



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Hidrofobicidade em superfícies fractais ordenadas

Dissertação de:
Iara Patrícia da Silva Ramos

Orientadora:
Carolina de Carvalho Brito

Coorientadora:
Cristina Gavazzoni

Julho de 2023

Hidrofobicidade em superfícies fractais ordenadas

Iara Patrícia da Silva Ramos

Mestre em Física

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Física (PPGFís) da Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Prof. Dr. Basilio Xavier Santiago
Coordenador do PPGFís

Orientadoras:

Prof.^a Dr.^a Carolina de Carvalho Brito
Orientadora — PPGFís/UFRGS

Dr.^a Cristina Gavazzoni
Coorientadora — UFRGS

Rio Grande do Sul, 27 de Julho de 2023

N471m Iara Patrícia da Silva Ramos, .

Hidrofobicidade em superfícies fractais ordenadas / Iara Patrícia da Silva Ramos – 2023.

45 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Programa de Pós-graduação em Física, Rio Grande do Sul/RS, 2023.

Orientadora: Dr^a Carolina de Carvalho Brito.

Coorientadora: Dr^a Cristina Gavazzoni.

1. Molhabilidade 2. Ângulo de contato 3. Superfícies fractais
4. Modelo teórico 5. Simulações de Monte Carlo I. Brito, Carolina de Carvalho II. Gavazzoni, Cristina III. Título.

CDU 620.91

Catálogo na Fonte: Bibliotecário:

As coisas que fazemos sobrevivem a nós. São como os monumentos que as pessoas erguem em honra dos heróis depois que eles morrem. Como as pirâmides que os egípcios construíam para homenagear os faraós. Só que, em vez de pedra, são feitas das lembranças que as pessoas têm de você. Por isso nossos feitos são nossos monumentos. Construídos com memórias em vez de pedra.

Prefácio

Fazer mestrado não é algo simples, aprendi ao longo desses 2 anos muita coisa além do que apresentarei aqui nesse trabalho. A experiência de fazer pesquisa antes dessa etapa na minha vida era mínima, mas eu sempre tive em mente que o mestrado seria um local seguro para aprender no meu tempo e obviamente me divertindo com algumas descobertas. Um dos momentos mais divertidos que tive ao longo da pesquisa, foi a construção do modelo contínuo, eu estava instigada com os desafios que as equações desenvolvidas me apresentavam. Fiquei muito feliz quando consegui construí-las e pude vê-las funcionando. Também me diverti escrevendo este trabalho, foi mais custoso pensar em como contar o que aprendi para o leitor, do que entender o que eu estava fazendo nestes 2 anos. Me deparei com diversos contratemplos, diversos erros (algo natural em pesquisas, não é mesmo?) e muitos puxões de orelha. Mas não posso negar que estou saindo desta etapa com mais clareza do que é fazer ciência e com mais vontade de contribuir na comunidade científica.

Um dos maiores desafios que enfrentei no mestrado não foi a pesquisa em si, na verdade foi me adaptar em outra cidade, em outra cultura e lidar com a saudade de casa. Durante este período coloquei em mente que esta etapa seria crucial para minha formação acadêmica. Estou muito grata de chegar até aqui e contar ao leitor o que aprendi nestes 2 anos que foram extremamente rápidos, apesar do que a pandemia nos trouxe. Espero que este trabalho possa dar frutos nos próximos anos e estou muito feliz por ter encontrado algo em que eu gosto de trabalhar e que não sinto receio em ser apenas uma aprendiz. Boa leitura!

Iara Patrícia da Silva Ramos
Rio Grande do Sul
Julho de 2023

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente as minhas orientadoras Carolina Brito e Cristina Gavazzoni, duas mulheres incríveis que me ensinaram com paciência e dedicação, sei que esta troca levarei para o resto da vida. Em seguida, gostaria de agradecer aos meus avós Maria José e Antônio Farias que desde cedo me incentivaram a estudar e seguir carreira acadêmica ao longo de toda minha jornada até agora. Quando eu era criança, jamais poderia imaginar que existiria a possibilidade de estar estudando numa universidade de prestígio ou sequer participar de um programa de pós-graduação. Passei a maior parte da infância vivendo em um pequeno bairro juntamente com minha mãe e dois irmãos, ao qual estudamos sempre em escola pública devido a falta de condições e recursos.

Apesar destas dificuldades, meus avós e minha mãe sempre estiveram dando suporte e incentivo de todas as maneiras possíveis. A partir daí, tornei-me uma aluna que gostava de aprender, além de sempre admirar meus professores. Foi por isso que escolhi licenciatura e não me arrependo de ter seguido por este caminho.

Agradeço a minha querida mãe Margarete Maria, ao qual em seus últimos dias me disse que eu estava na carreira certa, aos meus irmãos Ítalo e Icaro, que sempre me apoiaram nesta decisão, além dos meus familiares que sempre chegavam com palavras de apoio e conselhos. A parte mais difícil neste processo foi sair de casa e acompanhá-los de longe, porém sempre soube que teria uma rede maravilhosa de apoio a partir deles!

Agradeço também a minha melhor amiga Joyce Dantas, por me ouvir quando eu estava nos momentos de crise e me abraçar ao longo dessa jornada me motivando sempre, inclusive tomar a decisão e arriscar enviar o e-mail que me trouxe até aqui. Um abraço especial a Eduardo Monteiro, amigo maravilhoso e inspirador que também me estendeu os braços nos momentos difíceis. A Elias Victor que suportou a distância e os desafios que ela trouxe, além de sempre apoiar com muita força, amor e compreensão esta minha trajetória acadêmica e que é essencial para minha felicidade e plenitude.

Também gostaria de agradecer aos colegas Jefferson Deyvis e Luan Martins, que me auxiliaram na graduação com muita paciência e companheirismo, explicando e discutindo temas que influenciaram na minha trajetória acadêmica, sempre os admirei pelo esforço e sabedoria. Aos colegas que fiz no Campus Vale: Leonardo, Gustavo, Larissa e Derlandia que em vários dias compartilharam muitos aprendizados e conversas boas, principalmente nos momentos em que ainda estava me adaptando em Porto Alegre. Agradeço por fim a UFRGS e a agência de fomento CNPQ pela extraordinária oportunidade que foi para além da academia. A pós-graduação me mostrou novas possibilidades e espero replicá-las na vida de outras pessoas, inclusive de futuros(as) alunos(as) e orientandos(as).

Resumo

Iara Patrícia da Silva Ramos

HIDROFOBICIDADE EM SUPERFÍCIES FRACTAIS ORDENADAS

Quando observamos uma gota se espalhando sobre uma superfície, na verdade estamos observando o fenômeno de molhabilidade, que é a capacidade de um líquido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida. Esse espalhamento é quantificado pelo ângulo de contato aparente formado entre a interface líquido-sólido e a superfície. Esse fenômeno tem sido amplamente estudado pela comunidade científica devido às suas diversas aplicações na tecnologia. Apesar de existir uma relação entre as propriedades de molhabilidade e os parâmetros geométricos de superfícies, não só lisas mas que apresentam fractalidade, e que são amplamente discutidas na literatura, ainda existem divergências sobre esse tema. Neste estudo, propomos um modelo teórico simples para descrever as propriedades de molhabilidade de uma gota de água em uma superfície estruturada hierarquicamente e testamos as previsões do modelo, bem como a dependência do estado de molhabilidade da gota em relação às condições iniciais, por meio de simulações do modelo de Potts de 3 estados. Demonstramos que, ao aumentar o nível de auto-similaridade n , o estado de molhabilidade estável da gota não é significativamente afetado, mas o ângulo de contato aumenta. Além disso, as simulações revelam a existência de estados metaestáveis nessas superfícies e demonstram que, à medida que n aumenta, a metaestabilidade se torna mais pronunciada. Por fim, concluímos que a dimensão fractal da superfície não é um bom preditor do ângulo de contato da gota.

Palavras-chave: Molhabilidade. Ângulo de contato. Superfícies fractais. Modelo teórico. Simulações de Monte Carlo.

Abstract

Iara Patrícia da Silva Ramos

HYDROPHOBICITY ON ORDERED FRACTAL SURFACES

Wettability is the ability of a liquid to spread or adhere to a solid surface, measured by the apparent contact angle formed at the liquid-solid interface. This phenomenon has attracted significant scientific interest due to its technological applications. Although wettability properties are related to the geometric parameters of both smooth and fractal surfaces, there are still controversies in the literature. In this dissertation, we propose a simple theoretical model to describe the wettability properties of water droplets on hierarchically structured surfaces. Using simulations of the 3-states Potts model, we investigate the dependence of the initial conditions on the wettability state and confirm the existence of meta-stable states on these surfaces. We demonstrate that as we increase the level of self-similarity in the hierarchy, the stable wettability state of the droplet is not significantly affected, but the contact angle increases. We conclude that the fractal dimension of the surface is not a good predictor of the contact angle of the droplet.

Keywords: Wettability. Contact angle. Fractal surfaces. Theoretical model. Monte Carlo simulations.

Sumário

	Página
• Lista de Figuras	X
1 • Introdução	1
1.0.1 • Wenzel	3
1.0.2 • Cassie-Baxter	4
1.0.3 • Metaestabilidade	5
1.0.4 • Fractalidade	7
2 • Modelos e Métodos	12
2.0.1 • Modelo contínuo	12
2.1 • Modelo numérico	19
3 • Resultados	22
3.1 • Modelo contínuo	22
3.1.1 • Cassie-Baxter	22
3.1.2 • Wenzel	23
3.1.3 • Volume	24
3.2 • Resultados da simulação de Monte-Carlo	30
3.3 • A influência da dimensão fractal	33
4 • Conclusões e perspectivas	35
4.1 • Perspectivas	35
• Referências	41

Lista de Figuras

	Página
1 • Introdução	
1.1 • Imagens de gotas de água de $3\mu L$ depositadas na superfície de alumina porosa com diâmetros de orifício de $85nm$ (a) e $420nm$ (b) retiradas da referência [10].	1
1.2 • Uma gota é depositada na superfície possui diferentes formas que são caracterizadas pelo ângulo de contato θ_c [16].	2
1.3 • Ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície lisa com tensões superficiais σ_{GL} , σ_{SG} e σ_{GL} para a interface entre os estados sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás.	2
1.4 • Relação geométrica entre uma superfície rugosa com o ângulo aparente correspondente (denominado θ^* em [23], $\theta_c \equiv \theta^*$) e o deslocamento (Δx) não equilibrado da gota na direção x	4
1.5 • (a) Uma gota sobre uma folha de lótus [26] e (b) A Estrutura Lótus: Gotículas d'água se formam nas saliências da epiderme, capazes de realizar coleta de poluentes, sujeira e insetos à medida que escorrem da folha.[27].	5
1.6 • Exemplo de metaestabilidade em uma gota de água: (a) A gota foi colocada cuidadosamente na superfície. (b) A gota foi lançada a uma certa distância acima da superfície. Figura adaptada da referência [23]. (c) Esboço da paisagem energética representando um estado metaestável hidrofóbico separado do estado estável hidrofílico por uma barreira de energia. Figuras retiradas da referência [37].	6
1.7 • Da Vinci's Turbulence; Royal Collection at Windsor (RCIN 912660v).	7
1.8 • Exemplos de fractalidade: (a) O Romanesco é uma espécie de flor comestível pertencente à família da couve-flor, o brócolis, e a couve [42]; (b) A figura de Lichtenberg [43] é resultado de uma série de tubos ocos ramificados, cercados por fraturas conchoidais (em formato de concha) e (c) o Triângulo de Sierpinski [44] é um conjunto auto-similar formado por triângulos geralmente equiláteros e é construído através de um processo recursivo.	7
1.9 • Construção geométrica padrão da curva de Koch. Figura tirada da referência [47].	8
1.10 • Foto de árvore com níveis de auto-similaridade no Campus Vale.	8
1.11 • Uma gota em: (a) - uma superfície fractal feita de AKD ; (b) - uma superfície lisa de AKD.	10
2 • Modelos e Métodos	
2.1 • Calota esférica com raio R , raio da base B e ângulo de contato θ_c	13
2.2 • Configurações iniciais dos estados de molhabilidade do modelo contínuo: (a) Cassie-Baxter (CB) e (b) Wenzel (W).	13

- 2.3 • Vista lateral da superfície fractal com pilares para diferentes níveis n e definição dos parâmetros geométricos para $m = 2$ e $d_n = w_n + a_n$ 13
- 2.4 • Vista superior da superfície onde o quadrado em azul, representa o número linear de pilares $m = 1$ 13
- 2.5 • Representação esquemática da simulação onde cada cubo é associado ao estado s_i , onde $i = 0, 1, 2$ sendo gás, água ou sólido respectivamente. 19
- 2.6 • Representação esquemática da simulação assumindo as condições iniciais: (a) CB^0 e (b) W^0 21
- 3 • Resultados**
- 3.1 • Diagrama de molhabilidade para $R_0 \rightarrow \infty$, $m = 3$, altura inicial fixa $h_1 = 10\Box m$ para os níveis (a) $n = 1$ e (b) $n = 3$. As cores representam o ângulo de contato θ_c e a linha sólida mostra a transição do estado W para o estado CB 26
- 3.2 • Diagrama de molhabilidade para $R_0 = 50\Box m$, $m = 3$, (a) $n = 1$ e (b) $n = 3$ e $R_0 = 20\Box m$, (c) $n = 1$ e (d) $n = 3$. Em ambos os casos, consideramos a altura inicial dos pilares fixa $h_1 = 10\Box m$. As cores representam o ângulo de contato θ_c e a linha sólida mostra a transição do estado W para o estado CB 27
- 3.3 • (a) Esquema de todos os resultados previstos pela teoria para $R \rightarrow \infty$ (b) Diagrama de transição. A cor representa o nível de auto-similaridade n^T onde ocorre uma transição a partir do estado de molhabilidade original para $n = 1$ 29
- 3.4 • **Teoria vs simulações** (a) Diagrama de molhabilidade para indicar em verde os pontos geométricos analisados nesta figura. Os dados mostrados na linha acima correspondem a $A = 1$, $\phi = 0.2$, que é um ponto na fase W . Os dados mostrados na linha abaixo são para $A = 1$, $\phi = 0.5$, correspondendo a um ponto previsto para estar na fase CB . (b) Energias ΔE^s e (c) ângulos de contato θ_c em função dos níveis de auto-similaridade n . As linhas sólidas representam os resultados teóricos obtidos a partir da minimização das equações equação (2.15) (vermelho) e equação (2.28) (azul), os círculos representam os resultados de nossa simulação inicializando o sistema a partir da configuração CB^0 (vermelho) e os quadrados representam a gota inicializada na configuração W^0 (azul). (d) Seções transversais das configurações da gota no estado final da simulação de Monte Carlo para os pontos mostrados em símbolos sólidos em (b) e (c). Acima, a simulação é iniciada a partir da configuração CB^0 e abaixo, a partir da configuração W^0 . A linha sólida (azul) representa a seção transversal para a configuração W de energia mínima, e a linha tracejada (vermelha) representa a seção transversal para a configuração CB de energia mínima. As curvas e as capturas de tela correspondem a gotas com $R_0 = 20\Box m$ colocadas em uma superfície com variação de n e $m = 3$ 31
- 3.5 • $\Delta\theta$ em função de A e ϕ para (a) $n = 1$ e (b) $n = 3$. A cor representa os valores de $\Delta\theta$ e a linha sólida representa a linha de transição teórica entre os estados W e CB para cada nível auto-similar. 32

- 3.6 • (a) Dimensões fractais D_f em função de ϕ e A para $m = 3$. (b) Ângulo de contato θ em função de D_f para todos os pontos simulados. Triângulos representam simulações iniciadas no estado CB^0 e círculos representam simulações iniciadas no estado W^0 . Linhas tracejadas são apenas guias visuais. 33
- 4 • Conclusões e perspectivas**
- 4.1 • Para $A = 1.0$, $\phi = 0.2$, $m = 3$ e $R_0 = 20\mu\text{m}$. As cores representam o nível de auto-similaridade n . (a) energias ΔE^s e (b) ângulos de contato θ_c ao longo dos MCS. 38
- 4.2 • Ilustração da contagem de caixas para 3 tamanhos diferentes de caixas para uma seção transversal 2D no plano xz de alguma superfície numérica gerada. 39
- 4.3 • Regressão linear obtida a partir de várias caixas de diferentes tamanhos, com diferentes números de caixas ocupadas, para estimar a dimensão fractal de uma superfície com $A = 2$ e $\phi = 0.6$ 40

I Introdução

Você já notou como algumas superfícies parecem repelir água, enquanto outras permitem que ela se espalhe facilmente? Esse fenômeno é conhecido como molhabilidade e é influenciado por vários fatores, como a rugosidade [1], a composição química [2] e a energia superficial da superfície [3], além das propriedades do líquido, como a viscosidade, tensão superficial e da temperatura [4].

O termo molhabilidade refere-se à medida em que uma gota líquida se espalha ou se contrai na superfície de um sólido. Este fenômeno físico é de grande importância em diversas áreas, como a engenharia de materiais e a biotecnologia. A compreensão deste fenômeno pode lhe permitir explicar, por exemplo, a razão pela qual uma gota pode se espalhar sobre uma superfície de vidro e não sobre uma superfície feita de plástico. É de grande interesse da comunidade científica esta área, uma vez que superfícies com diferentes graus de molhabilidade apresentam propriedades distintas, como adesão [5], resistência à corrosão [6] e repelência a líquidos [7–9].

