfícies é menor se comparado ao ponto γ . Figura (4.5)-(d) mostra que $\theta_2 \approx \theta_1$, enquanto que $\theta_2 \sim 152^\circ$ e $\theta_3^{\max} \sim 163^\circ$. As duas configurações estão representadas a direita dos diagramas.

Para fechar a seção é comentado o comportamento de molhabilidade das superfícies com as geometrias dadas pelos pontos P_i do diagrama (4.5)-a que estão longe da linha de transição de fase. Se P_i está no estado CB, o comportamento observado do ponto α desaparece e a situação explicada no ponto β é dominante. Se o ponto P_i está na dentro da região do estado Wenzel e longe da transição, o comportamento do ponto γ desaparece e observamos apenas o comportamento similar ao ponto δ .

4.3 Superfície com pilares *vs* reentrâncias: ângulo de contato de uma gota em função de θ_Y

Um dos objetivos deste trabalho foi tentar reproduzir os resultados encontrados na referência [39], onde os autores descrevem o experimento de gotas de diversos líquidos (água, óleo, álcool) colocadas sobre as mesmas três superfícies que descrevemos no capítulo (2): com pilares e com reentrância simples e dupla, figura (4.6). O resultado principal deste artigo é que apenas a superfície com dupla reentrância consegue manter as gotas de diversos valores de tensão superficial no estado super hidrofóbico. Para a superfície de pilares, líquidos com tensão superficial abaixo de $\sigma_{GL} \approx 50$ mN/m não conseguem manter o estado CB. Com a introdução de uma reentrância simples, a superfície consegue estender a característica super-repelente para líquidos com tensão superficial de até $\sigma_{GL} \approx 20$ mN/m e adicionando a segunda reentrância a superfície se torna omnifóbica, ou seja, líquidos com tensão superficial muito baixa, de até $\sigma_{GL} \approx 10$ mN/m conseguem se manter no estado Cassie-Baxter.

Apesar da rica variedade de comportamentos de molhabilidade apresentadas por todas as relações entre os ângulos de contato nas superfícies, descritas na seção (2.2.1), o modelo teórico apresentado neste trabalho não consegue descrever completamente os resultados experimentais encontrados na referência [39]. Entretanto é possível reproduzir alguns aspectos qualitativamente. Nesta seção foram selecionadas algumas geometrias específicas que produzem as cinco relações possíveis de molhabilidades mostradas na tabela (2.2) como função de θ_Y . Apesar do fato de o ângulo de Young ser um resultado da interação do líquido colocado numa superfície lisa com uma dada química, é necessário lembrar que, neste modelo, θ_Y é o único parâmetros

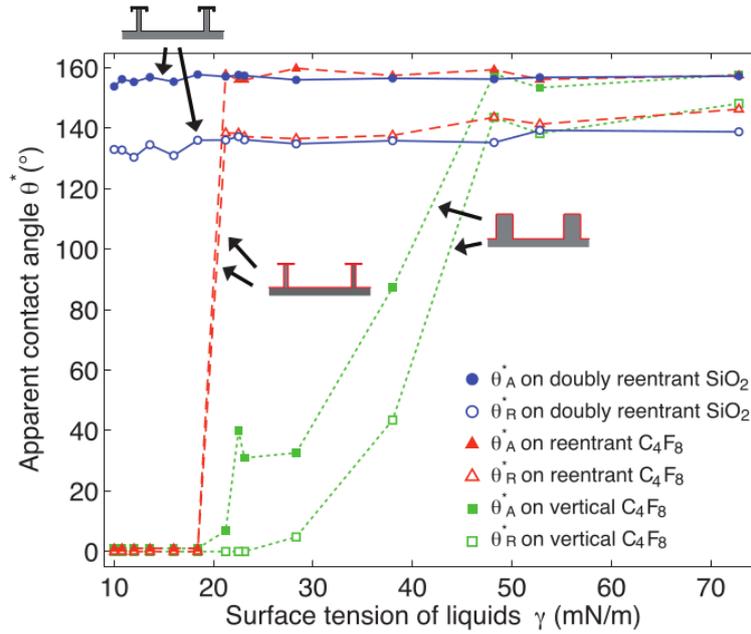


Figura 4.6: Ângulo de contato em função da tensão superficial líquido-gás σ_{GL} . Figura retirada da referência [39].

que descreve o tipo de líquido. Assumimos que diferentes valores de θ_Y imitam líquidos com diferentes valores de tensão superficial σ_{GL} quando colocados sobre uma superfície com a mesma química. Em outras palavras, θ_Y é uma maneira efetiva de mudar o tipo de líquido.

A figura (4.7) resume as possíveis relações entre o comportamento de molhabilidade dos três tipos de superfície. A figura mostra o ângulo de contato θ_C de uma gota colocada sobre diferentes superfícies como função de θ_Y . Os valores de θ_C foram obtidos fixando cada geometria e, para cada valor de θ_Y , foi aplicado o procedimento de minimização para encontrar o estado termodinamicamente estável e o ângulo de contato associado a ele. Observamos que a diferença no ângulo de contato para cada tipo de superfície depende fortemente de θ_Y , ângulo de Young. A linha reta em cada figura para valores altos de θ_C indicam que a gota está no estado CB e a descontinuidade na derivada da curva marca a passagem para o estado Wenzel. Esta figura foi baseada no resultado da referência [39], onde os autores apresentam um gráfico do ângulo de contato θ_C em função da tensão superficial σ_{GL} . No trabalho citado, os pesquisadores demonstram que apenas a superfície com dupla reentrância consegue ter um comportamento omnifóbico, repelindo todos os líquidos, até com os de baixa tensão superficial.

A figura (4.7) não consegue reproduzir quantitativamente a figura do trabalho citado, já que o modelo, baseado apenas na minimização da energia global, não leva em conta características importantes do sistema real, como a pressão de Laplace, a metaestabilidade do estado CB ou a curvatura da interface líquido-gás. Apesar disso, vemos que o diagrama (4.7)-(c) é o que mais se aproxima, qualitativamente, dos resultados dos autores da referência [39], onde a terceira superfície, com reentrância dupla, é a que consegue manter o estado CB para menores