Controlar a molhabilidade em superfícies, especialmente sólidas, tem sido um desafio para algumas áreas, principalmente na engenharia porque existem dois estados de molhabilidade extremos que se apresentam: a *molhabilidade total*, no qual um líquido quando entra em contato com uma superfície sólida, forma uma espécie de filme, e a *não-molhabilidade*, no qual as gotas do líquido assumem um formato esférico sem desenvolver qualquer interação com a superfície, como ilustra a figura 1.1. Do ponto de vista macroscópico, a gota ilustrada na figura 1.1(a) assume o estado hidrofílico, onde uma substância possui afinidade em se misturar com a água. Já a figura 1.1(b) é um exemplo de um estado hidrofóbico, que é a capacidade de uma substância não se misturar a água, repelindo-a. Ambos os estados de molhabilidade são caracterizados pelo ângulo de contato θ_c que é definido para uma gota em equilíbrio e que são ilustrados na figura 1.2.

Estes tipos de superfícies tem sido estudadas continuamente devido a possibilidade de diversas aplicações na tecnologia [11 e 12], na natureza e em diferentes materiais biológicos que apresentam estes tipos de estados [13–15].

Estes dois extremos, molhabilidade total e não-molhabilidade, podem ser descritos em termo das tensões superficiais envolvidas, pois essas energias são responsáveis pela coesão entre fases sólida e líquida. Entender como a tensão superficial está presente em superfícies é importante porque afeta a interação de superfícies sólidas e

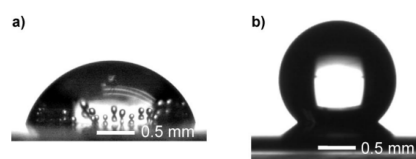


Figura 1.1: Imagens de gotas de água de $3\mu L$ depositadas na superfície de alumina porosa com diâmetros de orifício de 85nm (a) e 420nm (b) retiradas da referência [10].

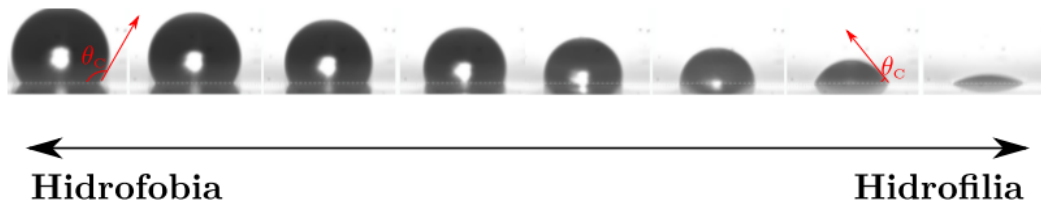


Figura 1.2: Uma gota é depositada na superfície possui diferentes formas que são caracterizadas pelo ângulo de contato θ_c [16].

líquidos com outras substâncias, além de ajudar a entender processos como a adesão [17], a coesão de líquidos [18], a capilaridade [19] e até mesmo a formação de espumas [20].

Por exemplo, se uma gota de líquido é colocada em uma superfície sólida como na figura 1.3, a tensão superficial fará com que a gota assumira uma forma esférica, minimizando não só a área de contato com a superfície sólida mas as interações da gota com o gás. A energia necessária para criar essa forma esférica é fornecida pela tensão superficial que vai depender das interações entre os estados sólido, líquido e gás no sistema. Assim, quando projetamos sobre um plano sólido as diferentes tensões superficiais atuando na linha de contato entre a gota e o substrato, fornecemos a condição de equilíbrio da gota. Assim, um modelo proposto proposto por Thomas Young em 1805 [18], foi uma importante contribuição para a compreensão da molhabilidade, relacionando a energia livre de superfície de um líquido com a tensão superficial e o ângulo de contato. De acordo com Young, o equilíbrio de uma gota sob uma superfície lisa pode ser expresso por:

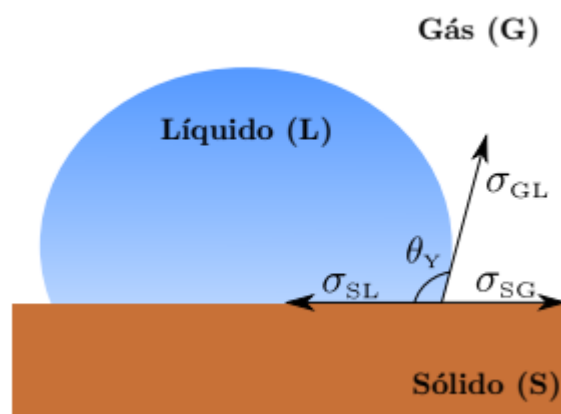


Figura 1.3: Ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície lisa com tensões superficiais σ_{GL} , σ_{SG} e σ_{SL} para a interface entre os estados sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás.

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{GL} \cos \theta_Y, \quad (1.1)$$

onde ângulo de contato de Young θ_Y é, portanto, fixado de maneira única pela natureza química das diferentes fases e as tensões superficiais σ_{SG} , σ_{SL} e σ_{LG} , para a interface entre os estados sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente.

De maneira qualitativa, a relação de Young expressa como $\cos \theta_Y = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})/\sigma_{GL}$, fornece uma conexão direta entre o ângulo de contato θ_Y e as propriedades químicas da superfície sólida e do líquido em contato. Essa equação revela como as características de molhabilidade são influenciadas pelos diferentes tipos de substâncias envolvidas, ou seja, o modelo de Young é aplicável a qualquer tipo de líquido e não se restringe apenas a gotas de água.

Quando o numerador é um valor positivo, indica que a energia da interface sólido-gás é maior do que a da interface sólido-líquido. Nesse caso, o líquido tende a se espalhar sobre a superfície sólida, buscando a maior área de contato possível com o sólido e a menor com o gás. Isso é típico de um estado hidrofílico, em que $\cos \theta_Y > 0$, resultando em um ângulo de contato θ_Y menor que 90° . Por outro lado, no estado hidrofóbico, em que $\sigma_{SG} < \sigma_{SL}$, temos $\cos \theta_Y < 0$ e $\theta_Y > 90^\circ$. Nessa situação, o líquido prefere ter uma área de contato maior com o ar do que com a superfície sólida.

No entanto, o modelo proposto por Young é aplicável apenas a superfícies lisas e quimicamente homogêneas, assim não leva em consideração a rugosidade. Ao introduzirmos rugosidade na superfície, as interações entre os estados sólido, líquido e gás são alteradas, o que limita a aplicabilidade do modelo de Young.

Nas seções seguintes, exploraremos em detalhes os fatores que influenciam a molhabilidade de uma superfície, incluindo a rugosidade, e discutiremos os modelos de Wenzel e Cassie, que são modelos bem estabelecidos na literatura [21 e 22] e que tratam da molhabilidade de superfícies rugosas. Esses modelos consideram a topografia da superfície e fornecem uma compreensão mais abrangente dos diferentes estados de molhabilidade. Discutiremos como a rugosidade afeta as interações entre a gota líquida e a superfície sólida, bem como os mecanismos que governam a transição entre diferentes estados de molhabilidade. Ao abordar esses aspectos, obteremos uma visão mais completa e precisa da molhabilidade em superfícies rugosas.

1.0.1 Wenzel

A rugosidade desempenha um papel significativo na molhabilidade, e a falta de consideração desse aspecto é uma limitação importante do modelo de Young. Ao adicionar rugosidade a uma superfície hidrofóbica, observa-se um efeito interessante: a superfície pode se tornar ainda mais hidrofóbica. Essa observação levanta a questão de como a rugosidade influencia a molhabilidade e como descrever esse fenômeno de forma adequada. Foi nesse contexto que o modelo de Wenzel, proposto em 1936 [21], se tornou relevante.

O modelo de Wenzel é frequentemente utilizado para descrever a molhabilidade de superfícies rugosas que são completamente molhadas pelo líquido em questão, sem considerar a possibilidade de retenção de ar na parte superior da superfície. Wenzel propôs que quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida rugosa,

como ilustra a figura 1.4, ele penetra nas rugosidades e em seu contorno, o que resulta em um aumento da área de contato com a superfície e o ângulo de contato aparente menor em relação a uma superfície lisa.

Para isso, Wenzel usou um argumento geométrico baseado no fator de rugosidade r , a razão entre a área de superfície real e a área de superfície aparente de uma superfície rugosa. Além disso, o modelo de Wenzel é mais simples do que outros modelos mais recentes e considera uma gota muito grande comparada a superfície rugosa, o que facilita a sua aplicação em experimentos e análises teóricas de maneira geral. O modelo de Wenzel é descrito por meio da equação de molhabilidade, que é dada por:

$$\cos \theta_c = r \cos \theta_Y. \quad (1.2)$$

Onde, θ_c é o ângulo de contato aparente da gota com a superfície, θ_Y é o ângulo de contato de Young da gota com a superfície plana e lisa e r é o fator de rugosidade, que é a relação entre a área real da superfície e a área projetada da superfície.

O fator de rugosidade r é uma medida da extensão da rugosidade da superfície, e quanto maior seu valor, mais rugosa ela se torna. Se a superfície for perfeitamente plana, r é igual a 1. Este modelo tem maior concordância com resultados obtidos para superfícies hidrofílicas, ou seja, superfícies onde a gota se espalha e adere facilmente à superfície. Isso ocorre porque a superfície é capaz de formar ligações químicas com a molécula de qualquer líquido, o que resulta em um ângulo de contato $\theta_c \leq 90^\circ$ entre o líquido e a superfície. Superfícies hidrofílicas são importantes em diversas áreas, como na biologia, onde a adesão de células é essencial para muitos processos fisiológicos, e na indústria de materiais, onde a fabricação de materiais com propriedades molháveis é importante para muitas aplicações, como na produção de tintas de impressoras [24] ou ainda no desenvolvimento de filtros [25] que são utilizados na medicina e são responsáveis pela separação de proteínas, vírus e bactérias.

1.0.2 Cassie-Baxter

A folha de lótus é uma superfície super-hidrofóbica que apresenta um alto grau de repulsão à água como ilustrado na figura 1.5(a). Quando uma gota de água cai sobre uma folha de lótus, ela não se espalha, mas assume a forma de uma esfera e rola para fora da superfície da folha. Isso acontece porque a superfície é rugosa e a gota de água fica em contato apenas com as rugosidades da superfície, o que leva a um contato parcial e reduzido com a superfície como na figura 1.5(b). De forma qualitativa, o modelo de Cassie-Baxter descreve este fenômeno, uma vez que a gota de água está em contato com a fase gasosa entre as rugosidades da superfície.

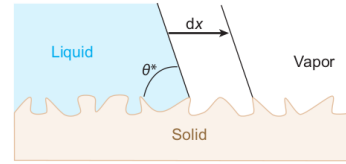


Figura 1.4: Relação geométrica entre uma superfície rugosa com o ângulo aparente correspondente (denominado θ^* em [23], $\theta_c \equiv \theta^*$) e o deslocamento (Δx) não equilibrado da gota na direção x .

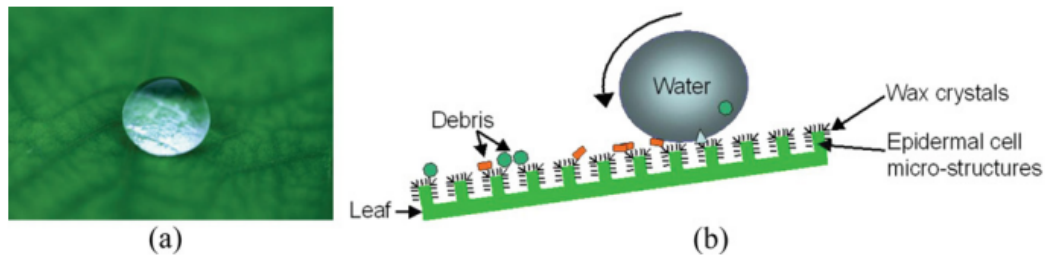


Figura 1.5: (a) Uma gota sobre uma folha de lótus [26] e (b) A Estrutura Lótus: Gotículas d'água se formam nas saliências da epiderme, capazes de realizar coleta de poluentes, sujeira e insetos à medida que escorrem da folha.[27].

O modelo de Cassie-Baxter foi proposto em 1944 pelos pesquisadores Cassie e Baxter [22] para descrever a molhabilidade de uma superfície por um líquido. Quando uma gota de água é colocada em uma superfície rugosa, ela pode estar em contato com as rugosidades da superfície (fase sólida) e com as lacunas entre elas (fase gasosa). Essa combinação de fases resulta em um contato parcial do líquido com a superfície, o que pode levar a uma diminuição da energia livre de superfície da água. A equação de Cassie-Baxter pode ser descrita por:

$$\cos \theta_c = -1 + \phi_s(1 - \cos \theta_Y), \quad (1.3)$$

onde a fração de área da superfície em contato com a fase gasosa é representada por ϕ_s , enquanto o ângulo de contato da gota com a superfície é representado por θ_c e o ângulo de contato de Young da gota em uma superfície θ_Y . Note que se $\theta_Y < 90^\circ$, $\cos \theta_Y > 0$ e então $\theta_c > 90^\circ$. Já quando $\theta_Y > 90^\circ$, então o $\cos \theta_Y < 0$ e assim θ_c pode ser menor ou igual a 180° . Isso significa que a gota assumiria comportamento hidrofóbico quando inserida em uma superfície lisa, mas em uma superfície rugosa seu comportamento seria super-hidrofóbico.

O θ_c da gota com a superfície do exemplo da folha de lótus é super-hidrofóbico porque o ângulo de contato com a água é muito alto. Um estudo detalhado dos efeitos da super-hidrofobicidade nesta folha foi feito por Marmur [28]. Esta é uma das inúmeras aplicações do Estado Cassie-Baxter, que não só aparece na construção e análise de superfícies hidrofóbicas, mas também na fabricação de diversos materiais [11; 13–15], filmes finos superhidrofóbicos [29 e 30] e no desenvolvimento de processos de purificação da água [31–34].

1.0.3 Metaestabilidade

A metaestabilidade é um fenômeno diretamente relacionado à presença de barreiras de energia na termodinâmica. Uma maneira de racionalizar estados metaestáveis é pensar em uma barreira de energia que deve ser superada antes que se torne um estado de energia livre menor. As transições de fase estão intrinsicamente conectadas à metaestabilidade porque ocorrem por meio de uma série de estados metaestáveis

que apresentam uma estabilidade crescente.

O conceito de metaestabilidade foi discutido por Ostwald em 1897 e posteriormente abordado por Schmelzer *et al.* (1998) [35]. Schmelzer percebeu que, se a transição de um estado metaestável para outro, ou mesmo para o estado final que é estável, ocorre de forma suficientemente lenta, é possível observar o estado metaestável. No entanto, essa regra não explica por que o sistema opta por passar por uma série de etapas intermediárias em vez de ir diretamente para a fase de equilíbrio.

A metaestabilidade desempenha um papel significativo na molhabilidade. Como mencionado anteriormente, a molhabilidade se refere à capacidade de um líquido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida. Em certos sistemas, a metaestabilidade pode afetar a molhabilidade da superfície. Um experimento realizado por M. Callies *et al.* [36] considerou duas gotas de mesmo volume colocadas em uma superfície lisa e homogênea: a primeira gota é cuidadosamente depositada no substrato, enquanto a segunda gota é lançada a certa distância acima da superfície, ambas estão ilustradas na Figura 1.6 (à esquerda). Neste ponto, devemos nos perguntar o que acontece quando colocamos uma gota cuidadosamente sobre uma superfície? Isto é, será que a configuração inicial do sistema influencia no estado final do sistema? A resposta para essa pergunta depende das configurações iniciais do sistema.

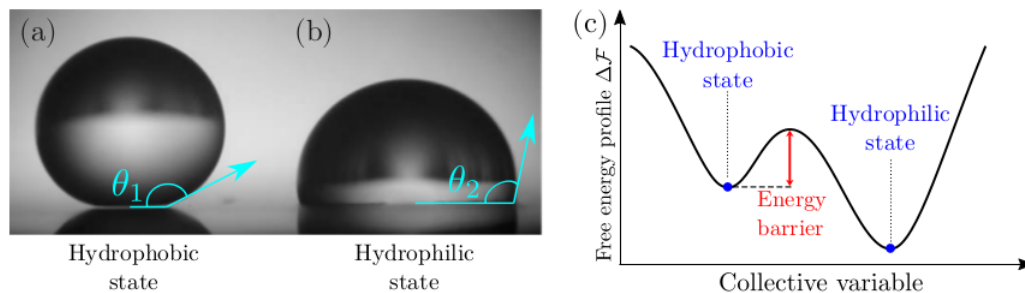


Figura 1.6: Exemplo de metaestabilidade em uma gota de água: (a) A gota foi colocada cuidadosamente na superfície. (b) A gota foi lançada a uma certa distância acima da superfície. Figura adaptada da referência [23]. (c) Esboço da paisagem energética representando um estado metaestável hidrofóbico separado do estado estável hidrofílico por uma barreira de energia. Figuras retiradas da referência [37].

É importante observar que ambas as gotas são colocadas na mesma superfície, com a mesma composição química e rugosidade. No entanto, devido às diferentes configurações iniciais do sistema (a primeira gota assume o estado hidrofóbico associado ao estado Cassie-Baxter e a segunda gota assume o estado hidrofílico associado ao estado Wenzel), as configurações finais também são diferentes. Para alcançar o mesmo estado de equilíbrio para gota na figura figura 1.6-(a), é necessário perturbar o sistema externamente, revelando sua natureza metaestável. Em termos de energia livre, o estado hidrofóbico representa um mínimo local, enquanto o estado hidrofílico corresponde a um mínimo global. Embora ambos os estados representem níveis mínimos de energia, a transição do estado hidrofóbico para o estado hidrofílico requer a superação de uma barreira energética. Essa transição não ocorre facilmente, pois o

sistema tende a permanecer em um mínimo de energia local por um longo período de tempo, mesmo que não seja o estado de energia mais estável para aquele sistema. Um estudo feito por Silvestrini [37 e 38] usa o método de Monte Carlo restrito para medir a superfície de energia livre de pilares e discute como são os estados metaestáveis e de energia mínima global. Mostra-se que os estados metaestáveis correspondem a estados de molhabilidade onde a penetra parcialmente a superfície. Do ponto de vista experimental, a gota adquire energia cinética ao chegar a superfície e esta energia adquirida é suficiente para pular a barreira entre os estados.

1.0.4 Fractalidade

A fractalidade é uma propriedade geométrica presente em diversos sistemas naturais, apresentando padrões regulares ou irregulares e auto-similares em diferentes escalas.

Embora sua definição matemática seja clara, o termo pode ser associado a diferentes conotações que nem sempre correspondem à sua essência. Uma das primeiras obras a apresentar a ideia de fractalidade foi Da Vinci's Turbulence, criada por Leonardo Da Vinci em 1473 e ilustrada na figura 1.7. Essa propriedade geométrica é capaz de facilitar explicações em diversas áreas, como a Física [39 e 40]. Alguns exemplos de sistemas naturais que apresentam fractais incluem plantas, flores, ramificações em superfícies e padrões geométricos (figura 1.8). A palavra fractal foi criada pelo matemático Benoit Mandelbrot em 1975 [41], para descrever formas que não podem ser caracterizadas por dimensões inteiras, isto é, são formas aos quais as definições tradicionais falham.



Figura 1.7: Da Vinci's Turbulence; Royal Collection at Windsor (RCIN 912660v).

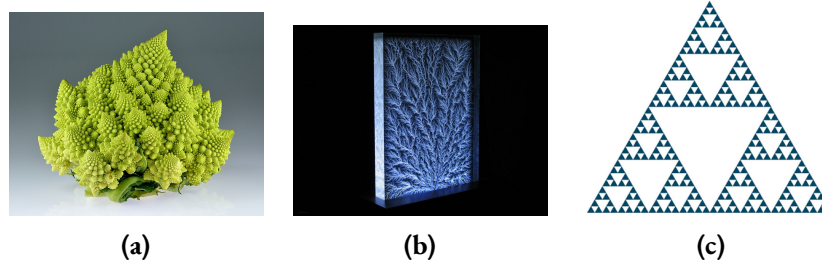


Figura 1.8: Exemplos de fractalidade: (a) O Romanesco é uma espécie de flor comestível pertencente à família da couve-flor, o brócolis, e a couve [42]; (b) A figura de Lichtenberg [43] é resultado de uma série de tubos ocios ramificados, cercados por fraturas conchoidais (em formato de concha) e (c) o Triângulo de Sierpinski [44] é um conjunto auto-similar formado por triângulos geralmente equiláteros e é construído através de um processo recursivo.

A geometria fractal é usada para descrever a estrutura de superfícies rugosas, como a de materiais porosos e organismos vivos [45], além de ser utilizada para descre-

ver a trajetória de alguns animais, como o tubarão, que em águas com maior temperatura, tendem a realizar trajetórias similares a fractais irregulares [46]. Alguns fractais podem apresentar mais complexidades que outros o que pode dificultar compará-los ou até descrevê-los. A seguir vamos introduzir conceitos da geometria fractal e termos essenciais para melhor compreensão deste trabalho.

Auto-similaridade

A auto-similaridade é um conceito importante em geometria fractal que descreve a propriedade de um objeto de apresentar a mesma estrutura em diferentes escalas. Em outras palavras, um objeto é auto-similar se partes menores ou ampliadas dele se assemelham à sua estrutura principal. A ideia central por trás da auto-similaridade é que as partes menores de um objeto se repetem de forma similar ao objeto inteiro.

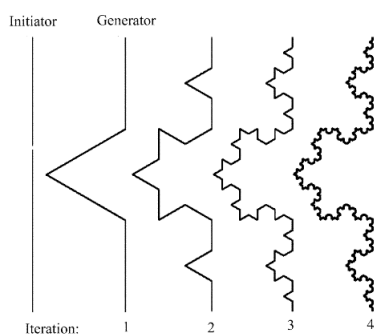


Figura 1.9: Construção geométrica padrão da curva de Koch. Figura tirada da referência [47].

Isso significa que, ao observar o objeto em diferentes níveis de detalhe, podemos encontrar formas semelhantes em cada escala. Um exemplo clássico de auto-similaridade é a chamada Curva de Koch, que consiste em um segmento de reta dividido em três partes iguais, onde uma protuberância é adicionada a cada segmento central (figura 1.9).

Esse processo é repetido infinitamente em cada segmento, resultando em uma curva fractal com uma estrutura auto-similar. Em qualquer nível de ampliação, a curva de Koch exibe a mesma forma básica com protuberâncias adicionais. Ao observarmos uma árvore de perto, veremos que os ramos menores tem uma estrutura semelhante à árvore inteira.

À medida que você se afasta e observa a árvore como um todo, ainda pode identificar a mesma estrutura ramificada repetida em diferentes escalas.

Em contraste, em objetos não fractais, como uma linha reta, embora diferentes partes possam se assemelhar ao todo, não há revelação de mais detalhes à medida que a escala é ampliada. A auto-similaridade também pode ser encontrada em estruturas naturais, como as costas dos continentes [48] ou na estrutura de uma árvore (figura 1.10). A auto-similaridade é uma característica fundamental das estruturas fractais e desempenha um papel crucial em muitas aplicações, desde a modelagem de fenômenos naturais até o desenvolvimento de materiais e superfícies com propriedades específicas.

Por isso, atribuir um significado operacional à propriedade de auto-similaridade é inevitável para lidar com aproximações finitas da figura limite. Para isso, utilizamos



Figura 1.10: Árvore com auto-similaridade no Campus Vale.

o método conhecido como método da contagem de caixas, no qual as medições são realizadas em estágios finitos da figura, utilizando redes de diferentes tamanhos que nos permite capturar a estrutura auto-similar em diferentes escalas obtendo uma compreensão mais precisa das propriedades fractais ¹.

Dimensão fractal

Para medir a auto-similaridade em um sistema ou organismo, surgiu o conceito de dimensão fractal que é responsável por descrever o nível de ocupação do espaço pelo objeto que pode apresentar valores não-inteiros. A dimensão fractal é uma medida matemática que pode caracterizar a rugosidade, complexidade e auto-similaridade de um objeto ou padrão geométrico fractal. Diferente da dimensão Euclidiana, que é um número inteiro que representa a quantidade de dimensões espaciais necessárias para descrever um objeto. Um estudo feito por Vinoy *et al.* [47] afirma que a definição mais facilmente compreendida é a dimensão de autossimilaridade. Para obter esse valor, a estrutura da superfície é dividida em cópias idênticas, mas reduzidas em escala, de si mesma. Se houver tais cópias da superfície original reduzidas em escala por uma fração, a dimensão de autossimilaridade D é definida da seguinte forma:

$$D = \frac{\log n}{\log\left(\frac{1}{s}\right)}, \quad (1.4)$$

onde n é o número de cópias da geometria original reduzidas em escala por uma fração s . No capítulo 3 deste trabalho discutiremos a influência da dimensão fractal no modelo introduzido neste trabalho.

Fractalidade e molhabilidade

Estudos mostram que a fractalidade da superfície afeta diversas propriedades físicas e químicas, bem como a molhabilidade. Essa propriedade é, portanto, um fator importante a ser considerado em muitas aplicações. Muitos estudos experimentais, teóricos e computacionais foram feitos neste campo, a fim de estabelecer uma relação entre a estrutura de uma superfície e as propriedades de molhabilidade. Onda *et al.* [49] propôs um modelo teórico de molhabilidade em superfícies fractais em que o ângulo de contato da gota apresenta uma forte dependência da dimensão fractal do substrato. Para isso, ele discute que a equação (1.2) proposta por Wenzel é limitada, pois o coeficiente r na expressão pode ser infinito para uma superfície fractal ideal matematicamente. Assim, ele argumenta que esta limitação surge quando o valor absoluto do lado direito da equação (1.2) excede a unidade. Assim, uma equação capaz de fornecer uma medida mais eficaz para o ângulo de contato definindo tensões superficiais para a superfície fractal:

¹Para obter mais detalhes sobre o método da contagem de caixas, consulte o apêndice da dissertação.

$$\cos\theta_f = \frac{\sigma_{f13} - \sigma_{f12}}{\sigma_{23}}, \quad (1.5)$$

onde, σ_{f12} e σ_{f13} são as tensões interfaciais entre os estados sólido-líquido e sólido-gás. Já σ_{f1j} onde ($j = 2, 3$) podem ser considerados como as energias interfaciais totais da superfície fractal por unidade de área projetada, podendo ser estimadas por:

$$\sigma_{f1j} = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \sigma_{1j}. \quad (1.6)$$

Onde, D é a dimensão fractal e varia entre ($2 \leq D < 3$), L e l são os comprimentos máximo e mínimo do comportamento da superfície fractal. Este estudo também realizou experimentos com uma gota inserida em um substrato fractal feito de dímero de ceteno alquílico (AKD) ilustrada na figura 1.11 que mostrou que a fractalidade aumenta as propriedades de molhabilidade da superfície plana.

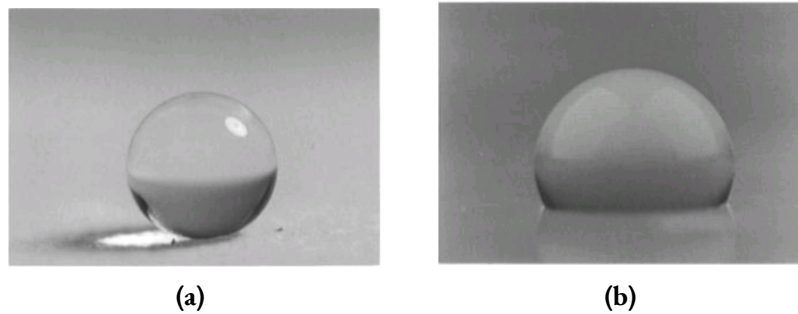


Figura 1.11: Uma gota em: (a) - uma superfície fractal feita de AKD ; (b) - uma superfície lisa de AKD.

Um estudo subsequente por Shubuichi *et al.* [50] em superfícies de alumínio tratadas com vários agentes de acoplamento de superfícies hidrofóbicas também chegaram à mesma conclusão. Apesar destes trabalhos, Synytska *et al.* [51] realizaram simulações e experimentos de diferentes líquidos polares e não polares em superfícies fractais feitas de partículas core-shell, que foram revestidas com polímero ou sileno onde seus resultados se desviavam das previsões feitas por Onda e Shubuichi. Eles levantam a hipótese de que a origem desse desvio pode estar associada ao aparecimento de estados metaestáveis da gota.

Usando simulações de dinâmica molecular de gotículas de líquido em contato com superfícies fractais auto-similares, Yang *et al.* [52] mostraram que o ângulo de contato das gotas é fortemente dependente na rugosidade da superfície, mas quase independente da dimensão fractal. Além disso, os trabalhos teórico e experimental chegaram a mesma conclusão.

Por outro lado, Gao *et al.* [53] fabricaram vários materiais hierárquicos fractais e encontraram uma clara dependência do ângulo de contato na dimensão fractal. Estudos adicionais em superfícies de politereftalato de etileno (PET) [54] tratadas com plasma de oxigênio frio concluem que a dimensão fractal pode ser o preditor

mais importante para prever as propriedades de superfície.

Os exemplos citados anteriormente ilustram que, apesar de todos os trabalhos desenvolvidos sobre superfícies fractais, a dependência das propriedades de molhabilidade dos parâmetros geométricos e da dimensão fractal ainda não é clara, e isto se tornou uma das motivações para realização deste estudo.

Resumo

Neste trabalho, analisaremos de forma numérica e teórica a dependência dos parâmetros geométricos de um modelo particular de superfície fractal, que se comporta como uma superfície de estrutura hierárquica e que pode considerar diferentes níveis auto-similares n do ponto de vista teórico. Aqui, utilizaremos uma gota esférica tridimensional que pode assumir 2 estados de molhabilidade quando colocada sobre a superfície: um que molha homogeneamente a superfície e é referido como estado de *Wenzel* (W), e outro que retém ar abaixo da gota, chamado estado de *Cassie-Baxter* (CB)². A partir do comportamento hierárquico da superfície, calcularemos a energia de ambos os estados de molhabilidade em qualquer nível auto-similar ao qual abordaremos no capítulo 2, além do volume ocupado embaixo da gota no estado W . Em seguida, realizaremos um procedimento de minimização, capaz de prever o estado de molhabilidade mais provável e o ângulo de contato θ_c da gota em qualquer n . Para testar as previsões do modelo e a dependência desses estados na condição inicial de molhabilidade da gota, empregamos no modelo numérico simulações de Monte-Carlo e as vantagens de utilizar este método e que serão apresentadas também no capítulo 2. Também discutiremos nossos resultados no capítulo 3 comparando as simulações com o modelo teórico desenvolvido neste estudo utilizando gotas com diferentes raios além de apresentar alguns casos particulares a fim de testar as previsões do modelo teórico. Por fim apresentaremos as conclusões e algumas perspectivas futuras no capítulo 4.

²Vale salientar que o modelo contínuo desenvolvido neste trabalho apresentam os estados de molhabilidade W e CB , que diferem dos modelos propostos pelo Wenzel e Cassie-Baxter [21 e 22]. Apenas usaremos as nomenclaturas por questões históricas.

2 Modelos e Métodos

Neste capítulo, apresentaremos detalhes do modelo contínuo que descreve o custo energético associado a uma gota depositada em uma superfície fractal. O modelo considera diferentes níveis de auto-similaridade n da superfície, em que a gota pode estar em um estado hidrofílico, conhecido como estado de molhabilidade de Wenzel (W), ou em um estado hidrofóbico com ar retido abaixo da gota, chamado de estado de molhabilidade Cassie-Baxter Fakir (CB). Essa nomenclatura é adotada em referência aos modelos de CB e W propostos anteriormente, que consideram as energias de criação de interfaces. No modelo teórico discutido neste trabalho, consideramos uma gota muito grande em relação ao substrato e incorporamos parâmetros geométricos adicionais que não são abordados nos modelos originais. Exploraremos a interação entre a gota e a superfície, fornecendo uma descrição mais abrangente do sistema. Além disso, realizaremos simulações de Monte Carlo utilizando o modelo de Potts para 3 estados, a fim de investigar o comportamento e as propriedades do sistema em diferentes condições.

2.0.1 Modelo contínuo

Na criação de interfaces em sistemas físicos, é comum definir uma energia global do sistema e aplicar o processo de minimização para encontrar o estado de menor energia possível. Essa abordagem é usada porque o estado de menor energia é o estado mais estável do sistema e, portanto, mais provável de ocorrer na natureza. Esse processo de minimização envolve a variação de parâmetros do sistema até que a energia global atinja um mínimo.

Vários estudos propõem processos similares de minimização de energia para analisar sistemas físicos, incluindo aqueles relacionados à criação de interfaces [55; 3; 56 e 34]. Neste modelo, consideramos uma gota de calota esférica de tamanho finito com um volume fixo de $V_0 = \frac{4}{3}R_0^3$, raio R_0 , altura H , raio da base B sob uma superfície fractal com ângulo de contato θ_c ilustrada na figura 2.1, que pode assumir dois estados: CB e W exemplificadas na figura 2.2.

Cada um destes estados tem um custo energético associado dado por:

$$E_{tot}^s = \Delta E^s + E_g^s, \quad (2.1)$$

onde o subscrito s representa o estado de molhabilidade (CB ou W), E_g é a energia gravitacional e ΔE_s é dada por:

$$\Delta E^s = E_{int}^s - E_{surf}^s. \quad (2.2)$$

ΔE^s é a diferença de energia antes e depois de depositarmos a gota sobre a superfí-

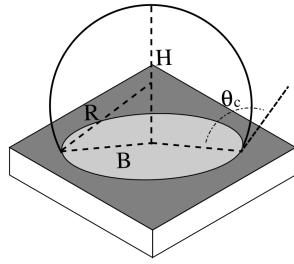


Figura 2.1: Calota esférica com raio R , raio da base B e ângulo de contato θ_c .

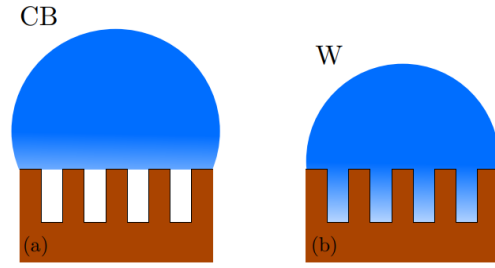


Figura 2.2: Configurações iniciais dos estados de molhabilidade do modelo contínuo: (a) Cassie-Baxter (CB) e (b) Wenzel (W).

cie. Neste trabalho, vamos apenas considerar gotas de volumes pequenos, assim, a energia gravitacional, que depende do tamanho da gota e de sua composição, será desconsiderada na equação (2.1) pois seu valor é desprezível quando comparado a ΔE_s .

A ΔE_s depende da geometria da superfície. Então, neste trabalho vamos considerar uma superfície fractal constituída de pilares em diferentes níveis de auto-similaridade n como ilustrado na figura 2.3. Cada nível n é definido por um pilar de altura h_n , de comprimento w_n e equidistante a outro pilar por uma distância a_n .