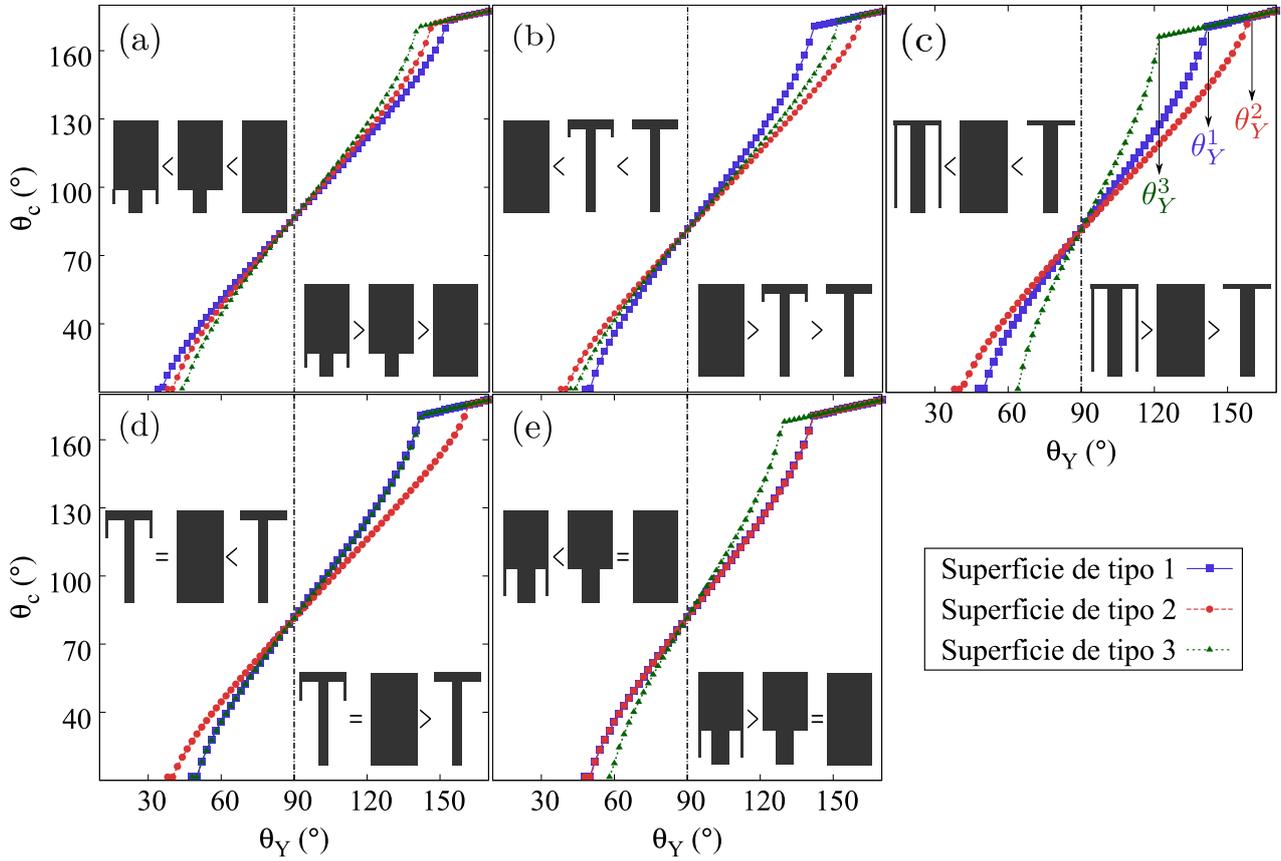


Figura 4.7: Ângulo de contato θ_c em função de θ_Y . As linhas coloridas correspondem ao θ_c de uma gota colocada sobre cada superfície, como indicado na legenda. Cada figura mostra uma relação diferente entre as superfícies. Os parâmetros geométricos de cada superfície das figuras são: (a) $h_2 < h_2^*$. (b) $h_2 > h_2^*$ e $h_3 < h_3^*$. (c) $h_2 > h_2^*$ e $h_3 > h_3^*$. θ_Y^i indica quando a superfície de tipo i muda do estado CB para W. (d) $h_2 > h_2^*$ e $h_3 = h_3^*$. (e) $h_2 = h_2^*$. A fração do sólido $\phi_S = w^2/(w+a)^2 \approx 0.06$ é fixada para todas as superfícies a fim de garantir que diferentes comportamentos de molhabilidade são dados apenas pelas diferentes geometrias. $R_0 = 1000 \mu m$ para todos os gráficos.

valores de θ_Y . Quando θ_Y diminui, a gota na superfície de tipo 2 seria a primeira a fazer a transição para o estado W em $\theta_Y = \theta_Y^2 \approx 160^\circ$, enquanto a gota colocada na superfície de tipo 1 conseguiria manter o estado CB até $\theta_Y = \theta_Y^1 \approx 142^\circ$ e em $\theta_Y = \theta_Y^3 \approx 122^\circ$ a gota colocada sobre a terceira superfície também chega ao estado Wenzel. Isto significa que a geometria mostrada nas figuras é tal que o comportamento de super-repelência é mantido com um valor menor de θ_Y quando a gota é transferida da superfície de pilares para a de reentrância dupla.

Figura (4.7)-(a) mostra um comportamento, onde a superfície de tipo 3 é a que consegue manter o comportamento de super-repelência para menores valores de θ_Y , de até $\theta_Y \approx 142^\circ$ (não está indicado na figura). No caso da figura (4.7)-(b) os parâmetros geométricos fazem que a superfície que mais aumenta θ_C seja a de tipo 1, enquanto que, na figura (4.7)-(d) é mostrado o caso em que o comportamento das superfícies 1 e 3 são iguais. Na figura (4.7)-(e) é mostrado um exemplo em que as superfícies de tipo 1 e tipo 2 são iguais.

Uma característica interessante deste modelo é a possibilidade de encontrar novas geometrias que apresentem comportamento super hidrofóbico, como indicam as geometrias dentro de cada figura. Na próxima seção são comentados os resultados do modelo numérico explicado no capítulo (3).

4.4 Metaestabilidade dos estados de molhabilidade

Como havia sido discutido no final do capítulo (2), o modelo teórico descreve a energia global que uma gota teria quando colocada sobre uma superfície em cada estado teórico, Wenzel ou Cassie-Baxter. Porém, este modelo não é suficiente para descrever resultados conhecidos, como a metaestabilidade e a barreira de energia que uma gota precisa para transicionar de um estado ao outro [18, 27, 28, 56].

Para entender melhor essas características do sistema, simulamos diversas gotas usando o Modelo de Potts Celular, explicado no capítulo (3). Por questões de limitação computacional, foi possível simular gotas com raio $R_0 = 50 \mu m$, o que corresponde a um volume de 0,52 nl, sendo muito menor do que o volume de uma gota típica, que é da ordem de 50 μl . Fixamos $\theta_Y = 114^\circ$ para uma gota de água e, para cada conjunto de (a,h), com $w = 5 \mu m$ fixo, simulamos 5 condições iniciais. Primeiramente as simulações foram feitas para a superfície de pilares com a finalidade de reproduzir resultados encontrados na referência [43] e depois foram introduzidas as superfícies com reentrância.

O *scatter plot* do ângulo de contato simulado, $\theta_{C,simulado}$, em função do ângulo de contato teórico, $\theta_{C,teoria}$, da superfície de pilares foi apresentado no fim do capítulo (3) e, a seguir, mostraremos o mesmo gráfico para as superfícies com reentrância. A figura (4.8)-(a) mostra o diagrama de molhabilidade teórico da superfície de tipo 1, apresentado no início deste capítulo.