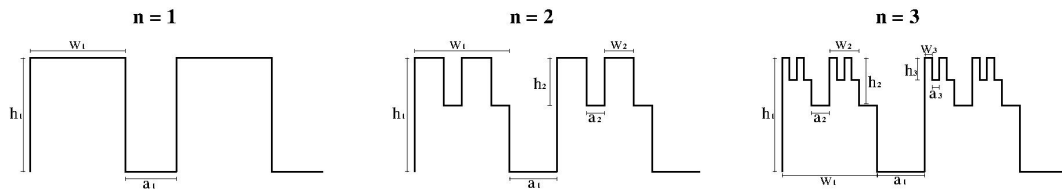


Figura 2.3: Vista lateral da superfície fractal com pilares para diferentes níveis n e definição dos parâmetros geométricos para $m=2$ e $d_n = w_n + a_n$.

Para $n > 1$ também definimos uma quantidade m que representa o número linear de pilares no nível n , ilustrado na figura 2.4:

$$m_n = \frac{w_{n-1}}{d_n}, \quad (2.3)$$

onde $d_n = w_n + a_n$, e o número total de novos pilares gerados sobre o nível $n-1$ é m_n^2 . A figura 2.3 é um exemplo para $m = 2$. É importante destacar que neste modelo sempre consideramos que $h_n > h_{n+1}$.

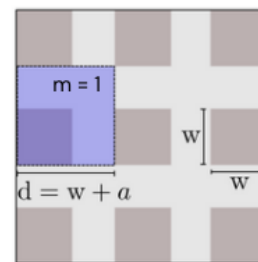


Figura 2.4: Vista superior da superfície onde o quadrado em azul, representa o número linear de pilares $m = 1$.

Variação da energia interfacial para o Estado hidrofóbico (CB)

Considere uma gota sob uma superfície fractal no estado *CB*. Para determinar o custo energético associado a este sistema, partiremos da equação (2.2) no nível $n = 1$:

$$\Delta E_1^{CB} = E_{int}^{CB} - E_{surf}^{CB}, \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo da equação (2.4) é dado por:

$$E_{int}^{CB} = S^{CB} \sigma_{GL} + N_1^{CB} w^2 \sigma_{SL} + N_1^{CB} [d^2 - w^2] [\sigma_{GL} + \sigma_{SG}] + 4b_1 w_1 \sigma_{SG} N_1^{CB}, \quad (2.5)$$

onde N_1^{CB} é o número de pilares que estarão abaixo da gota dado por:

$$N_1^{CB} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2B_{CB}}{d_1} \right)^2,$$

e σ_{SL}, σ_{LG} e σ_{GL} são as tensões superficiais nos estados sólido/líquido, líquido/gás e gás/líquido. Também consideramos o raio da base da gota $B_{CB} = R_{CB} \sin(\theta_c^{CB})$ e $S_1^{CB} = 2\pi R_1^{CB^2} [1 - \cos(\theta_c^{CB})]$ a área da calota esférica que está em contato com o gás. O primeiro termo da Equação 2.5 representa a energia interfacial da gota interagindo com o gás. Ele considera a área de contato entre a gota e o gás, denotada por S^{CB} .

O segundo termo na Equação 2.5 representa o custo energético associado à interação sólido-líquido da gota. Ele considera a tensão superficial entre os estados sólido e líquido, representada como σ_{SL} , e a área de contato entre a gota e o topo dos pilares. Já o terceiro termo na Equação 2.5 representa a contribuição energética resultante da interação da gota com a área entre os pilares e do ar com a base da superfície sólida. O último termo na Equação 2.5 corresponde ao custo energético relacionado a interação do ar com as laterais dos pilares.

Já o segundo termo da equação (2.4), considerando apenas a superfície sem a gota, é dado por:

$$E_{surf}^{CB} = w_1^2 N_1^{CB} \sigma_{SG} + 4b_1 w_1 \sigma_{SG} N_1^{CB} + N_1^{CB} [d^2 - w^2] \sigma_{SG}. \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6, o primeiro termo, $w_1^2 N_1^{CB} \sigma_{SG}$, representa o custo energético associado à interação entre o topo dos pilares no primeiro nível n e o gás. Esse termo leva em consideração a área de contato do topo dos pilares, representada pelo termo w_1^2 , o número de pilares no primeiro nível N_1^{CB} e a tensão superficial entre o sólido e o gás, representada por σ_{SG} . O segundo termo, $4b_1 w_1 \sigma_{SG} N_1^{CB}$, corresponde ao custo energético associado à interação do gás com a lateral dos pilares. Ele é influenciado pela altura dos pilares b_1 , a largura dos pilares w_1 , a tensão superficial entre o sólido e o gás σ_{SG} e o número de pilares no primeiro nível N_1^{CB} .

O terceiro termo, $N_1^{CB} [d^2 - w^2] \sigma_{SG}$, representa o custo energético relacionado à interação entre o gás e a área entre os pilares, ou seja, a base da superfície. Esse termo leva em consideração o número de pilares no primeiro nível N_1^{CB} , a diferença entre

a área total d^2 e a área dos pilares w^2 , e a tensão superficial entre o sólido e o gás σ_{SG} . Assim, temos que para o estado CB a equação (2.1) será dada por:

$$\Delta E_1^{CB} = S_1^{CB} \sigma_{GL} + N_1^{CB} \left[w_1^2 (\sigma_{SL} - \sigma_{SG}) + (d_1^2 - w_1^2) \sigma_{GL} \right]. \quad (2.7)$$

Usando a relação de Young apresentada na equação (1.1) e definindo a fração sólido-líquido por:

$$\phi_i = m_i \frac{w_{(i+1)}^2}{w_i^2} = \frac{w_i^2}{d_i^2}, \quad (2.8)$$

onde ϕ_i representa o quanto a rugosidade se apropria da superfície para $n > 1$ ¹. Podemos então definir a energia interfacial no nível $n = 1$ para o Estado CB :

$$\Delta E_1^{CB} = \sigma_{LG} \left[S_1^{CB} + \pi B_{CB}^2 (1 - \phi_1 (1 - \cos \theta_Y)) \right]. \quad (2.9)$$

Seguindo o mesmo procedimento, para o nível $n = 2$ teremos:

$$\Delta E_2^{CB} = S_2^{CB} \sigma_{LG} + (d_1^2 - w_1^2) \sigma_{GL} N_1^{CB} + N_2^{CB} \left[-w_2^2 (\sigma_{GL} \cos \theta_Y) + (d_2^2 - w_2^2) \sigma_{GL} \right], \quad (2.10)$$

onde o número de pilares para este nível é dado pela relação:

$$N_2^{CB} = N_1^{CB} m_2^2 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2B_{CB}^2}{d} \right)^2 m_2^2 = m_2^2 \frac{\pi B^2}{d_1^2}. \quad (2.11)$$

Considerando que $m_2^2 = \frac{w_1^2}{d_2^2}$ e que a fração local sólido-líquido $\phi_2 = \frac{w_2^2}{d_2^2}$ substituindo a equação (2.11) na equação (2.10) temos:

$$\Delta E_2^{CB} = \sigma_{LG} \left[S_2^{CB} + \pi B_{CB}^2 [1 - \phi_1 \phi_2 - \phi_1 \phi_2 \cos \theta_Y] \right]. \quad (2.12)$$

Analogamente, para $n = 3$, o número de pilares será dado por:

$$\Delta E_3^{CB} = \sigma_{LG} \left[S_3^{CB} + \pi B_{CB}^2 (1 - \phi_1 \phi_2 \phi_3 - \phi_1 \phi_2 \phi_3 \cos \theta_Y) \right]. \quad (2.13)$$

Já para $n = 4$ teremos:

$$\Delta E_4^{CB} = \sigma_{LG} \left[S_4^{CB} + \pi B_{CB}^2 (1 - \phi_1 \phi_2 \phi_3 \phi_4 - \phi_1 \phi_2 \phi_3 \phi_4 \cos \theta_Y) \right]. \quad (2.14)$$

Portanto, podemos escrever a relação de recorrência para a variação de energia interfacial no estado Cassie-Baxter (**CB**):

$$\Delta E_n^{CB} = \sigma_{LG} \left[S_n^{CB} + \pi B_{CB}^2 \left(1 - \prod_{i=1}^n \phi_i (1 + \cos \theta_Y) \right) \right], \quad (2.15)$$

¹Para o nível $n = 1$ a fração sólido líquido é dada por: $\phi_1 = \frac{w_1^2}{d_1^2}$

onde o **número de pilares** pode ser descrito por uma relação de recorrência:

$$N_n^{CB} = N_{(n-1)}^{CB} m_n^2 = \frac{\pi B_1^2}{d_n^2} \prod_{i=1}^n \left(\frac{w_{(n-1)}}{d_{(n-1)}} \right)^2 = \frac{\pi B_1^2}{d_n^2} \prod_{i=1}^n \phi_i^2. \quad (2.16)$$

Variação da energia interfacial para o Estado molhado (W)

Para o estado molhado *Wenzel (W)*, assumiremos novamente a equação (2.2) onde variação de energia interfacial é dada pela expressão:

$$\Delta E_1^W = E_{int}^W - E_{surf}^W. \quad (2.17)$$

O primeiro termo da equação é dado por:

$$E_{int}^W = \sigma_{GL} S_1^W + N_1^W (d_1^2 + 4w_1 b_1) \sigma_{SL}, \quad (2.18)$$

onde N_1^W é o número de pilares que estão abaixo da gota na fase W dado por:

$$N_1^W = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2B_1^W}{d_1} \right)^2.$$

O primeiro termo da equação 2.18 descreve a contribuição da energia superficial da interação entre a gota e a interface gás-líquido, levando em consideração a tensão superficial entre o gás e o líquido e a área de contato da gota com a interface gasosa. Já o segundo termo $N_1^W (d_1^2 + 4w_1 b_1) \sigma_{SL}$ representa a contribuição da energia associada a área de todos os pilares da superfície abaixo da gota e área entre eles que será ocupada pelo líquido quando penetrar na superfície.

onde, $d_1 = w_1 + a_1$, w_1 é a largura do topo dos pilares, enquanto b_1 é a altura dos pilares. Já o segundo termo da equação (2.17) é dado por:

$$E_{surf}^W = N_1^W (d_1^2 + 4w_1 b_1) \sigma_{SG}. \quad (2.19)$$

A equação 2.19 representa o custo energético associado à área de toda a superfície de pilares e à área entre eles que está em contato com o gás. Utilizando novamente a relação de Young da equação (1.1) e definindo a razão de aspecto dada por:

$$A_1 = \frac{b_1}{w_1}, \quad (2.20)$$

e a fração local sólido-líquido:

$$\phi_1 = \frac{w_1^2}{d_1^2}. \quad (2.21)$$

Substituindo as equações (2.18) a (2.21) na equação (2.17), teremos que a energia para o estado de molhabilidade W no nível $n = 1$:

$$\Delta E_1^W = \sigma_{GL} S_1^W - \pi B_W^2 (1 + 4A_1 \phi_1) \sigma_{GL} \cos \theta_Y, \quad (2.22)$$

que é a variação de energia interfacial para o primeiro nível de fractais. Para o nível 2, seguindo o mesmo procedimento temos:

$$\Delta E_2^W = \sigma_{GL} S_2^W + N_1^W (d_1^2 + 4w_1 \Delta h) (\sigma_{SL} - \sigma_{SG}) + N_2^W 4w_2 b_2 (\sigma_{SL} - \sigma_{SG}). \quad (2.23)$$

Onde o número de pilares para este nível é dado por:

$$N_2^W = N_1^W m_2^2 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2B_1^W}{d} \right)^2 m_2^2 = m_2^2 \frac{\pi (B^W)^2}{d_1^2}. \quad (2.24)$$

É importante considerar os custos energéticos associados à gota nos níveis anteriores e subsequentes, bem como a contribuição energética quando a gota é depositada na superfície, além de considerar que a variação de altura é $\Delta h = h_{(n+1)} - h_n$ devido ao aumento do nível de fractalidade. Assumimos também na equação 2.25 que $m_2^2 = \frac{w_1^2}{d_2^2}$ e a fração local sólido-líquido $\phi_2 = \frac{w_2^2}{d_2^2}$. Portanto, a equação de energia interfacial no nível $n = 2$ é dada por:

$$\Delta E_2^W = \sigma_{GL} \left[S_2^W - \pi B_W^2 \left(1 + 4\phi_1 \left(A_1 \left(1 - \frac{b_2}{b_1} \right) + \phi_2 A_2 \right) \right) \cos \theta_Y \right]. \quad (2.25)$$

Analogamente, para o nível de fractais $n = 3$ teremos que:

$$\Delta E_3^W = \sigma_{GL} \left[S_3^W - \pi B_W^2 \left(1 + 4\phi_1 \left(A_1 - A_1 \frac{b_2}{b_1} + \phi_2 A_2 - \phi_2 A_2 \frac{b_2}{b_3} + \phi_2 \phi_3 A_3 \right) \right) \cos \theta_Y \right], \quad (2.26)$$

e para $n = 4$ a variação de energia interfacial é dada por:

$$\Delta E_4^W = \sigma_{GL} \left[S_4^W - \pi B_W^2 \left(1 + 4\phi_1 \left(A_1 \left(1 - \frac{b_2}{b_1} \right) + \phi_2 A_2 \left(1 - \frac{b_2}{b_3} \right) + \phi_2 \phi_3 A_3 \left(1 - \frac{b_4}{b_3} \right) + \phi_2 \phi_3 \phi_4 A_4 \right) \right) \cos \theta_Y \right]. \quad (2.27)$$

Portanto, podemos definir uma relação de recorrência para a variação de energia interfacial no estado Wenzel (W):

$$\Delta E_n^W = \sigma_{GL} \left[S_n^W - \pi B_W^2 (1 + S_n) \cos \theta_Y \right], \quad (2.28)$$

onde,

$$S_n = 4 \left[\sum_{j=1}^{n-1} \left[\prod_{i=1}^n \phi_i \right] \left(1 - \frac{b_{(j+1)}}{b_j} \right) A_j + \left[\prod_{i=1}^n \phi_i \right] A_n \right]. \quad (2.29)$$

Volume embaixo da gota

O volume V_0 de uma gota depositada sob uma superfície rugosa pode ser escrito, de forma genérica por:

$$V_0 = V_{gota} + V_{base}, \quad (2.30)$$

onde o volume V_{gota} está associado a gota acima da superfície e V_{base} é o volume que penetra a superfície rugosa. Neste trabalho, se uma gota está no Estado CB , $V_{base} = 0$ e todo volume da gota se encontra sob a superfície. Para o estado W $V_{base} \neq 0$ e depende da geometria da superfície. Para $n = 1$, temos que:

$$V_{base} = V_W^{(1)} = N_1^W (d_1^2 - w_1^2) b_1, \quad (2.31)$$

onde N_1^W é dado na seção 2.0.1, e a fração sólido-líquido dada pela equação (2.21). Assim,

$$V_W^{(1)} = \pi B_W^2 (1 - \phi_1) b_1. \quad (2.32)$$

Para o nível 2, o volume da gota será dado pela expressão:

$$V_W^{(2)} = V_W^{(1)} + \Delta V_W^{(2)}, \quad (2.33)$$

onde $\Delta V_W^{(2)}$ é a nova contribuição de volume no nível 2 e é dado por:

$$\Delta V_W^{(2)} = \phi_1 \pi B_W^2 (1 - \phi_2) b_2. \quad (2.34)$$

Substituindo equações (2.32) e (2.34) na equação (2.33), temos:

$$V_W^{(2)} = \pi B_W^2 [(1 - \phi_1) b_1 + \phi_1 (1 - \phi_2) b_2]. \quad (2.35)$$

Da mesma forma, para o nível 3:

$$V_W^{(3)} = \pi B_W^2 [(1 - \phi_1) b_1 + \phi_1 (1 - \phi_2) b_2 + \phi_1 \phi_2 (1 - \phi_3) b_3]. \quad (2.36)$$

E para o nível 4:

$$V_W^{(4)} = \pi B_W^2 [(1 - \phi_1) b_1 + \phi_1 (1 - \phi_2) b_2 + \phi_1 \phi_2 (1 - \phi_3) b_3 + \phi_1 \phi_2 \phi_3 (1 - \phi_4) b_4]. \quad (2.37)$$

Assim, teremos que a relação de recorrência para o volume pode ser escrito como:

$$V_W^{(n)} = \pi B_W^2 \left[(1 - \phi_1) b_1 + \sum_{i=2}^n \left(\prod_{j=1}^{(i-1)} \phi_j \right) (1 - \phi_i) b_i \right]. \quad (2.38)$$

2.1 Modelo numérico

Como discutido na introdução deste trabalho, sabemos que a rugosidade é um fator importante que afeta a molhabilidade, e apesar de termos desenvolvido um modelo contínuo que é capaz de nos fornecer valores de energia, volume da gota e ângulo de contato para os diferentes estados de molhabilidade, ele não é capaz de nos mostrar se existe uma dependência em condições iniciais do sistema. Assim, O modelo de Potts tridimensional é uma das maneiras que nos permite simular a rugosidade da superfície e estudar como essa rugosidade afeta o ângulo de contato entre a gota de líquido e a superfície, além de verificar se existe uma dependência e configurações iniciais do sistema. Uma das vantagens que esse modelo nos possibilita é a investigação de possíveis dependências nas condições iniciais do sistema, o que não é possível com o modelo contínuo. Utilizando o modelo de Potts, aplicaremos um processo de minimização das energias para os estados CB e W , ao qual discutiremos em detalhes no capítulo 3 deste trabalho.