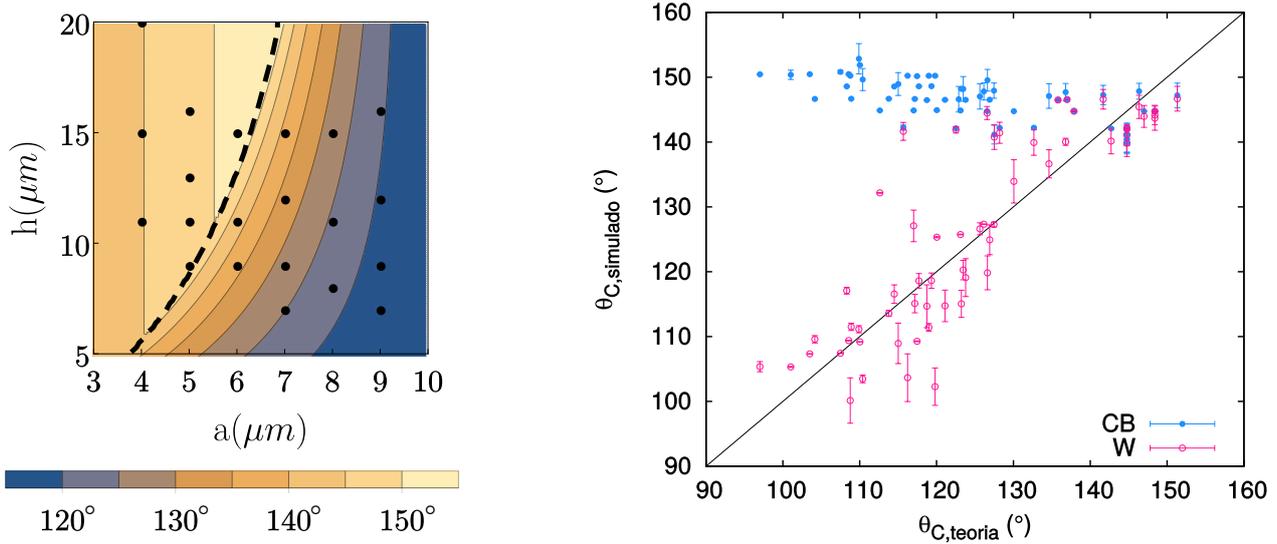


Figura 4.8: **(a)** Diagrama de molhabilidade para a superfície de pilares. Os pontos destacados são os pontos simulados. **(b)** *Scatter plot* entre ângulo de contato simulado e teórico da superfície com reentrância simples. Os círculos azuis fechados são os pontos que foram iniciados no estado CB e os círculos rosas abertos iniciados no estado W. Os dois gráficos têm $\theta_Y = 114^\circ$.

Para escolher os pontos que serão simulados na superfície de tipo 2, é necessário ter o conjunto (w, a, h, w_2, h_2) . Fixamos $w = 5 \mu m$ e $w_2 = 1 \mu m$ e os valores de a e h serão os que estão destacados na figura (4.8)-(a) e para cada h escolhemos diversos valores de h_2 .

O gráfico (4.8)-(b) é o *scatter plot* do ângulo de contato θ_C para uma gota depositada sobre a superfície com reentrância simples. Lembrando que o eixo horizontal é o ângulo de contato calculado pelo modelo teórico $\theta_{C,teoria}$ e o eixo vertical é o ângulo de contato médio calculado pelas simulações $\theta_{C,simulado}$. As linhas verticais de cada ponto representa o desvio padrão das médias, feitas com 5 condições iniciais.

Aqui novamente vemos que existe uma forte dependência com o estado de molhabilidade inicial da gota. De maneira similar à figura (3.4), onde a mesma medida foi apresentada para o caso da superfície de pilares, observamos que existe um melhor acordo entre teoria e simulação quando a gota é iniciada no estado Wenzel (círculos abertos rosas). No geral, para as gotas começando em CB (círculos fechados azuis), se mantém a tendência de que elas continuam neste mesmo estado, independentemente do ângulo de contato teórico.

Essa dependência do estado de molhabilidade inicial já foi encontrada em experimentos [21, 40], onde foi descrito que uma gota colocada cuidadosamente e outra que é lançada sobre a superfície podem ter diferentes configurações finais. Assim, se conclui que existe uma barreira de energia grande para que a gota passe de um estado ao outro. Em outras palavras, apesar de a gota ter um estado termodinâmico teórico definido, ela não tem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia, ficando presa neste estado metaestável.

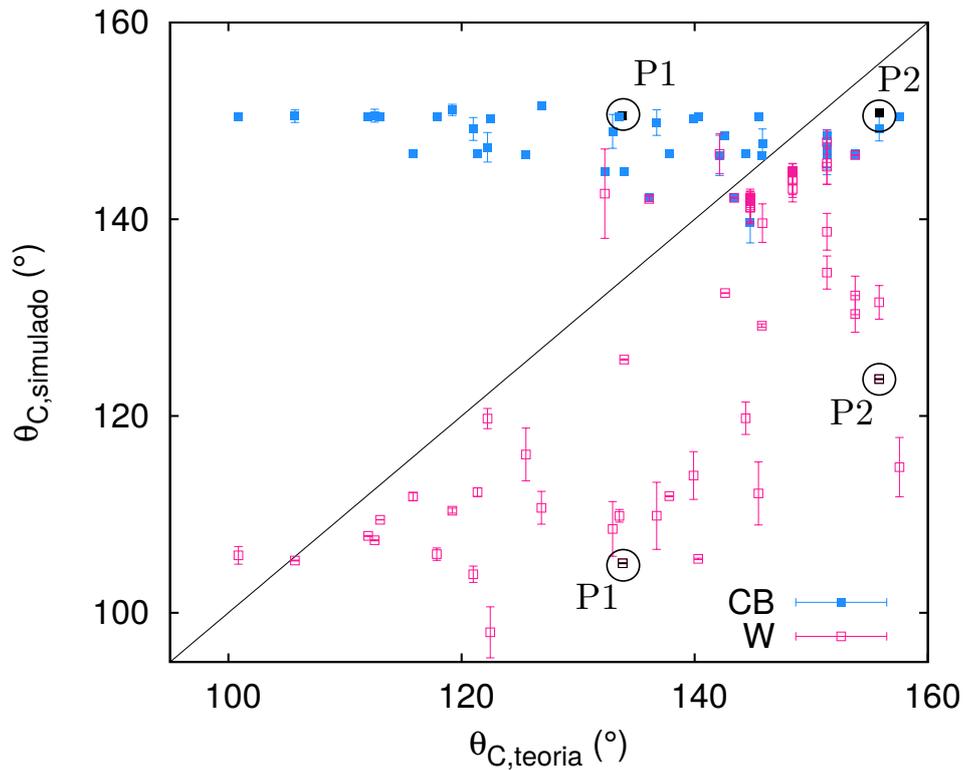


Figura 4.9: *Scatter plot* da superfície com reentrância dupla onde eixo das abcissas é o ângulo de contato teórico e o eixo das coordenadas é o ângulo de contato simulado. Quadrados azuis fechados indicam os pontos que foram iniciados no estado CB e os quadrados rosas abertos os pontos iniciados no estado W. Na próxima figura será mostrado a seção transversal da gota para os dois pontos destacados.