O modelo de Potts é utilizado para simular a estrutura e o comportamento de sistemas complexos, como a molhabilidade de superfícies, e foi desenvolvido por *Renfrey Potts* em 1951. Trata-se de um modelo que se baseia em uma rede que pode ser bidimensional ou tridimensional, onde cada sítio é ocupado por um estado magnético (spin) interagente que pode assumir valores discretos. Neste trabalho, realizaremos simulações de Monte Carlo (MC) do modelo de Potts que são amplamente utilizadas para estudar diversos fenômenos, como a umectação de superfícies texturizadas [57–59 e 55], e na separação de substâncias como a mistura heterogênea entre água e óleo [34].

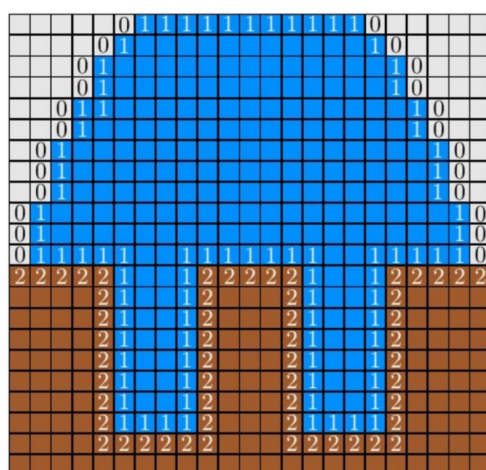


Figura 2.5: Representação esquemática da simulação onde cada cubo é associado ao estado s_i , onde $i = 0, 1, 2$ sendo gás, água ou sólido respectivamente.

Este método nos permite simular tamanhos de gotas maiores em comparação com outras abordagens numéricas usadas para explorar superfícies hidrofóbicas, como dinâmica molecular (MD) [60 e 61], métodos de Boltzmann de rede [62 e 63] e o método envolver para superfícies [64–66], sendo ideal para tratar sistemas mesoscópicos e, portanto, mais apropriado para comparação com resultados experimentais. O modelo consiste na ideia de que tanto a gota tridimensional e a superfície são divididas em cubos com tamanho lateral p em uma rede cúbica simples. Neste modelo, cada cubo assume um estado s_i que representa um dos componentes do sistema: gás, água ou sólido como ilustrado na figura 2.5.

O hamiltoniano é então dado por:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} E_{s_i,s_j} (1 - \delta_{s_i,s_j}) + \alpha \left(\sum_i \delta_{s_i,1} - V_T \right)^2 + g \sum_i m_i h_i \delta_{s_i,1}, \quad (2.39)$$

onde o spin $s_i \in 0, 1, 2$ representa os estados de gás, água e sólido, respectivamente. O primeiro termo na equação (2.39) representa a energia relacionada à presença de interfaces entre sítios de tipos diferentes, isto é, a interação entre sítios que representam estados distintos.

A soma varia sobre pares de vizinhos, que compreendem a vizinhança de Moore 3D no reticulado cúbico simples (26 locais, excluindo o central), E_{s_i,s_j} são as energias de interação dos locais i e j de diferentes estados em interfaces, e δ_{s_i,s_j} é o delta de Kronecker. No segundo termo da equação (2.39), V_T é o volume alvo, a soma é o volume instantâneo da gota e o parâmetro α funciona como a compressibilidade do líquido e é responsável por manter o volume da gota constante durante a simulação. O último termo representa a energia gravitacional, onde a aceleração da gravidade é $g = 10m/s^2$ e m_i é a massa do local. Em ambos os termos volumétricos e gravitacionais, só haverá contribuições quando $s_i = 1$.

Os parâmetros da equação (2.39) se baseiam em um experimento de Tsai *et al.* [16] com água sob uma superfície feita de Dimetil polissiloxano (Polydimethylsiloxane, PDMS), assim, $\sigma_{GL} = 70\text{mN/m}$, $\sigma_{SG} = 25\text{mN/m}$ e a tensão superficial sólido-líquido foi obtida a partir da relação de Young $\sigma_{GL} \cos(\theta_Y) = \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$, onde θ_Y é o ângulo de contato de uma gota de água sob uma superfície lisa que assume $\theta = 114^\circ$.

Todos estes parâmetros são divididos por 26 e representam o número de vizinhos que contribuem no somatório do primeiro termo da equação (2.39). A escala de comprimento da nossa simulação corresponde ao tamanho lateral do sítio, $p\mu\text{m}$ e neste trabalho foram utilizados $p = 0.20$ para simulações de gotas com raio $R = 20\mu\text{m}$. A interação de energia interfacial é dada por $E_{s_i,s_j} = A\sigma_{s_i,s_j}/26$, onde $A = p^2\mu\text{m}^2$. Esta escolha resulta nas energias interfaciais: $E_{0,1} = p^2 2.70 \times 10^{-9} \mu\text{J}$, $E_{0,2} = p^2 0.96 \times 10^{-9} \mu\text{J}$, $E_{1,2} = p^2 1.93 \times 10^{-9} \mu\text{J}$. Já a massa de água que ocupa uma unidade cúbica é dada por $m_w = 10^{-15} \text{kg}$ e $\alpha = 0.01 \times 10^{-9} \mu\text{J}/(\mu\text{m})^6$.

Nossas simulações consistem em 1×10^6 passos de Monte-Carlo (MCS), dos quais o último terço é usado para medir os observáveis de interesse. Cada MCS é composto por um número V de tentativas de modificar spins, onde V é o número de sítios ocupados por água. Quando ocorre uma modificação de spin, aceitamos com uma probabilidade de $e^{-\beta\Delta H}$, onde $\beta = 1/T$. No modelo de Potts T se comporta como ruído para permitir que o espaço de fase seja explorado. Em nossas simulações, foi utilizado um valor de $T = 13$, o que permite uma taxa de aceitação de aproximadamente 22%. Neste trabalho, foram usadas pelo menos 5 simulações distintas para cada conjunto de parâmetros.

Condições iniciais da simulação

Nosso sistema pode ser inicializado em dois regimes distintos de molhabilidade: CB^0 , que consiste em uma gota esférica com volume inicial $V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$ colocada no topo dos pilares e que não preenche a superfície, e W^0 que corresponde ao hemisfério da gota que molha homogeneamente o substrato e tem o mesmo volume inicial V_0 . Ambos regimes iniciais estão representados na figura 2.6.

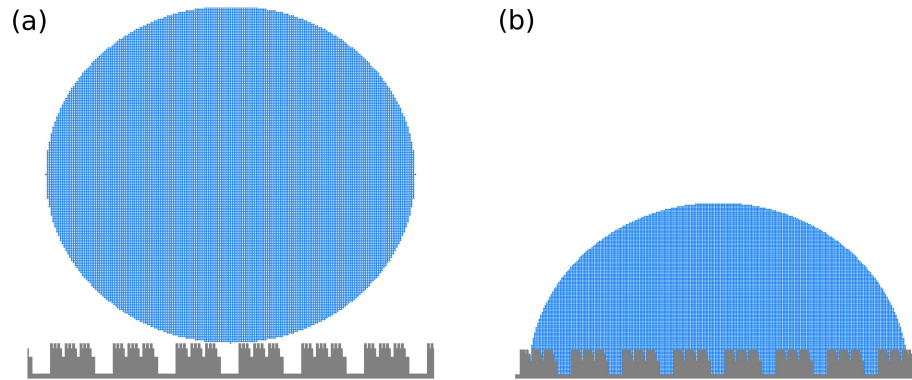


Figura 2.6: Representação esquemática da simulação assumindo as condições iniciais: (a) CB^0 e (b) W^0 .

A partir dessas configurações iniciais, neste trabalho utilizamos uma gota assumindo um raio inicial $R_0 = 20\mu m$, em uma rede de tamanhos $L = 400P\mu m$ respectivamente. A superfície utilizada foi construída considerando o caso em que $A_1 = A_2 = \dots = A$, $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$ e $m_1 = m_2 = \dots = m = 3$ e que será discutido mais detalhadamente no próximo capítulo. Vale salientar que, devido à discretização da rede, os valores de A e ϕ para a estrutura final são aproximados.

Resumo

Desenvolvemos um modelo contínuo para descrever as propriedades de molhabilidade de uma superfície fractal ordenada, focando nos estados CB e W. Analisamos as configurações iniciais desses estados, levando em consideração uma gota esférica e as características geométricas da superfície. Depois apresentamos em detalhes o modelo de Potts para 3 estados utilizado em nossas simulações.

3 | Resultados

Neste capítulo, discutiremos um caso especial do modelo contínuo para os estados de molhabilidade Cassie-Baxter (CB) e Wenzel (W), explorando seu comportamento em situações particulares. Além disso, investigaremos o efeito da auto-similaridade no volume da gota quando o nível de auto-similaridade é aumentado. Em seguida, examinaremos as previsões do modelo teórico ao considerar gotas de tamanho finito, a fim de compreender os efeitos da auto-similaridade na molhabilidade da superfície do modelo fractal proposto neste trabalho. Também faremos uma comparação entre o modelo teórico e os resultados das simulações, assumindo diferentes configurações iniciais. Por fim, exploraremos a influência da dimensão fractal nas propriedades de molhabilidade e investigaremos se ela é um parâmetro adequado para medir alguma característica geométrica da superfície e da gota, como o ângulo de contato.

3.1 Modelo contínuo

Aqui discutiremos o caso especial em que consideramos $A_1 = A_2 = \dots = A$, $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$ e $m_1 = m_2 = \dots = m$. Nas subseções a seguir, iremos simplificar as equações das energias interfaciais dos estados CB e W para esse caso específico e, a partir dessas equações, faremos previsões sobre as propriedades de molhabilidade dessas superfícies.

3.1.1 Cassie-Baxter

Vamos escrever a energia para o estado de molhabilidade chamado de Cassie-Baxter (CB). Para isto, vamos retomar a equação (2.15). Note que, neste caso, $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$ e portanto:

$$\prod_{i=1}^n \phi_i = \phi^n. \quad (3.1)$$

Assim, a equação de energia interfacial ΔE_n^{CB} pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta E_n^{CB} = \sigma_{LG} \left[S_n^{CB} + \pi B_n^{CB^2} (1 - \phi^n (1 + \cos\theta_Y)) \right]. \quad (3.2)$$

Agora que definimos a equação de energia interfacial para o caso especial no estado CB, podemos explorar o limite: quando $n \rightarrow \infty$, com $0 < \phi \leq 1$, então:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \phi^n = 0,$$

e logo, a eq. de energia em **(CB)** para o limite onde $n \rightarrow \infty$:

$$\Delta E_{\infty}^{CB} = \sigma_{LG} [S^{CB} + \pi B_1^2], \quad (3.3)$$

que representa a energia superficial no estado Cassie-Baxter quando consideramos uma estrutura fractal com um número infinito de níveis ($n \rightarrow \infty$). Aqui neste caso, podemos perceber que a energia em CB não depende dos parâmetros geométricos da superfície.

3.1.2 Wenzel

Vamos agora escrever as energias para o estado de molhabilidade Wenzel (W). Para isso, vamos retomar a equação (2.28). Considerando $A_1 = A_2 = \dots = A$, $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$ e $m_1 = m_2 = \dots = m$, teremos que:

$$\Delta E_n^W = \sigma_{GL} [S_n^W - \pi B_W^2 (1 + S_n) \cos \theta_Y], \quad (3.4)$$

em S_n vamos considerar que o termo $\frac{b_{j+1}}{b_j}$ é dado por:

$$A = \frac{b_{j+1}}{b_j} = \frac{b_j}{w_j} \rightarrow \frac{b_{j+1}}{b_j} = \frac{w_{j+1}}{w_j} = \frac{\sqrt{\phi_{j+1}}}{m}. \quad (3.5)$$

Assim, S_n da expressão acima pode ser reescrito substituindo a equação (3.5) da seguinte forma:

$$S_n = 4 \sum_{j=1}^{n-1} \phi^j \left(1 - \frac{\sqrt{\phi_{(j+1)}}}{m} \right) A_j + 4\phi^n A_n,$$

e logo,

$$S_n = 4 \left[\sum_{j=1}^{n-1} \phi^j A_j - \frac{\sqrt{\phi_{(j+1)}}}{m} \sum_{j=1}^{n-1} (\phi^j A_j) + \phi^n A_n \right].$$

Considerando $A_j = A$ e $\phi_j = \phi$, temos:

$$S_n = 4A \left[\left(\sum_{j=1}^n \phi^j \right) - \frac{\sqrt{\phi}}{m} \sum_{j=2}^n \phi^{j-1} \right]. \quad (3.6)$$

Portanto, podemos definir uma relação de recorrência para a variação de energia interfacial no estado Wenzel (W):

$$\Delta E_n^W = \sigma_{LG} [S_{\text{CAP}}^W - \pi B_n^2 (1 + S_n) \cos \theta_Y]. \quad (3.7)$$

Agora que definimos a equação de energia interfacial para o caso especial no estado W, podemos explorar também o limite $n \rightarrow \infty$. Neste limite, o somatório na equação (3.6) é dado por:

$$\sum_{j=0}^n \phi^j = \frac{1}{1-\phi} - 1. \quad (3.8)$$

Aplicando equação (3.8) na equação (3.6):

$$S_\infty = A \left[\frac{\phi}{1-\phi} - \frac{\sqrt{\phi}}{m} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) \right] = \frac{A\phi}{1-\phi} \left[1 - \frac{\sqrt{\phi}}{m} \right]. \quad (3.9)$$

Assim, a equação de ΔE_n^W se torna:

$$\Delta E_\infty^W = \sigma_{GL} \left[S^W - \pi B^2 \left(1 + 4 \frac{A\phi}{1-\phi} \left[1 - \frac{\sqrt{\phi}}{m} \right] \right) \cos \theta_Y \right]. \quad (3.10)$$

Aqui também consideramos uma estrutura fractal com um número infinito de níveis. Perceba que a energia interfacial para o estado W neste limite vai depender dos parâmetros geométricos da superfície.

3.1.3 Volume

Considerando o caso em particular:

$$\begin{cases} A_1 = A_2 = \dots = A \\ \phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi \end{cases}$$

Vamos tomar a equação geral para o volume:

$$V_W^{(n)} = \pi B_W^2 \left[(1 - \phi_1) b_1 + \sum_{i=2}^n \left(\prod_{j=1}^{(i-1)} \phi_j \right) (1 - \phi_i) b_i \right]. \quad (3.11)$$

Note que para qualquer nível n , o volume no estado W pode ser dado pela relação:

$$\begin{aligned} V_W^{(n)} &= \pi B^2 (1 - \phi) \sum_{i=1}^n \phi^{(i-1)} b_i \\ V_W^{(n)} &= \pi B^2 \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) \sum_{i=1}^n \phi^i b_i \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde,

$$b_{(i+1)} = \frac{\sqrt{\phi}}{m} b_i.$$

Agora partindo do limite $n \rightarrow \infty$, o volume se torna:

$$V_W^\infty = \pi B^2 \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) \phi^n b_n \quad (3.13)$$

onde,

$$b_{(n+1)} = \frac{\sqrt{\phi}}{m} b_n,$$

que é o volume embaixo da gota para uma superfície fractal de tamanho infinito.

Previsões do modelo contínuo

Discutimos agora duas previsões do modelo descrito pelas Equações 3.2 e 3.7. Primeiramente, buscamos determinar o estado termodinâmico e o ângulo de contato associados a diferentes combinações de parâmetros geométricos da superfície A e ϕ . Para isso, utilizamos o processo de minimização de energia introduzido por Fernandes et al. [55]. Procuramos identificar o estado termodinamicamente estável do sistema considerando uma gota de volume inicial $V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$, onde R_0 é o raio inicial da gota. Definimos a altura inicial dos pilares como $h_1 = 10\mu m$, os valores de n como 1 e 3, A no intervalo $(0, 10]$, ϕ no intervalo $(0, 1]$, e $m = 3$.

Com os parâmetros geométricos da superfície definidos, sabemos que a energia será influenciada pelos parâmetros associados à gota, como o raio R_0^S e o ângulo de contato θ_c^S , em que S pode representar os estados CB ou W. Iniciamos, portanto, o cálculo da energia para cada superfície e gota de volume inicial V_0 no estado CB. Minimizamos então ΔE^{CB} em relação ao ângulo de contato (θ_c^{CB}), ou seja, variamos o ângulo de contato aparente $\theta_c^S \in [0, 180^\circ)$. Assim, resolvemos uma equação cúbica para o raio da calota esférica $R^{CB} = \left[12V_0 / (\pi(\cos(3\theta_c^{CB}) - 9\cos(\theta_c^{CB}) + 8))\right]^{\frac{1}{3}}$, calculamos o raio da base B^{CB} e o número de pilares N_1^{CB} para obter a variação total de energia ΔE em relação ao estado CB. Assim, o estado de energia mínima para CB é representado por ΔE_{\min}^{CB} , que corresponde a um único valor de θ_c^{CB} .

Da mesma forma, repetimos o processo para o estado W a fim de determinar ΔE_{\min}^W . Com isso, obtemos o estado com menor energia entre ΔE_{\min}^{CB} e ΔE_{\min}^W ¹. Esse processo de minimização nos permite construir um diagrama teórico de molhabilidade para a superfície fractal em diferentes níveis de auto-similaridade, considerando os parâmetros A , ϕ , R_0 , e m . Assim, apresentamos o diagrama teórico ilustrado na Figura 3.1, considerando $A \times \phi$, $m = 3$, e $R_0 \rightarrow \infty$, para os níveis de auto-similaridade $n = 1$ e 3. Nesse modelo, A pode assumir qualquer valor real e positivo, enquanto ϕ varia de 0 a 1.

Na figura 3.1, o esquema de cores representa os valores do ângulo de contato θ_c e a linha em preto representa a transição entre os estados W e CB . Ambas as figuras indicam uma dependência não-trivial dos parâmetros geométricos da superfície que favorecem o estado de molhabilidade. Note que para valores pequenos de ϕ e A , o estado de molhabilidade favorecido é o W e este resultado concorda com outros estudos[67 e 68].

Em termos de custo energético, a energia interfacial que representa a interação

¹O estado de equilíbrio do sistema é o valor mínimo entre as energias ΔE_{\min}^{CB} e ΔE_{\min}^W .

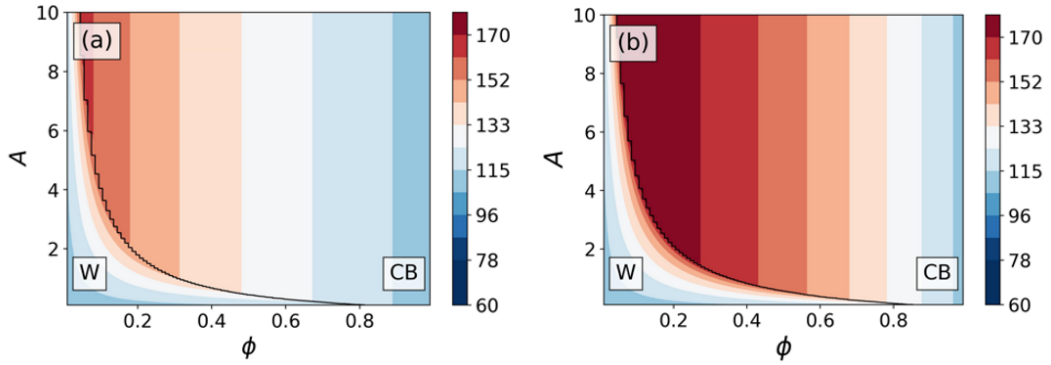


Figura 3.1: Diagrama de molhabilidade para $R_0 \rightarrow \infty$, $m = 3$, altura inicial fixa $h_1 = 10 \mu\text{m}$ para os níveis (a) $n = 1$ e (b) $n = 3$. As cores representam o ângulo de contato θ_c e a linha sólida mostra a transição do estado W para o estado CB .

sólido-gás será menor que a energia interfacial relacionada a interação sólido-líquido, e como consequência, o estado favorecido será aquele que permite o líquido ter a maior área de contato possível com a superfície e menor interação com o gás, característica de um estado hidrofílico. Quando A aumenta, o estado CB se torna o estado mais favorável. Para este caso, observamos também que o θ_c assume valores mais altos na região CB se comparado a região W , e principalmente próximo a linha de transição (em preto) dos diagramas.

Ao compararmos os diagramas 3.1(a) e 3.1(b), observamos que a linha de transição não muda mesmo aumentando o nível de auto-similaridade n . Isto é, se por exemplo o estado mais favorável no nível $n = 1$ é o estado W , quando aumentamos o nível de auto-similaridade o estado mais favorável não muda. Outro fator importante que foi observado, é que o estado CB no nível $n = 3$, apresenta ângulos de contato maiores. Note, que na figura 3.1(b), próximo a linha de transição na região de CB , ao compararmos com a figura 3.1(a), verificamos este aumento do ângulo de contato. Diante destas observações, devemos nos fazer a seguinte pergunta: "*Será que o tamanho da gota altera esse comportamento?*"

Para responder a esta pergunta, fixamos $R_0 = 20 \mu\text{m}$ e $50 \mu\text{m}$ em ambos os níveis $n = 1$ e $n = 3$ como ilustrado na figura 3.2, para observar se haveria algum tipo de dependência dos nossos resultados com R_0 . De maneira geral, há duas conclusões que são robustas quando variamos o tamanho R_0 da gota, a saber:

1. Para um dado R_0 fixo, a linha de transição não muda significativamente quando n aumenta.
2. O ângulo de contato aumenta com n .

A partir deste ponto podemos nos fazer outras perguntas: *Como a energia varia quando variamos o nível n ? Existe alguma condição onde aumentar n leve a alguma mudança no estado de molhabilidade?* Para responder estas perguntas, vamos relacionar as energias dos estados CB e W do nível n e $n + 1$. Para raios da gota muito grandes em relação as rugosidades típicas da superfície (diremos que são gotas com

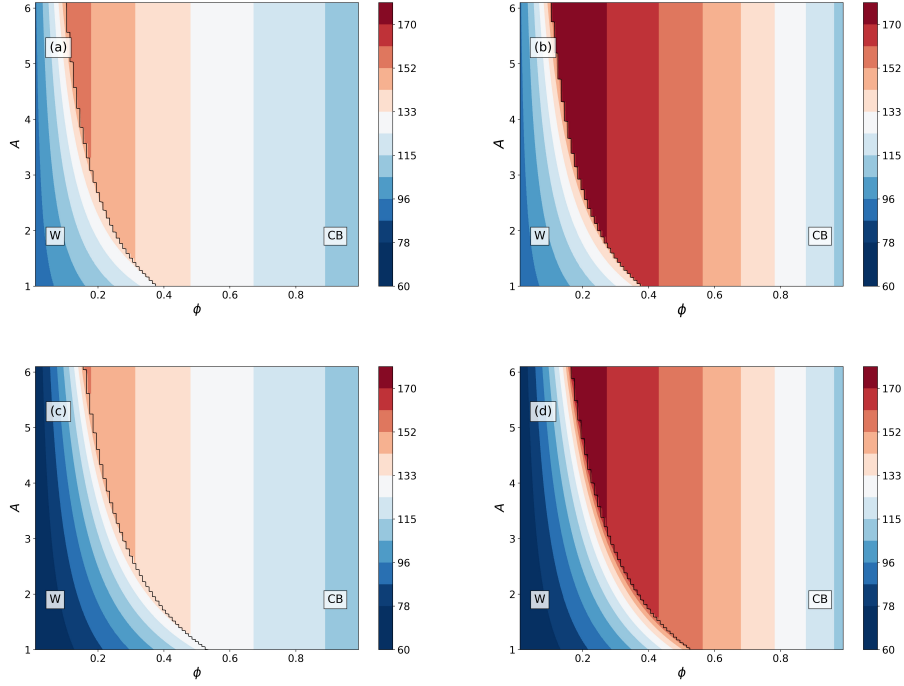


Figura 3.2: Diagrama de molhabilidade para $R_0 = 50\mu m$, $m = 3$, (a) $n = 1$ e (b) $n = 3$ e $R_0 = 20\mu m$ (c) $n = 1$ e (d) $n = 3$. Em ambos os casos, consideramos a altura inicial dos pilares fixa $h_1 = 10\mu m$. As cores representam o ângulo de contato θ_c e a linha sólida mostra a transição do estado W para o estado CB .

raios infinitos), as seguintes equações são válidas:

$$\begin{cases} S_1 = S_2 = \dots = S_{cap} \\ B_1 = B_2 = \dots = B \end{cases}$$

Cassie-Baxter

Vamos reescrever a equação (3.2) que representa a variação de energia interfacial em um dado nível de auto-similaridade n para o caso CB :

$$\Delta E_n^{CB} = \sigma_{LG} [S_n^{CB} + \pi B^2 M^{CB}], \quad (3.14)$$

onde,

$$M^{CB} = 1 - \phi^n (1 + \cos\theta_Y). \quad (3.15)$$

Assim, podemos escrever a energia do $n + 1$ em função do nível anterior da seguinte forma:

$$\Delta E_{n+1}^{CB} = \Delta E_n^{CB} + \sigma_{LG} \pi B^2 [(1 - \phi)(1 - M^{CB})]. \quad (3.16)$$

Analisando esta equação, obtemos algumas conclusões interessantes: quando

$(1 - \phi)(1 - M^{CB}) > 0$, implica que a energia $\Delta E_{n+1}^{CB} > \Delta E_n^{CB}$, e menor no caso contrário. Como $0 \leq \phi \leq 1$ por definição, o termo $(1 - \phi)$ da equação (3.16) assume valores positivos ou nulo. Para superfícies hidrofóbicas consideradas neste trabalho, temos $-1 < \cos(\theta_Y) < 0$, o que implica em $0 < M^{CB} < 1$ e leva a $(1 - M^{CB}) > 0$.

Além disso, é interessante observar que à medida que n aumenta, $\phi^n \rightarrow 0$ e $M^{CB} \rightarrow 1$. Portanto, a energia associada ao estado de molhabilidade CB aumenta com o nível de auto-similaridade n , ou seja, $E_{n+1}^{CB} > \Delta E_n^{CB}$, até atingir um platô. Quando este platô é atingido, isto significa que a energia de CB assume a forma expressa na equação (3.3) e portanto, não depende mais dos parâmetros geométricos da superfície. Em resumo, podemos concluir que a energia associada ao estado CB aumenta quando ocorre o aumento do nível de auto-similaridade n , até atingir um platô.

Wenzel

Para obter a expressão para ΔE_{n+1}^W , basta reescrever a equação (3.7) em função de $n + 1$:

$$\Delta E_{n+1}^W = \sigma_{LG} \left[S_{CAP} - \pi B^2 (1 + S_{n+1}) \cos \theta_Y \right]. \quad (3.17)$$

Aqui, precisaremos definir S_{n+1} em função de S_n dado na equação (3.6). Assim, teremos que:

$$S_{n+1} = S_n + 4A \left[\phi^{n+1} - \frac{\sqrt{\phi}}{m} \phi^n \right]. \quad (3.18)$$

Substituindo a expressão para S_{n+1} e agrupando os termos, temos:

$$\Delta E_{n+1}^W = \Delta E_n^W - 4\sigma_{LG}\pi B^2 M^W \cos \theta_Y, \quad (3.19)$$

onde M^W é dado por:

$$M^W = A\phi^n \left[1 - \phi \frac{\sqrt{\phi}}{m} \right]. \quad (3.20)$$

Para uma superfície hidrofóbica, onde $\theta_Y > 90^\circ$, a energia do estado Wenzel, ΔE_{n+1}^W , é sempre maior do que a energia no estado n , ΔE_n^W , para qualquer valor de ϕ e m no nível $n + 1$. Assim, a medida que n aumenta, o parâmetro M^W tende a zero para $\phi \neq 1$, e a energia associada ao estado Wenzel atinge um platô. Analogamente ao caso CB , quando a energia de W atinge este platô assumimos a equação (3.10). Quando $\theta_Y < 90^\circ$, obtemos uma superfície hidrofílica, onde ΔE_n^W é sempre maior que ΔE_{n+1}^W .

Compreendendo o efeito da auto-similaridade no comportamento da molhabilidade de superfícies fractais

Para entendermos melhor o comportamento da molhabilidade em superfícies fractais auto-similares, investigamos as possíveis transições entre os estados de molhabilidade.

Observamos que se uma gota for encontrada, por exemplo, no estado W no n -ésimo nível, uma transição para o estado CB no nível $n + 1$ ocorrerá somente se a energia associada ao estado W crescer mais rapidamente com n do que a energia para o estado CB . As taxas em que cada uma dessas energias cresce depende dos parâmetros geométricos da superfície.

Para ilustrar essas transições, consideramos quatro casos teóricos possíveis, representados numa figura esquemática de todos os resultados possíveis previstos (figura 3.3(a)). No primeiro caso, para qualquer nível de auto-similaridade, a energia associada ao estado CB é maior do que a energia de W e portanto, o estado de equilíbrio é o W . Por outro lado, no caso 2, ocorre o oposto: a energia associada ao estado W é maior do que a energia de CB para qualquer valor de n . Note que os casos 1 e 2 não apresentam transição entre os estados quando o nível n muda.

Os casos 3 e 4 apresentam uma característica interessante. No caso 3, quando iniciamos o sistema, o estado de energia mínima está em W . No entanto, ocorre uma transição em um determinado nível de auto-similaridade, que chamaremos de n^T , e o estado de energia mínima passa a ser CB . No caso 4, ocorre o oposto: em um certo n^T , o estado de energia mínima passa a ser W . Isto significa que os casos 3 e 4 representam geometrias em que a gotícula muda seu estado de molhabilidade como função de n : por exemplo, no caso 3, o estado termodinamicamente favorável é W para $n < n^T$ e CB quando $n > n^T$.

A partir destes 4 casos, desenvolvemos um diagrama de transição teórico que mostra todas as combinações de A e ϕ onde há uma transição de um estado de molhabilidade para o outro em um dado n^T .

Descobrimos que essa transição, à medida que o nível auto-similar aumenta, só ocorre em uma pequena região do diagrama $A \times \phi$, e é restrita à proximidade da transição de fase de molhabilidade para $n = 1$. Concluímos que aumentar o nível de auto-similaridade não propicia uma mudança no comportamento de estados da superfície, exceto perto da linha de transição onde $E_n^{CB} \approx E_n^W$.

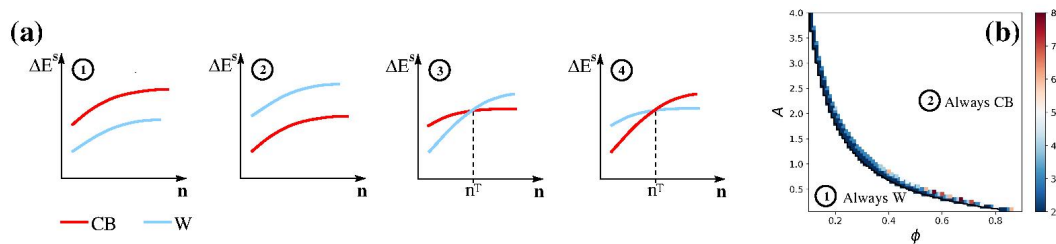


Figura 3.3: (a) Esquema de todos os resultados previstos pela teoria para $R \rightarrow \infty$ (b) Diagrama de transição. A cor representa o nível de auto-similaridade n^T onde ocorre uma transição a partir do estado de molhabilidade original para $n = 1$.

Em resumo, o modelo teórico proposto neste trabalho indica um aumento de θ_c quando aumentamos o nível n , como mostrado na Fig. (3.1). Essa observação concorda com o aumento da hidrofobicidade em estruturas fractais vistos em diversos estudos [53 e 54 e 50]. Nossos resultados também apontam que uma mudança no

comportamento de molhabilidade da superfície quando o nível de auto-similaridade aumenta, só ocorre em uma região estreita próxima à linha de transição, como mostrado na Fig. 3.3(b). Apesar destas conclusões, este modelo é limitado porque não é capaz de prever estados metaestáveis, efeito conhecido nos fenômenos de molhabilidade e que foram reportados em diversos estudos [55 e 56 e 38]. O surgimento de estados metaestáveis pode ser a razão pela qual alguns autores relatam uma mudança no comportamento de molhabilidade ao aumentarmos a fractalidade [69; 49 e 50].

3.2 Resultados da simulação de Monte-Carlo

Nesta seção discutiremos os resultados das simulações para diferentes níveis de auto-similaridade n , considerando $A \in [0.5, 4.0]$, $\phi \in [0.1, 0.6]$ $m = 3$ e altura inicial dos pilares $h_1 = 10\mu m$. Usamos uma gota de raio $R_0 = 20\mu m$ além de conseguirmos simular apenas até nível $n = 3$ devido a limitação de tempo. Vamos inicialmente comparar nossos resultados numéricos com as previsões teóricas apresentadas no capítulo anterior e em seguida verificar se existe metaestabilidade presente neste sistema. Sabemos que para tamanhos de gota muito grandes em relação ao substrato, tanto as energias CB^0 quanto W^0 devem aumentar a medida que aumentamos o valor de n , fato discutido no capítulo anterior deste trabalho. Para verificar esta afirmação, realizamos uma comparação entre as previsões teóricas para $R_0 = 20\mu m$ (linhas sólidas) e os resultados das simulações (círculos e quadrados).

Resultados

Inicialmente, tomamos dois pontos do diagrama da figura 3.4: que estão previstos nos estados W ($A = 1, \phi = 0.2$) e outro no estado CB ($A = 1, \phi = 0.5$) respectivamente. A Figura 3.4 mostra as energias e ângulo de contato θ_c obtidas teoricamente e através das simulações para ambos os casos.

Observe que para o ponto $A = 1, \phi = 0.2$, a energia teórica do estado CB é maior do que a energia do estado W , indicando que o estado W é estável para todos os valores de n . Isso corresponde ao caso 1 - “sempre W ” - esboçado na figura 3.3. Em termos de custo energético, observamos que existe um bom acordo qualitativo com as previsões teóricas porque verificamos um aumento de energia quando aumentamos o nível hierárquico da superfície.

Encontramos uma exceção para o ponto $A = 1$ e $\phi = 0.2$ no estado W porque a teoria prevê uma ligeira diminuição a medida que o nível auto-similar aumenta. Isso deve ocorrer devido ao tamanho da gota (que é limitado), também não esperávamos que houvesse um acordo exato entre os resultados teóricos e as simulações por causa da discretização da gota que assumimos nas simulações. Em relação ao ângulo de contato, as previsões teóricas apresentam uma boa concordância com as simulações para ambos os estados e configurações iniciais. Note que, os ângulos de contato obtidos por meio das simulações, para ambos os estados, aumentam como previsto pela teoria.

Para o caso $A = 1, \phi = 0.5$, é observado o comportamento oposto: a energia do

estado CB é menor para todos os níveis auto-similares, correspondendo à situação 2 - “sempre CB” - esboçada na figura 3.3. Para $A = 1$ e $\phi = 0.50$, observamos que os ângulos de contato obtidos com as simulações iniciadas em CB^0 mostraram bom acordo com as previsões teóricas.