Por último, é apresentado na figura (4.9) o *scatter plot* entre o ângulo de contato simulado $\theta_{C,simulado}$ e o ângulo de contato teórico $\theta_{C,teoria}$ da superfície com reentrância dupla. Cada ponto corresponde a um conjunto de parâmetros $(w, a, h, w_2, h_2, w_3, h_3)$, os primeiros cinco parâmetros, ou seja, (w, a, h, w_2, h_2) são os mesmos que os dos pontos simulados para a superfície de tipo 2. Então, para cada h_2 foram simulados diversos valores de h_3 e $w_3 = 1 \mu m$ é fixo. Cada ponto no gráfico (4.9) corresponde à média de 5 condições iniciais para cada conjunto de valores geométricos. Diferentemente do que acontecia com o *scatter plot* entre $\theta_{C,simulado}$ e $\theta_{C,teoria}$ para superfície de pilares e com reentrância simples, o acordo entre teoria e simulação neste gráfico acontece em apenas poucos casos, mesmo para as gotas iniciadas no estado Wenzel.

A fim de entender o porquê que o acordo, presente nas duas primeiras superfícies, não acontece em alguns casos, destacamos dois pontos, P1 e P2. A figura (4.10) mostra o estado final da gota simulada e o estado de energia mínima previsto teoricamente em cada caso para os dois pontos. A linha vermelha tracejada corresponde à energia mínima do estado Cassie-Baxter, ΔE_{min}^{CB} , e a linha azul contínua é a energia mínima do estado Wenzel, ΔE_{min}^W . As duas figuras de cima, figura (4.10)-(a,c), são as gotas simuladas inicializadas no estado CB, e as duas de baixo, figura (4.10)-(b,d), foram inicializadas no estado W.

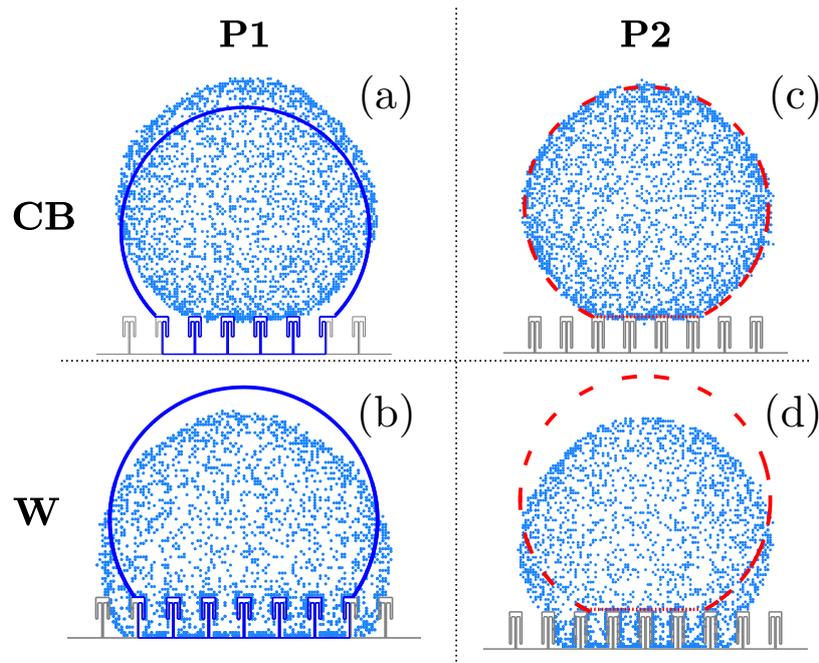


Figura 4.10: Seção transversal da configuração final da gota para os pontos P1 e P2 destacados na figura anterior. Linha tracejada vermelha corresponde ao estado teórico CB e a linha azul contínua ao estado teórico W. Gotas representadas em (a) e (c) foram inicializadas no estado de molhabilidade CB e (b) e (d) inicializadas no estado W.

O ponto P1 na figura (4.9) apresenta W como previsão teórica. No entanto, quando olhamos uma seção transversal da solução numérica deste ponto, figura (4.10)-(a,b), observamos que o estado final de molhabilidade da gota depende do estado inicial da mesma na simulação. Na figura (4.10)-(a) mostramos o estado final da gota quando inicializada no estado CB, junto com a solução W que calculamos teoricamente representada pela linha azul contínua. Observa-se que a gota, quando inicializada no estado CB, não consegue chegar ao estado W previsto. Embora não tenhamos mostrado na figura para não poluir, é interessante notar que o estado final da gota é o mesmo estado CB de menor energia previsto teoricamente. A figura (4.10)-(b) apresenta quase a mesma situação, mas iniciando a gota no estado W. O que observamos é que a gota de fato apresenta um estado de molhabilidade homogêneo. Ou seja, o seu estado final é também Wenzel, mas não é o mesmo estado Wenzel previsto teoricamente. Aqui notamos que o estado W com o qual a gota é inicializada não é nenhum dos dois mostrados na figura, mas é o estado apresentado na figura (3.1)-(a).

O ponto P2 na figura (4.9) apresenta CB como previsão teórica, a qual está representada na figura (4.10)-(c,d) pela linha tracejada vermelha. Notamos que, quando a simulação inicia com a gota no estado CB, painel (c), ele permanece neste estado de energia mínima, em acordo com a previsão teórica. A figura (4.10)-(d) mostra que quando a mesma é inicializada em W, a gota não consegue atingir o estado de energia mínima, que é CB. Observamos portanto a metaestabilidade do estado W, fenômeno que não é observado nas superfícies 1 e 2.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Superfícies super hidrofóbicas e omnifóbicas (que repelem líquidos de alta e baixa tensão superficial, como óleos) têm diversas utilidades no cotidiano. Por exemplo, podem ser utilizadas na indústria têxtil para criar tecidos que sejam auto limpantes [30]; também são úteis para evitar a concentração de bactérias no interior de equipamentos cirúrgicos [37], ou para limpeza de telas *touchscreen*, que não fiquem marcadas com as digitais [34]. Em suma, este tipo de superfície tem diversas aplicações e portanto é necessário compreender o mecanismo e os elementos necessários para produzir tais superfícies.