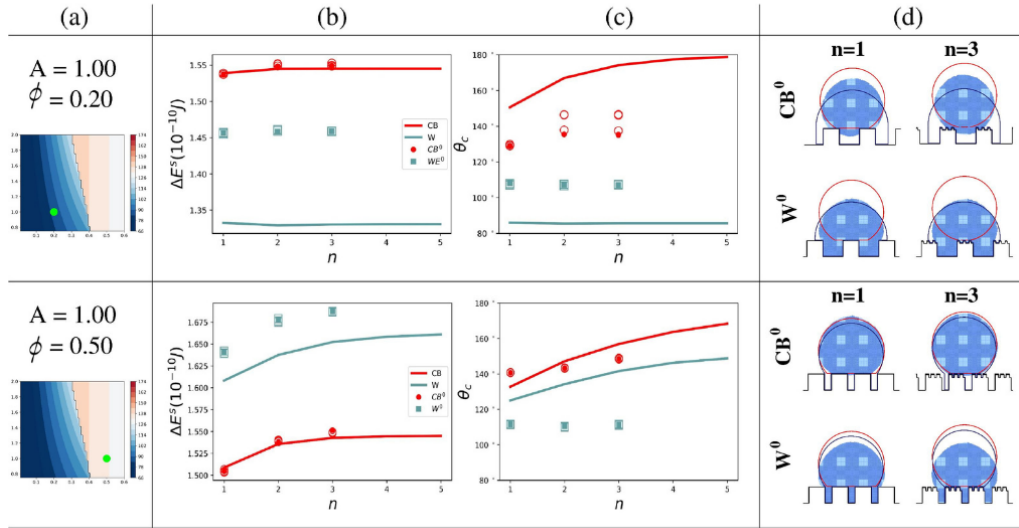


Figura 3.4: Teoria vs simulações (a) Diagrama de molhabilidade para indicar em verde os pontos geométricos analisados nesta figura. Os dados mostrados na linha acima correspondem a $A = 1$, $\phi = 0.2$, que é um ponto na fase W . Os dados mostrados na linha abaixo são para $A = 1$, $\phi = 0.5$, correspondendo a um ponto previsto para estar na fase CB . (b) Energias ΔE^s e (c) ângulos de contato θ_c em função dos níveis de auto-similaridade n . As linhas sólidas representam os resultados teóricos obtidos a partir da minimização das equações equação (2.15) (vermelho) e equação (2.28) (azul), os círculos representam os resultados de nossa simulação inicializando o sistema a partir da configuração CB^0 (vermelho) e os quadrados representam a gota inicializada na configuração W^0 (azul). (d) Seções transversais das configurações da gota no estado final da simulação de Monte Carlo para os pontos mostrados em símbolos sólidos em (b) e (c). Acima, a simulação é iniciada a partir da configuração CB^0 e abaixo, a partir da configuração W^0 . A linha sólida (azul) representa a seção transversal para a configuração W de energia mínima, e a linha tracejada (vermelha) representa a seção transversal para a configuração CB de energia mínima. As curvas e as capturas de tela correspondem a gotas com $R_0 = 20 \mu m$ colocadas em uma superfície com variação de n e $m = 3$.

Além disso, observamos uma dependência importante dos estados de molhabilidade finais em relação ao estado inicial da simulação: se iniciado em W^0 , os ângulos de contato finais são menores do que se o estado inicial for CB^0 . A falta de concordância entre as simulações e o valor previsto pela teoria mostra que a gota fica presa em estados metaestáveis em vez de alcançar o mínimo global.

A figura 3.4(d) mostra a configuração da gota no estado final da simulação de Monte Carlo para os pontos mostrados em (b) e (c) para $n = 1$ e $n = 3$, também mostra a previsão teórica da gota em CB (linha vermelha sólida) e W (linha azul sólida). Em ambos os casos, observamos a dependência das condições iniciais das simulações. No entanto, para $\phi = 0.20$, a configuração final para W^0 se afasta da previsão teórica

do estado W. Por outro lado, para $\phi = 0.50$, onde o estado estável previsto pela teoria é CB, observa-se um bom acordo com a configuração final obtida a partir de CB^0 .

Isso é interessante porque, apesar da configuração final simulada para $\phi = 0.20$ ser encontrada em um estado W, não é o mesmo estado mínimo W previsto pela teoria, ou seja, também é um estado metaestável. A existência de vários estados metaestáveis W já foi relatada em outros trabalhos [38].

Para avaliar a existência desses estados em função dos parâmetros geométricos da superfície, medimos a diferença entre o ângulo de contato obtido para diferentes condições iniciais $\Delta\theta = |\theta_{CB^0} - \theta_{W^0}|$. Este valor está apresentado na figura 3.5 em função dos parâmetros geométricos A e ϕ para os níveis $n = 1$ e $n = 3$.

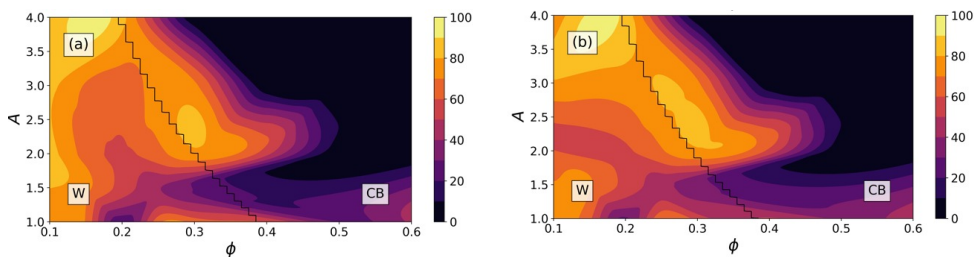


Figura 3.5: $\Delta\theta$ em função de A e ϕ para (a) $n = 1$ e (b) $n = 3$. A cor representa os valores de $\Delta\theta$ e a linha sólida representa a linha de transição teórica entre os estados W e CB para cada nível auto-similar.

Para valores maiores de A e ϕ , o estado Wenzel se torna tão custoso energeticamente que, quando iniciamos a simulação em W^0 , a configuração final assume o estado final CB. Também observamos que ambas condições iniciais do sistema atingem o mesmo estado final e assim, não identificamos estados metaestáveis. Porém, quando nos aproximamos da linha de transição, conseguimos identificar a presença de metaestabilidade variando $\Delta\theta$ no intervalo $[50^\circ, 70^\circ]$.

Observamos que a região W da figura 3.5 apresentou metaestabilidade tanto para os parâmetros geométricos (A e ϕ) quanto para os níveis auto-similares simulados ($n = 1$ e $n = 3$). Também observamos que nesta região a gota permaneceu aprisionada em diferentes mínimos locais, resultando em altos valores de $\Delta\theta_c$. Em outras palavras, quando iniciamos a gota em diferentes condições iniciais, ela fica presa em diferentes estados estáveis, levando a uma variação significativa do ângulo de contato $\Delta\theta_c$.

Outro fato interessante é que observamos uma tendência de aumento de $\Delta\theta$ à medida que aumentamos o nível de auto-similaridade n . Portanto, é possível medir um ângulo de contato muito alto mesmo na região em que o estado W é favorável, e aumentar o nível de auto-similaridade n torna esse estado CB metaestável mais hidrofóbico. Isso pode ser uma possível explicação para o motivo pelo qual alguns autores observam uma mudança nas propriedades de molhabilidade ao aumentar a fractalidade.

Além disso, observamos que nossos resultados estão alinhados com os trabalhos experimentais, como destacamos agora. Nos experimentos, não é possível acessar a energia da gota. Por outro lado, o ângulo de contato é medido e observa-se que ele é

aumentado no caso de estruturas hierárquicas [49; 70–72] e, de forma mais geral, em superfícies fractais [49]. No entanto, na maioria dos casos, não é possível saber se o estado hidrofóbico é metaestável ou não.

O estado metaestável CB é um fenômeno bem conhecido na molhabilidade e foi observado experimentalmente [73; 23 e 74] e em simulações computacionais [67; 55 e 38]. Essa metaestabilidade está relacionada a uma alta barreira entre os estados proporcional à altura h das colunas (relacionada a A) e é altamente dependente de como a gota é colocada na superfície. Em relação ao estado metaestável W, um estudo recente de Silvestrini *et al.* [38] calculou a energia livre de uma gota de água colocada em uma superfície com pilares e descobriu que vários estados W metaestáveis são possíveis, com ângulos de contato distintos, ao qual está de acordo com os resultados mostrados na figura 3.4(c)-(d).

3.3 A influência da dimensão fractal

Nesta seção, discutimos os resultados de nossas simulações em termos das dimensões fractais, D_f . Vários estudos tentaram estabelecer uma relação direta entre a dimensão fractal e as propriedades de molhabilidade dos materiais. Alguns argumentam que D_f é um bom indicador do ângulo de contato [53 e 54], enquanto outros defendem que o ângulo de contato é independente de D_f ou que D_f é apenas um dos fatores que afetam o ângulo de contato [52 e 75].

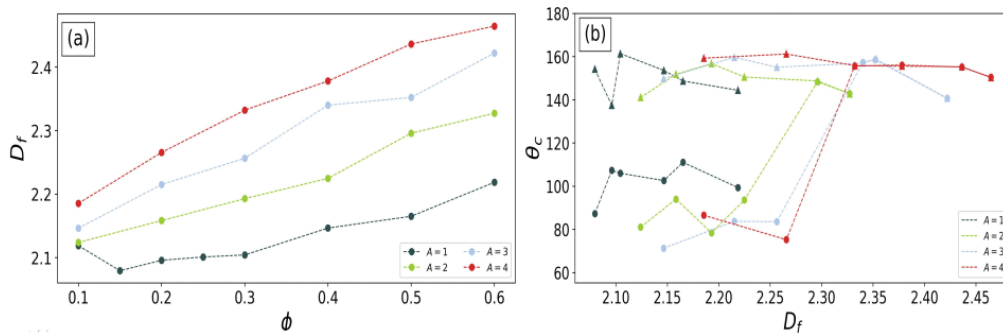


Figura 3.6: (a) Dimensões fractais D_f em função de ϕ e A para $m = 3$. (b) Ângulo de contato θ em função de D_f para todos os pontos simulados. Triângulos representam simulações iniciadas no estado CB^0 e círculos representam simulações iniciadas no estado W^0 . Linhas tracejadas são apenas guias visuais.

Aqui, obtivemos a dimensão fractal, $D_f = D_{cross} + 1$, usando um método de contagem de caixas para definir D_{cross} . Todo o procedimento é explicado em detalhes no apêndice neste trabalho. Técnicas semelhantes foram usadas anteriormente em outros estudos [49 e 50]. A figura 3.6(a) mostra D_f em função de ϕ e A para $m = 3$.

A figura 3.6(b) mostra o ângulo de contato em função de D_f para todos os pontos simulados com nível de auto-similaridade $n = 3$. Note que os ângulos de contato obtidos quando a simulação começa no estado CB^0 são independentes de D_f .

Por outro lado, quando começamos no estado W^0 , o ângulo de contato começa baixo para valores pequenos de D_f e, em uma certa dimensão fractal, cresce até atingir o mesmo valor obtido pelas simulações que começam no estado CB^0 . Em outras palavras, a dependência das condições iniciais diminui à medida que D_f aumenta. O resultado sugere que D_f não é um bom preditor do ângulo de contato da gota, como sugerido por modelos onde a dimensão fractal é usada como parâmetro central [69 e 49].

Resumo

Neste capítulo discutimos os resultados obtidos para um caso especial do modelo contínuo onde $A_1 = A_2 = \dots = A$, $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$ e $m_1 = m_2 = \dots = m$. Considerando este caso, reescrevemos as equações de energia interfacial para os estados CB e W e discutimos o limite em que $n \rightarrow \infty$ para ambos os estados de molhabilidade. Também reescrevemos a expressão que representa o volume em baixo da gota para o caso especial analisado. Em seguida, apresentamos as previsões do modelo contínuo onde, para algumas configurações iniciais assumindo certos A e ϕ poderíamos favorecer determinado estado. Analisamos também se existiria alguma condição específica capaz de mudar o estado de molhabilidade a medida que aumentássemos o nível de auto-similaridade n . Para isso, foi necessário considerar raios maiores em relação a superfície em ambos estados de molhabilidade: CB e W . Também apresentamos algumas possíveis transições entre os estados e discutimos 4 casos possíveis previstos pela teoria e desenvolvemos um diagrama de transição a partir do estado de molhabilidade original para $n = 1$. Por fim, apresentamos os resultados das simulações de Monte-Carlo para $R_0 = 20\mu m$.

4 | Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, utilizamos um modelo teórico e simulações de Monte Carlo do modelo de Potts de 3 estados para estudar as propriedades de molhabilidade de uma superfície fractal estruturada hierarquicamente. Por meio do modelo teórico, que leva em consideração a energia global para criar interfaces, e de um processo de minimização, conseguimos prever o estado de molhabilidade mais favorável e o ângulo de contato da gota para uma variedade de parâmetros geométricos.

Observamos que, para valores menores de A e ϕ , a gota assume o estado W, enquanto o aumento desses parâmetros leva ao estado CB. Além disso, constatamos que a fase CB exibe um ângulo de contato maior conforme o nível de auto-similaridade n aumenta, indicando um aumento na hidrofobicidade da superfície. Também observamos que, para um raio de gota muito grande em relação a superfície de pilares, a energia associada aos estados CB e W aumenta com n , quando consideramos uma superfície com ângulo de contato de Young $\theta_Y > 90^\circ$.

Comparando os resultados teóricos com as simulações, constatamos uma boa concordância em relação à energia, porém a dependência do ângulo de contato em relação a n é menos pronunciada nas simulações. O estado final da gota apresenta uma forte dependência do estado inicial, o que está associado à metaestabilidade do ângulo de contato. Avaliamos sistematicamente essa metaestabilidade para todos os pontos simulados e observamos que os estados metaestáveis são mais comuns para valores menores de A e ϕ , especialmente na região onde o estado W é previsto como o estado mais estável. Portanto, mesmo em regiões hidrofílicas do diagrama de fases, é possível encontrar uma gota com alto ângulo de contato, dependendo de sua condição inicial.

Por fim, discutimos nossos resultados em termos da dimensão fractal D_f das superfícies. Observamos uma dependência do ângulo de contato da gota em relação à condição inicial, sugerindo que a dimensão fractal por si só não é capaz de prever o ângulo de contato da gota, como algumas teorias sugerem [49]. Os resultados obtidos neste trabalho foram publicados num artigo da revista *The Journal Chemical Physics* [76].

4.1 Perspectivas

Superfícies com desordem

Este estudo aborda um caso particular de superfícies fractais ordenadas, onde $A_1 = A_2 = \dots = A$ e $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$. No entanto, é importante ressaltar que as superfícies fractais também podem exibir diferentes graus de desordem [77; 51 e 17], assim como ocorre em superfícies reais. As fractais desordenadas englobam uma ampla gama de configurações, que vão desde variações químicas na superfície até diferentes

distribuições dos parâmetros superficiais. Essas superfícies, caracterizadas por uma aparência caótica e aleatória, exigem o uso da dinâmica de molhabilidade em alguns experimentos e simulações [78 e 79]. Portanto, é interessante investigar a influência da desordem em um modelo simples, como o proposto neste estudo, que permite o cálculo da energia e do ângulo de contato para uma ampla gama de níveis n .

Efeito de tamanho finito

Outro ponto importante a ser considerado são as limitações de recursos computacionais. Nossas simulações foram realizadas com gotas muito pequenas, sendo relevante avaliar os efeitos de tamanho finito na metaestabilidade observada neste trabalho.

Otimização de superfícies

Ao introduzir a desordem química ou estrutural na superfície, temos a possibilidade de otimizar essas propriedades, resultando em superfícies "inteligentes" que já possuem diversas aplicações na tecnologia [80–82]. Usando as ferramentas desenvolvidas nesse trabalho, é possível alterar algumas características de uma superfície de tal maneira que se obtenha uma propriedade/função desejada? Em outras palavras, é possível otimizar superfícies para que elas tenham alguma função ou característica que desejamos?

Nossa ideia é responder a esta pergunta inicialmente em uma superfície lisa, sem estrutura geométrica mas com alguma heterogeneidade química. Os métodos que usaremos em várias etapas são similares aos desenvolvidos nessa dissertação. De maneira prática, a ideia é dividir a superfície em uma rede de sítios quadrados de tamanho l , onde por exemplo metade desses sítios seria hidrofílica com uma dada tensão superficial σ_{SG_1} e outra metade é hidrofóbica com tensão superficial σ_{SG_2} . Inicialmente vamos tentar otimizar para que uma gota, ao ser depositada na superfície, tenha um certo ângulo de contato θ^* . Para isto, vamos alterar a distribuição dos sítios de maneira a obter o ângulo de contato da gota mais próximo possível de θ^* . O algoritmo genérico que vamos desenvolver está descrito abaixo:

1. Inicializaremos o sistema assumindo as seguintes condições:
 - 1a. Dividir a superfície em uma rede de sítios quadrados de tamanho l .
 - 1b. Propor uma distribuição inicial onde metade dos sítios possui tensão superficial σ_{SG_1} e a outra metade é hidrofóbica com tensão superficial σ_{SG_2} .
 - 1c. Calcular a energia ΔE de uma gota esférica nessa superfície. Para isso, adaptaremos as equações (2.15) e (2.28) do modelo contínuo e minimizaremos a energia para determinar o ângulo de contato θ_C da gota. Observamos que, nesse caso, como a superfície é plana, a energia para ambos os estados, W e CB, é a mesma.
2. Realiza uma modificação na superfície (ex: um sítio que tinha σ_{SG_1} para a ter σ_{SG_2} e vice-versa)

3. Recalcula a energia ΔE de uma gota esférica nessa superfície (como no passo 1c) e calcula o novo θ_C , que chamamos θ_C^n
4. Se $|\theta_C^n - \theta^*| < |\theta_C - \theta^*|$, aceita a modificação realizada no passo 2. Senão, não aceita.
5. Volta ao passo 2.