Recentemente foi publicado um trabalho em que os autores fazem um experimento com três superfícies [39]: com pilares ou de tipo 1, superfície com simples reentrância ou de tipo 2 e superfície com reentrância dupla ou tipo 3, como as esquematizadas na figura (2.4). Os autores do trabalho citado mostraram que as superfícies com reentrância, simples e dupla, conseguem manter o caráter super-repelente para líquidos com baixa tensão superficial, porém, apenas a terceira superfície apresenta comportamento omnifóbico, repelindo todos os líquidos.

No presente trabalho estudamos o modelo de energia global para as mesmas três superfícies. Para isso, definimos os dois estados de molhabilidades extremos: Wenzel (W), onde o líquido molha homoganeamente a superfície e Cassie-Baxter (CB), quando a gota se mantém sobre os pilares formando pacotes de ar entre os sulcos da superfície. Calculamos a energia interfacial associada aos dois estados de molhabilidade para a gota colocada sobre cada superfície. No capítulo (2) é explicado detalhadamente o modelo teórico.

A partir da análise das equações do modelo no caso $R = 1000 \mu m$, que corresponde a um volume de $4,2 \mu l$, sendo grande se comparado com o volume acumulado entre os sulcos da superfície, foi possível derivar analiticamente diversas relações geométricas entre as energias do estado CB e W para uma gota sobre cada tipo de superfície. A vantagem deste modelo é que ele nos permite varrer um conjunto de parâmetros geométricos grandes, possibilitando encontrar diversos tipos de geometria que mantém um comportamento super hidrofóbico ($\theta_c > 150^\circ$).

O processo de minimização usado nos permite encontrar estados de molhabilidade estáveis para cada geometria e o ângulo de contato da gota correspondente, θ_c . Também é possível estudar líquidos com diferentes valores de θ_Y , lembrando que, neste trabalho, variamos θ_Y para simular diferentes líquidos, como água, óleo ou hidrocarbonetos. Recorrendo os parâmetros geométricos de cada superfície e comparando o ângulo de contato que a gota teria sobre essa superfície foi possível encontrar tipos específicos de geometria que maximizam θ_c , mostrados na tabela (2.2).

É sabido que a aproximação de energia global tem limitações [31, 57, 58] e sucessos, por exemplo, descrevendo qualitativamente a dependência do estado de molhabilidade com o volume inicial da gota [4, 12, 43]. No entanto, esta aproximação termodinâmica falha, por exemplo, em descrever a situação onde superfícies hidrofílicas ($\theta_Y < 90^\circ$) se transformam em hidrofóbicas quando mudadas sua topologia, como foi observado experimentalmente [39].

Foi observado tanto experimental [44] quanto numericamente [18, 43] que existe a chamada *metaestabilidade* do estado CB. Uma gota depositada cuidadosamente sobre uma superfície ou lançada sobre ela pode ter estados finais diferentes. Logo, mesmo que a topologia da superfície favoreça que a gota fique no estado Wenzel, quando ela é depositada cuidadosamente ela se estabiliza no estado CB. Isso acontece porque existe uma barreira de energia que é necessário ultrapassar para transitar de um estado a outro.

Recentes simulações de Dinâmica Molecular mostram que superfícies com reentrâncias simples de fato aumentam a barreira de potencial do estado CB para W [25, 26], o que explicaria que, mesmo quando Wenzel é o estado termodinâmico, barreiras de energia dificultam que a gota chegue até o estado estável. Para estudar a existência de metaestabilidade, no capítulo (3) foi descrito o Modelo de Potts Celular e, a partir dele, simuladas gotas começando em dois estados iniciais: CB ou W. Também foi possível investigar a concordância entre o modelo teórico e o numérico a partir do *scatter plot* do ângulo de contato da gota.

Na primeira seção do capítulo (4) é apresentado o diagrama de molhabilidade para a superfície de pilares, ou seja, o diagrama do ângulo de contato em função dos parâmetros da primeira superfície. A figura (4.1) mostra θ_1 em função da largura e da altura dos pilares (a, h), respectivamente. Vemos que existe uma região super hidrofóbica, já que o ângulo de contato da gota colocada sobre a superfície de pilares, θ_1 , consegue chegar até $\sim 160^\circ$. Ainda nesta seção, a figura (4.2) compara o mesmo diagrama de θ_1 para diferentes valores de θ_Y . Vemos que existe uma transição de fase, representada pela linha verde pontilhada, apenas para os casos $\theta_Y > 90^\circ$, enquanto que, para $\theta_Y < 90^\circ$ o estado teórico é Wenzel para todo o diagrama. Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois sabe-se que a superfície de pilares não consegue manter o estado CB para líquidos de baixa tensão superficial.

Na primeira parte da seção (4.2) é discutido o intervalo de parâmetros que maximizam

o ângulo de contato da gota, figura (4.3). Nesta seção calculamos a diferença no ângulo de contato que uma gota teria se fosse transferida de uma superfície de tipo 1 para a de tipo 2. Concluímos que para o caso $\theta_Y > 90^\circ$ não haveria um grande aumento no ângulo, chegando no máximo a $\Delta\theta^{(2,1)} \sim 20^\circ$. Por outro lado, essa variação pode ser grande para o caso de $\theta_Y < 90^\circ$, podendo chegar a $\Delta\theta^{(2,1)} \sim 45^\circ$. Estes resultados estão resumidos na figura (4.4) onde mostramos um esquema das superfícies que maximizam a diferença entre os ângulos.

Depois da comparação entre as duas primeiras superfícies, adicionamos a terceira superfície, que tem reentrância dupla. A figura (4.5) apresenta a comparação entre as três superfícies para uma gota de água, com $\theta_Y = 120^\circ$. Vemos que, em geral, a superfície de tipo 3 é a que apresenta o maior ângulo de contato, comparada as outras duas. A fim de unificar os resultados, a figura (4.7) apresenta o ângulo de contato de uma gota, θ_C , em função do ângulo de Young, θ_Y . Verificamos que existem cinco relações possíveis entre os ângulos de contato para as três superfícies. O modelo teórico nos possibilita varrer uma grande quantidade de parâmetros geométricos, mas falha em descrever características verificadas experimentalmente, como a barreira de energia e a metaestabilidade do estado CB.

A última seção do capítulo anterior descreve os resultados do ângulo de contato calculado a partir do Modelo de Potts Celular. A figura (3.4) mostra o *scatter plot* do ângulo de contato para a superfície de pilares e cada ponto corresponde a um conjunto de parâmetros geométricos (w, a, h). O eixo x é o ângulo calculado teoricamente, $\theta_{C,teoria}$ e o ângulo y calculado numericamente, $\theta_{C,simulado}$. Como já havia sido descrito na referência [43], para os pontos cujo estado inicial de molhabilidade é Wenzel (círculos rosas) existe uma boa concordância entre simulação e teoria, diferente do que acontece quando o estado inicial de molhabilidade é Cassie-Baxter, círculos azuis.

De maneira similar, a figura (4.8)-(b) mostra o *scatter plot* entre o ângulo de contato simulado e o teórico para a superfície com reentrância simples, ou de tipo 2, e vemos que apresenta o mesmo comportamento, ou seja, os pontos cujo estado inicial de molhabilidade são W, círculos abertos, se concentram mais ao longo da curva $y = x$, indicando que a concordância entre simulação e teoria é boa.

Finalmente, a figura (4.9) apresenta o *scatter plot* entre ângulo de contato $\theta_{C,simulado}$ e $\theta_{C,teoria}$ para a superfície com reentrância dupla, e aqui vemos um comportamento diferente em relação à superfície de pilares e com reentrância simples. Além da metaestabilidade do estado CB, que já havia sido constatada nas outras duas superfícies, também é possível verificar que há uma metaestabilidade do estado W: o ponto P2, na figura (4.10)-(d), está no estado CB, porém, quando a gota é inicializada no estado Wenzel, ela se mantém assim. Além disso, vemos que para o ponto P2, quando a gota é inicializada no estado CB, ela fica exatamente sobre o estado CB teórico.

Resumindo, o modelo de energia global, apesar de ter limitações, nos proporciona uma ferramenta útil para estudar a molhabilidade de diversas superfícies pois a implementação de diferentes tipos de substratos é direta. A partir das simulações de Monte Carlo do Modelo de Potts Celular foi possível verificar alguns aspectos da dinâmica, como a dependência do estado inicial, e fica clara a existência de barreira de energia para transicionar entre estados. Foi observada a metaestabilidade do estado CB, já conhecida na literatura, mas também foi observada a metaestabilidade do estado W para uma gota colocada sobre a superfície com reentrância dupla. Este sistema, apesar de já ter sido amplamente trabalhado, ainda tem muitas características a serem estudadas, como a molhabilidade de diferentes tipos de superfícies. É importante entender os elementos necessários para produzir superfícies omnifóbicas e assim, estender a sua aplicação no nosso cotidiano.

Perspectivas: superfícies fractais

Como foi discutido no início do capítulo (2), a adição de rugosidade nas superfícies aumenta o estado de molhabilidade. Sabe-se que o ângulo de contato de uma gota de água sobre uma superfície lisa é, no máximo, $\theta_Y \sim 120^\circ$ e, ao adicionar rugosidade, por exemplo, fractal, esse ângulo pode chegar até $\theta_C \sim 160^\circ$, [48]. Os autores da referência citada também encontraram comportamento oleofóbico para superfícies fractais [49].

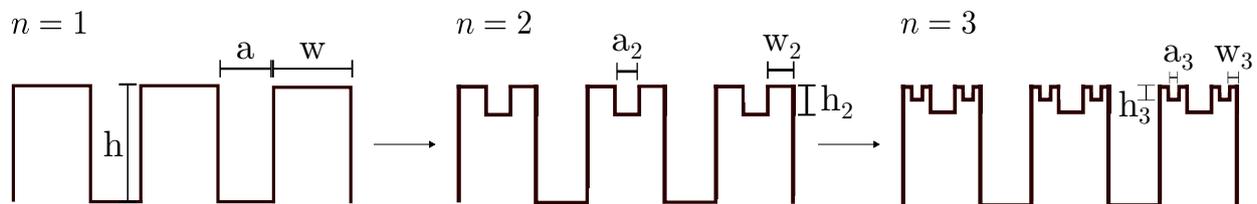


Figura 5.1: Esquema dos três primeiros níveis da superfície fractal.

Assim, uma possível continuação do trabalho apresentado seria estudar essas superfícies fractais, da mesma maneira que foram estudadas as superfícies com pilares e com reentrância. A figura (5.1) mostra como são os três primeiros níveis. Similar ao modelo de minimização apresentado anteriormente, podemos calcular a energia interfacial da gota nos dois estados, Wenzel e Cassie-Baxter e verificar qual é o estado de menor energia. Para o primeiro nível, temos a mesma superfície de pilares, com as energias descritas nas equações (2.4) e (2.5). Reescrevemos as equações em função da fração sólido-líquido ϕ_1 , do *aspect ratio* A_1 , razão entre altura e largura dos pilares, e do número de pilares $N_1 = \frac{\pi (2B)^2}{4(a+w)^2}$, onde B é o raio da base da gota e (a, h) são os parâmetros geométricos desta superfície:

$$\Delta E_1^{\text{CB}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{CB}} + \pi B^2(1 - \phi_1 - \phi_1 \cos \theta_Y)], \quad (5.1)$$

$$\Delta E_1^{\text{W}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{W}} - \pi B^2(1 + \phi_1 A_1) \cos \theta_Y]. \quad (5.2)$$

Para o segundo e terceiro nível, $n = 2$ e $n = 3$, as equações das energias são dadas, respectivamente, por:

$$\Delta E_2^{\text{CB}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{CB}} + \pi B^2(1 - \phi_1 \phi_2 - \phi_1 \phi_2 \cos \theta_Y)], \quad (5.3)$$

$$\Delta E_2^{\text{W}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{W}} - \pi B^2(1 + 4\phi_1(A_1 + \phi_2 A_2)) \cos \theta_Y], \quad (5.4)$$

$$\Delta E_3^{\text{CB}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{CB}} + \pi B^2(1 - \phi_1 \phi_2 \phi_3 - \phi_1 \phi_2 \phi_3 \cos \theta_Y)], \quad (5.5)$$

$$\Delta E_3^{\text{W}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{W}} - \pi B^2(1 + 4\phi_1(A_1 + \phi_2 A_2 + \phi_2 \phi_3 A_3)) \cos \theta_Y]. \quad (5.6)$$

Os índices fazem referência ao nível da superfície fractal, como definido na figura (5.1). $\phi_2 = \frac{w_2^2}{d_2^2}$ e $\phi_3 = \frac{w_3^2}{d_3^2}$ são a fração sólido-líquido dos níveis 2 e 3, $A_1 = \frac{h}{w}$, $A_2 = \frac{h_2}{w_2}$ e $A_3 = \frac{h_3}{w_3}$ são o *aspect ratio* dos pilares. Todos os parâmetros geométricos estão descritos na figura (5.1). Para n níveis podemos escrever:

$$\Delta E_n^{\text{CB}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{CB}} + \pi B^2(1 - \phi_{\text{ef}} - \phi_{\text{ef}} \cos \theta_Y)], \quad (5.7)$$

$$\Delta E_n^{\text{W}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{W}} - \pi B^2(1 + 4S_n) \cos \theta_Y], \quad (5.8)$$

onde $\phi_{\text{ef}} = \prod_{i=1}^n \phi_i$ e $S_n = \phi_1 A_1 + \phi_1 \phi_2 A_2 + \dots + \phi_{\text{ef}} A_n$.

Para algumas superfícies específicas, podemos calcular analiticamente qual seria o estado termodinâmico estável. Por exemplo, supondo que o *aspect ratio* e a fração sólido-líquido são constantes e iguais a $A_i = A$ e $\phi_i = \phi_1 = \left(\frac{w}{d}\right)^2$, a série S_n fica:

$$S_n = A(\phi_1 + \phi_1^2 + \dots + \phi_1^n). \quad (5.9)$$

Comparando com a série geométrica, o resultado da soma é:

$$S_n = A \left[\left(\frac{1 - \phi_1^n}{1 - \phi_1} \right) - 1 + \phi_1^n \right]. \quad (5.10)$$

Substituindo $\phi_1 = \left(\frac{w}{d}\right)^2$ e fazendo $n \rightarrow \infty$ vemos que $\phi_1^n = \left(\frac{w}{d}\right)^{2n} \rightarrow 0$ e $\phi_{ef} \rightarrow 0$, pois $\frac{w}{d} < 1$. Assim, a soma fica

$$S_\infty = A \left[\left(\frac{1-0}{1-(w/d)^2} \right) - 1 + 0 \right] = A \left(\frac{w^2}{d^2 - w^2} \right). \quad (5.11)$$

Por fim, as equações de energia para $n \rightarrow \infty$ são:

$$\Delta E_\infty^{\text{CB}} = \sigma_{\text{GL}} [S^{\text{CB}} + \pi B^2], \quad (5.12)$$

$$\Delta E_\infty^{\text{W}} = \sigma_{\text{GL}} \left[S^{\text{W}} - \pi B^2 \left(1 + 4A \left(\frac{w^2}{d^2 - w^2} \right) \right) \cos \theta_Y \right]. \quad (5.13)$$

Para o caso $\theta_Y > 90^\circ \mapsto \cos \theta_Y < 0$ e a energia do estado CB é menor, sendo assim, Cassie-Baxter é o estado teórico termodinâmico para uma superfície fractal com $n \rightarrow \infty$ níveis. Por outro lado, para $\theta_Y < 90^\circ \mapsto \cos \theta_Y > 0$ o estado teórico é Wenzel para essa mesma superfície. No entanto, o que ocorre para superfície com parâmetros geométricos e níveis n quaisquer são questões que não podem ser resolvidas analiticamente. Ficam as dúvidas se, por exemplo, existe um valor de n acima do qual a superfície é sempre super hidrofóbica; ou se existe alguma geometria fractal particular que facilitaria a superfície ter a capacidade de repelir diversos líquidos, ou seja, com diferentes tensões superficiais.

Apenas recentemente foi descoberto que muitas plantas na natureza apresentam rugosidade em múltiplas escalas. A partir desta descoberta, começaram vários estudos teóricos sobre superfícies fractais [59, 60, 61, 62]. Os autores, assim como os cálculos acima, mostram que aumentar a escala de rugosidade de uma superfície aumenta a resistência de uma gota de água em penetrar nos sulcos dessa superfície, aumentando assim a hidrofobia. Apesar disso, pouco ou nada se sabe ainda sobre o impacto de rugosidade em diversas escalas sobre gotas de líquidos que tenham menor tensão superficial, logo, seria de grande interesse como perspectiva deste trabalho começar a estudar estas superfícies, tanto teórica quanto numericamente.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Grosu, L. Andrzejewski, G. Veilleux, and G. G. Ross. Relation between the size of fog droplets and their contact angles with cr39 surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(23):3350, 2004.
- [2] H. Lee, M. L. Alcaraz, M. F. Rubner, and R. E. Cohen. Zwitter-wettability and antifogging coatings with frost-resisting capabilities. *American Chemical Society Nano*, 7(3):2172–2185, 2013.
- [3] A. J. Meuler, G. H. McKinley, and R. E. Cohen. Exploiting topographical texture to impart icephobicity. *American Chemical Society Nano*, 4(12):7048–7052, 2010.
- [4] P. Tsai, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, and D. Lohse. Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures. *Phys. Rev. Lett.*, 104(March):116102, 2010.
- [5] R. Blossey. Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature materials*, 2(5):301–306, 2003.
- [6] J. Park and J. Moon. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, 22(8):3506–3513, 2006.
- [7] M. Kawamura. Filtration membrane for oleophilic organic liquids, method for producing it, and method for filtering oleophilic organic liquids, August 3 1999. US Patent 5,932,104.
- [8] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 28(8):988–994, 1936.
- [9] Superfícies super-hidrofóbicas nanoestruturadas e o efeito lótus. <http://nanohoje.blogspot.com.br/2012/02/superficies-super-hidrofobicas.html>. Acessado em 01/05/2017.
- [10] 6 animais capazes de andar sobre a água. <https://acrediteounao.com/6-animais-capazes-de-andar-sobre-a-agua/>. Acessado em 01/05/2017.
- [11] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, and M. I. Newton. An introduction to superhydrophobicity. *Advances in colloid and interface science*, 161(1):124–138, 2010.

- [12] W. Xu and C. H. Choi. From sticky to slippery droplets: dynamics of contact line depinning on superhydrophobic surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 109:024504, Jul 2012.
- [13] X. M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama. What do we need for a superhydrophobic surface? a review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 36(8):1350–1368, 2007.
- [14] S. M. M. Ramos, B. Canut, and A. Benyagoub. Nanodesign of superhydrophobic surfaces. *Journal of Applied Physics*, 106(2):024305, 2009.
- [15] S. M. M. Ramos, J. F. Dias, and B. Canut. Drop evaporation on superhydrophobic PTFE surfaces driven by contact line dynamics. *J. Colloid Interface Sci.*, 440:133–139, 2015.
- [16] N. A. Patankar. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 19(4):1249–1253, 2003.
- [17] T. Koishi, K. Yasuoka, S. Fujikawa, and X. C. Zeng. Measurement of contact-angle hysteresis for droplets on nanopillared surface and in the cassie and wenzel states: a molecular dynamics simulation study. *ACS Nano*, 5(9):6834–6842, 2011.
- [18] A. Giacomello, S. Meloni, M. Chinappi, and C. M. Casciola. Cassie-Baxter and Wenzel states on a nanostructured surface: phase diagram, metastabilities, and transition mechanism by atomistic free energy calculations. *Langmuir*, 28(29):10764–10772, 2012.
- [19] D. M. Lopes, L. R. de Oliveira, S. M. M. Ramos, and J. C. M. Mombach. Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: a 2D numerical simulation. *Royal Society of Chemistry Advances*, 3:24530–24534, 2013.
- [20] V. Mortazavi, R. M. D’Souza, and M. Nosonovsky. Study of contact angle hysteresis using the cellular Potts model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:2749–2756, 2013.
- [21] A. Shahraz, A. Borhan, and K. A. Fichthorn. Kinetics of droplet wetting mode transitions on grooved surfaces: forward flux sampling. *Langmuir*, 30(51):15442–15450, 2014.
- [22] N. A. Patankar. Consolidation of hydrophobic transition criteria by using an approximate energy minimization approach. *Langmuir*, 26(11):8941–8945, 2010.
- [23] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, and R. E. Cohen. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 318(5856):1618–1622, 2007.
- [24] R. Hensel, R. Helbig, S. Aland, H.G. Braun, A. Voigt, C. Neinhuis, and C. Werner. Wetting resistance at its topographical limit: the benefit of mushroom and serif t structures. *Langmuir*, 29(4):1100–1112, 2013.

- [25] E. S. Savoy and F. A. Escobedo. Molecular simulations of wetting of a rough surface by an oily fluid: Effect of topology, chemistry, and droplet size on wetting transition rates. *Langmuir*, 28(7):3412–3419, 2012.
- [26] E. S. Savoy and F. A. Escobedo. Simulation study of free-energy barriers in the wetting transition of an oily fluid on a rough surface with reentrant geometry. *Langmuir*, 28(46):16080–16090, 2012.
- [27] B. Zhang and X. Zhang. Elucidating nonwetting of re-entrant surfaces with impinging droplets. *Langmuir*, 31(34):9448–9457, 2015.
- [28] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen. Robust omniphobic surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(47):18200–18205, 2008.
- [29] A. Tuteja, W. Choi, G. H. McKinley, R. E. Cohen, and M. F. Rubner. Design parameters for superhydrophobicity and superoleophobicity. *MRS bulletin*, 33(08):752–758, 2008.
- [30] H. Zhao and K. Y. Law. Super toner and ink repellent superoleophobic surface. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8):4288–4295, 2012.
- [31] N. A. Patankar. Hydrophobicity of surfaces with cavities: Making hydrophobic substrates from hydrophilic materials? *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(3):413–433, 2009.
- [32] L. Joly and T. Biben. Wetting and friction on superoleophobic surfaces. *Soft Matter*, 5(13):2549–2557, 2009.
- [33] X. Chen, J. A. Weibel, and S. V. Garimella. Water and ethanol droplet wetting transition during evaporation on omniphobic surfaces. *Scientific reports*, 5, 2015.
- [34] T. Kim, D. Tahk, and H. H. Lee. Wettability-controllable super water-and moderately oil-repellent surface fabricated by wet chemical etching. *Langmuir*, 25(11):6576–6579, 2009.
- [35] A. Das, T. M. Schutzius, I. S. Bayer, and C. M. Megaridis. Superoleophobic and conductive carbon nanofiber/fluoropolymer composite films. *Carbon*, 50(3):1346–1354, 2012.
- [36] J. Zhang and S. Seeger. Superoleophobic coatings with ultralow sliding angles based on silicone nanofilaments. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(29):6652–6656, 2011.
- [37] D. C. Leslie, A. Waterhouse, J. B. Berthet, T. M. Valentin, A. L. Watters, A. Jain, P. Kim, B. D. Hatton, A. Nedder, K. Donovan, et al. A bioinspired omniphobic surface coating on medical devices prevents thrombosis and biofouling. *Nature biotechnology*, 32(11):1134–1140, 2014.

- [38] A. Vilcnik, I. Jerman, A. Surca Vuk, M. Kozelj, B. Orel, B. Tomsic, B. Simoncic, and J. Kovac. Structural properties and antibacterial effects of hydrophobic and oleophobic sol- gel coatings for cotton fabrics. *Langmuir*, 25(10):5869–5880, 2009.
- [39] T. L. Liu and C. J. Kim. Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids. *Science*, 346:1096–1100, 2014.
- [40] M. Callies and D. Quéré. On water repellency. *Soft matter*, 1(1):55–61, 2005.
- [41] P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, D. Vollmer, and H. J. Butt. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9):3254–3258, 2013.
- [42] A. Bussonniere, M. B. Bigdeli, D. Y. Chueh, Q. Liu, P. Chen, and P. A. Tsai. Universal wetting transition of an evaporating water droplet on hydrophobic micro- and nano-structures. *Soft Matter*, 13:978–984, 2017.
- [43] H. C. M. Fernandes, M. H. Vainstein, and C. Brito. Modeling of droplet evaporation on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 31(27):7652–7659, 2015.
- [44] D. Quéré. Wetting and roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 38:71–99, 2008.
- [45] P. S. Swain and R. Lipowsky. Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at cassie’s and wenzel’s laws. *Langmuir*, 14(23):6772–6780, 1998.
- [46] G. Wolansky and A. Marmur. The actual contact angle on a heterogeneous rough surface in three dimensions. *Langmuir*, 14(18):5292–5297, 1998.
- [47] G. Wolansky and A. Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces: the wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1):381–388, 1999.
- [48] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12(9):2125–2127, 1996.
- [49] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii. Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1):287–294, 1998.
- [50] M. Amabili, E. Lisi, A. Giacomello, and C. M. Casciola. Wetting and cavitation pathways on nanodecorated surfaces. *Soft matter*, 12(12):3046–3055, 2016.
- [51] F. Graner and J. A. Glazier. Simulation of biological cell sorting using a two-dimensional extended potts model. *Phys. Rev. Lett.*, 69(13):2013–2017, 1992.

- [52] J. A. Glazier and F. Graner. Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells. *Phys. Rev. E*, 47:2128–2154, Mar 1993.
- [53] L. R. de Oliveira, D. M. Lopes, S. M. M. Ramos, and J. C. M. Mombach. Two-dimensional modeling of the superhydrophobic behavior of a liquid droplet sliding down a ramp of pillars. *Soft Matter*, 7:3763–3765, 2011.
- [54] E. D. Leonel. Fundamentos da física estatística. *Editora Edgard Blücher LTDA*, 2015.
- [55] G. McHale, S. Aqil, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, and H. Y. Erbil. Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 21:11053–11060, 2005.
- [56] A. Giacomello, L. Schimmele, S. Dietrich, and M. Kola Tasinkevych. Perpetual superhydrophobicity. *Soft Matter*, 12(43):8927–8934, 2016.
- [57] M. Nosonovsky and B. Bhushan. Biomimetic superhydrophobic surfaces: multiscale approach. *Nano Lett.*, 7:2633–2637, 2007.
- [58] R. Enright, N. Miljkovic, A. Al-Obeidi, C. V. Thompson, and E. N. Wang. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale. *Langmuir*, 28:14424–14432, 2012.
- [59] E. Bittoun and A. Marmur. The role of multiscale roughness in the lotus effect: is it essential for super-hydrophobicity? *Langmuir*, 28(39):13933–13942, 2012.
- [60] S. H. Sajadinia and F. Sharif. Thermodynamic analysis of the wetting behavior of dual scale patterned hydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 344(2):575–583, 2010.
- [61] G. Liu, L. Fu, A. V. Rode, and V. S. J. Craig. Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: exploiting the wenzel-to-cassie transition. *Langmuir*, 27(6):2595–2600, 2011.
- [62] S. Kojevnikova and A. Marmur. Multi-scale roughness and the lotus effect: Discontinuous liquid-air interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 521:78–85, 2017.