Após implementarmos esta otimização, pretendemos avançar e construir superfícies "inteligentes", onde por exemplo, podemos alterar também sua geometria para que elas sejam capazes de realizar funções mais complexas, como por exemplo separar água e óleo [34].

Apêndice

Detalhes da Simulação

Para construir o sólido, o seguinte procedimento é utilizado: a partir do modelo teórico, obtemos os valores de h_n , a_n e w_n . No caso especial em que $A_1 = A_2 = \dots = A$, $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi$ e $m_2 = m_3 = \dots = m$, usados neste trabalho, as seguintes equações são válidas:

$$h_{n-1} = \left(\frac{m}{\sqrt{\phi}} \right) h_n \quad (4.1)$$

$$w_{n-1} = \frac{h_n - 1}{A} \quad (4.2)$$

$$a_{n-1} = \left(\frac{1}{\sqrt{\phi}} - 1 \right) w_{n-1} \quad (4.3)$$

Em seguida, considerando a escala de comprimento da nossa simulação, determinamos o número de sítios na rede necessários para construir aproximadamente essa estrutura. Devido à discretização da rede, os valores de A e ϕ para a estrutura final podem não assumir os valores exatos usados no modelo teórico.

Convergência da Simulação

Utilizando $A = 1.0$ e $\phi = 0.20$ e inicializando o sistema em diferentes condições iniciais para $n = 1, 2$ e 3 , os resultados da simulação convergem rapidamente para um estado estacionário, conforme ilustrado na figura 4.1.

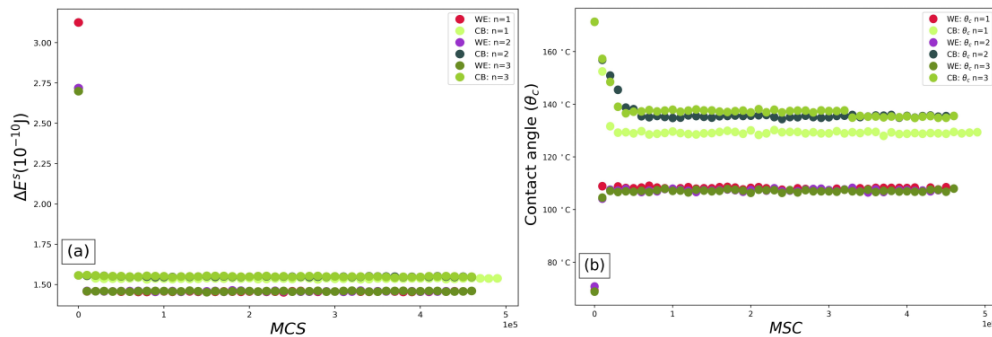


Figura 4.1: Para $A = 1.0$, $\phi = 0.2$, $m = 3$ e $R_0 = 20 \mu\text{m}$. As cores representam o nível de auto-similaridade n . (a) energias ΔE^s e (b) ângulos de contato θ_c ao longo dos MCS.

Dimensão Fractal - Contagem de Caixas Numéricas

Para calcular a dimensão fractal das superfícies, foi utilizado o algoritmo de contagem de caixas por meio de dois algoritmos simultâneos, um fornecido pelo pacote *R fractaldim* e o outro algoritmo pela soma direta das caixas em que o contorno da superfície se encontra. Isso foi feito para seções transversais 2D da superfície 3D para a visualização lateral (plano xz, Figura 4.2), conforme proposto em [49 e 50]. Esta seção descreverá principalmente o algoritmo de contagem de caixas usado para medir a dimensão fractal das superfícies numéricas.

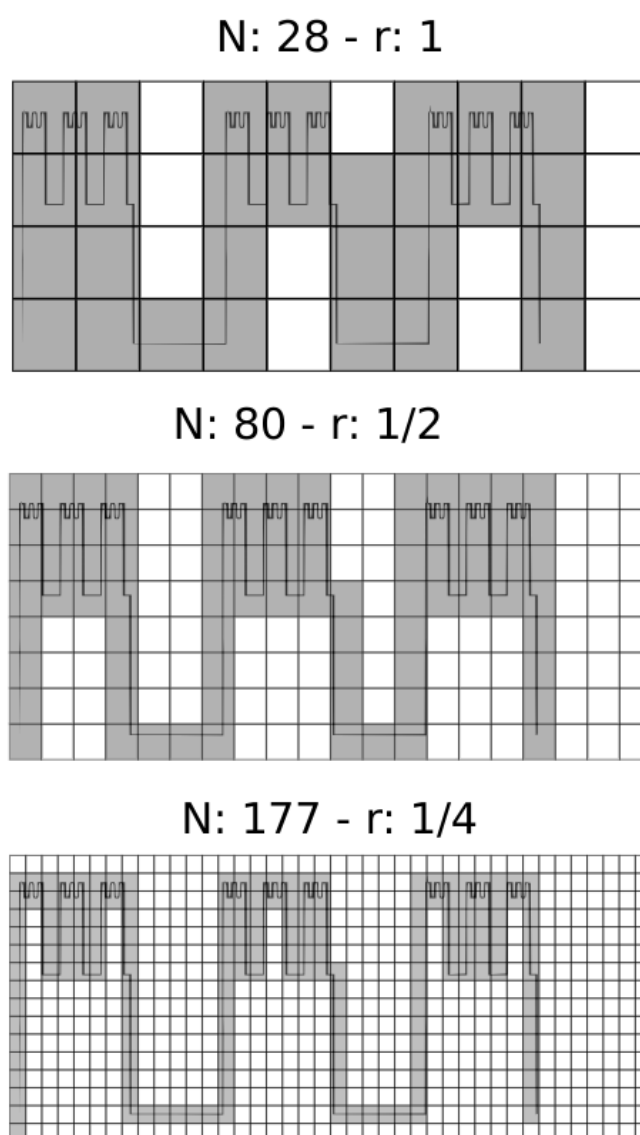


Figura 4.2: Ilustração da contagem de caixas para 3 tamanhos diferentes de caixas para uma seção transversal 2D no plano xz de alguma superfície numérica gerada.

O algoritmo de contagem de caixas é um algoritmo usado para determinar a

dimensão fractal de um determinado conjunto de pontos em um espaço. É um algoritmo muito simples e é usado para medir a complexidade de um determinado conjunto de pontos. O algoritmo funciona dividindo o espaço em uma série de caixas idênticas de tamanho r e contando o número de caixas $N(r)$ que contêm pelo menos um ponto. O algoritmo de contagem de caixas segue a mesma ideia da Dimensão de Hausdorff para modelos analíticos contínuos, mas, como as superfícies numéricas têm uma faixa de escalas finita (não é possível levar o limite $r \rightarrow 0$, onde r é o tamanho lateral da caixa), é utilizada a inclinação de uma regressão linear obtida a partir da relação entre o número de caixas com pelo menos um ponto dentro e o tamanho das caixas. São considerados vários tamanhos de caixas para estimar a dimensão fractal da seção transversal embutida em 2D, com base na relação

$$D_{\text{cross}} = -\frac{\log(N(r))}{\log(r)}, \quad (4.4)$$

e $D_f = D_{\text{cross}} + 1$. A Figura 4.3 exemplifica uma estimativa da dimensão fractal obtida para a seção transversal lateral 2D (plano xz) da superfície mostrada na Figura 4.2.

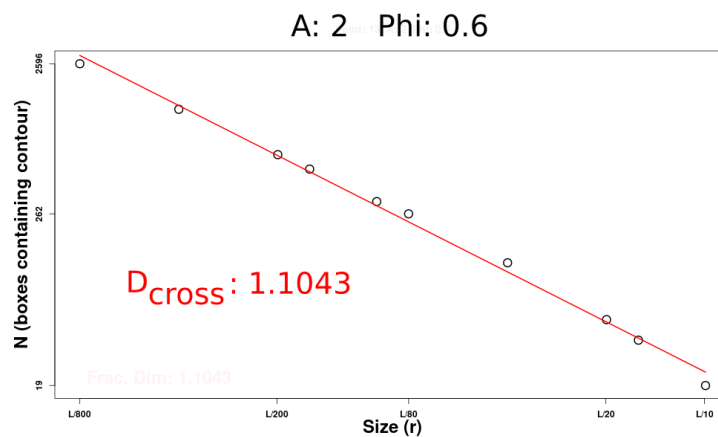


Figura 4.3: Regressão linear obtida a partir de várias caixas de diferentes tamanhos, com diferentes números de caixas ocupadas, para estimar a dimensão fractal de uma superfície com $A = 2$ e $\phi = 0.6$.

Referências

- [1] J. Wang *et al.* “Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work”. *Colloid and Polymer Science* 298 (2020), p. 1107–1112.
- [2] D. Bonn *et al.* “Wetting and spreading”. *Reviews of modern physics*, 81.2 (2009), p. 739.
- [3] M. Silvestrini e C. Brito. “Wettability of Reentrant Surfaces: A Global Energy Approach”. *Langmuir* 33.43 (2017), p. 12535–12545.
- [4] F. Ebrahimi e M. G. Moghaddam. “Temperature-dependence of wetting properties of carbon nanotubes”. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 453 (2016), p. 271–277.
- [5] J. Glazier e F. Graner. “Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells”. *Physical Review E*, 47.3 (1993), p. 2128.
- [6] A. M. Mohamed, A. M. Abdullah, e N. A. Younan. “Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review”. *Arabian journal of chemistry*, 8.6 (2015), pp. 749–765.
- [7] N. Patankar. “On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces”. *Langmuir* 19.4 (2003), p. 1249–1253.
- [8] L. Joly e T. Biben. “Wetting and friction on superoleophobic surfaces”. *Soft Matter* 5.13 (2009), p. 2549–2557.
- [9] X. Chen, J. A. Weibel, e S. V. Garimella. “Water and ethanol droplet wetting transition during evaporation on omniphobic surfaces”. *Scientific reports*, 5.1 (2015), pp. 1–11.
- [10] C. Ran *et al.* “Wetting on nanoporous alumina surface: transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure”. *Langmuir*, 24.18 (2008), p. 9952–9955.
- [11] W. Barthlott e C. Neinhuis. “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”. *Planta* 202 (1997), p. 1–8.
- [12] R. Blossey. “Self-cleaning surfaces—virtual realities”. *Nature materials*, 2.5 (2003), p. 301–306.
- [13] L. Feng *et al.* “Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial”. Em: *Advanced materials* 14.24 (2002), pp. 1857–1860.
- [14] Y.-T. Cheng e D. E. Rodak. “Is the lotus leaf superhydrophobic?” *Applied physics letters*, 86.14 (2005), p. 144101.
- [15] K. Liu, X. Yao, e L. Jiang. “Recent developments in bio-inspired special wettability”. *Chemical Society Reviews*, 39.8 (2010), p. 3240–3255.

- [16] P. Tsai *et al.* “Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures”. *Physical review letters*, 104.11 (2010), p. 116102.
- [17] B. Bhushan, Y. C. Jung, e K. Koch. “Micro-, nano-and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion”. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367.1894 (2009), p. 1631–1672.
- [18] T. Young. “III. An essay on the cohesion of fluids”. *Philosophical transactions of the royal society of London*, 95 (1805), p. 65–87.
- [19] M. Musterd *et al.* “Droplets on Inclined Plates: Local and Global Hysteresis of Pinned Capillary Surfaces”. *Phys. Rev. Lett.*, 113.August (2014), p. 066104.
- [20] R. v. Klitzing. “Effect of interface modification on forces in foam films and wetting films”. *Advances in colloid and interface science*, 114 (2005), p. 253–266.
- [21] R. N. Wenzel. “Resistance of solid surfaces to wetting by water”. *Ind. Eng. Chem.*, 28.8 (1936), p. 988–994.
- [22] A. Cassie e S. Baxter. “Wettability of porous surfaces”. *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944), p. 546–551.
- [23] D. Quéré. “Wetting and roughness”. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 38 (2008), p. 71–99.
- [24] J. Park e J. Moon. “Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing”. *Langmuir*, 22.8 (2006), p. 3506–3513.
- [25] M. Kawamura. “Filtration membrane for oleophilic organic liquids, method for producing it, and method for filtering oleophilic organic liquids”. US Patent 5,932,104 (1999).
- [26] T. N. Scientists. *Biomimetics: Borrowing from biology*. <https://www.thenakedscientists.com/articles/science-features/biomimetics-borrowing-biology>. Accessed on : March, 25th of 2023.
- [27] HK-Phy. *The Secret of Lotus*. http://www.hk-phy.org/atomic_world/lotus/lotus01_e.html. Accessed on: March, 25th of 2023.
- [28] A. Marmur. “The lotus effect: superhydrophobicity and metastability”. *Langmuir*, 20.9 (2004), p. 3517–3519.
- [29] Y. Lin, R. Zhou, e J. Xu. “Superhydrophobic surfaces based on fractal and hierarchical microstructures using two-photon polymerization: toward flexible superhydrophobic films”. *Advanced Materials Interfaces*, 5.21 (2018), p. 1801126.
- [30] M. A. Gondal *et al.* “Study of factors governing oil–water separation process using TiO₂ films prepared by spray deposition of nanoparticle dispersions”. *ACS applied materials & interfaces*, 6.16 (2014), p. 13422–13429.
- [31] Z. Xue *et al.* “Special wettable materials for oil/water separation”. *Journal of Materials Chemistry A*, 2.8 (2014), p. 2445–2460.
- [32] Y. J. Chan *et al.* “A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater”. *Chemical Engineering Journal*, 155.1-2 (2009), p. 1–18.

- [33] M. Padaki *et al.* “Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review”. *Desalination*, 357 (2015), p. 197–207.
- [34] C. Gavazzoni, M. Silvestrini, e C. Brito. “Modeling oil-water separation with controlled wetting properties”. *The Journal of Chemical Physics*, 154.10 (2021), p. 104704.
- [35] J. Schmelzer, J. Möller, e I. Gutzow. “Ostwald’s rule of stages: The effect of elastic strains and external pressure”. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 204.1-2 (1998), p. 171–181.
- [36] M. Callies e D. Quéré. “On water repellency”. Em: *Soft matter* 1.1 (2005), pp. 55–61.
- [37] M. L. Silvestrini. “Wetting Phenomena: From Basic Science to Applications”. Tese de dout. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021. URL: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/234288>.
- [38] M. Silvestrini *et al.* “Can One Predict a Drop Contact Angle?” *Advanced Materials Interfaces*, 8.21 (2021), p. 2101005. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202101005>.
- [39] A. Colagrossi *et al.* “Da Vinci’s observation of turbulence: A French-Italian study aiming at numerically reproducing the physics behind one of his drawings, 500 years later”. *Physics of Fluids*, 33.11 (2021), p. 115122.
- [40] I. Marusic e S. Broomhall. “Leonardo da Vinci and fluid mechanics”. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 53 (2021), p. 1–25.
- [41] B. B. Mandelbrot. “Les objets fractals: forme, hasard et dimension”. (1975).
- [42] *Romanesco*. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Romanesco>. Acessado em 20 de abril de 2023.
- [43] *Lichtenbergs*. <https://capturedlightning.com/frames/lichtenbergs.html>. Acessado em 20 de abril de 2023.
- [44] J. Shang *et al.* “Assembling molecular Sierpiński triangle fractals”. *Nature chemistry*, 7.5 (2015), p. 389–393.
- [45] E. R. Weibel. “Fractal geometry: a design principle for living organisms”. Em: *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology* 261.6 (1991), pp. L361–L369.
- [46] Y. P. Papastamatiou *et al.* “Scales of orientation, directed walks and movement path structure in sharks”. *Journal of Animal Ecology*, 80.4 (2011), p. 864–874.
- [47] K. Vinoy, J. K. Abraham, e V. K. Varadan. “On the relationship between fractal dimension and the performance of multi-resonant dipole antennas using Koch curves”. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 51.9 (2003), p. 2296–2303.
- [48] A.-L. Barabási e H. E. Stanley. *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge university press, 1995.
- [49] T. Onda *et al.* “Super-water-repellent fractal surfaces”. *Langmuir*, 12.9 (1996), p. 2125–2127.

- [50] S. Shibuichi *et al.* “Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208.1 (1998), p. 287–294.
- [51] A. Synytska *et al.* “Wetting on fractal superhydrophobic surfaces from “core- shell” particles: A comparison of theory and experiment”. *Langmuir*, 25.5 (2009), p. 3132–3136.
- [52] C. Yang, U. Tartaglino, e B. Persson. “Influence of surface roughness on superhydrophobicity”. *Physical review letters*, 97.11 (2006), p. 116103.
- [53] M. Gao *et al.* “Tunable hydrophobicity on fractal and micro-nanoscale hierarchical fracture surface of metallic glasses”. *Materials & Design*, 95 (2016), p. 612–617.
- [54] C. Piferi *et al.* “Hydrophilicity and Hydrophobicity Control of Plasma-Treated Surfaces via Fractal Parameters”. *Advanced Materials Interfaces*, 8.19 (2021), p. 2100724.
- [55] H. Fernandes, M. Vainstein, e C. Brito. “Modeling of droplet evaporation on superhydrophobic surfaces”. *Langmuir*, 31.27 (2015), p. 7652–7659.
- [56] D. Lazzari e C. Brito. “Geometric and chemical nonuniformity may induce the stability of more than one wetting state in the same hydrophobic surface”. *Physical Review E*, 99.3 (2019), p. 032801.
- [57] D. Lopes *et al.* “Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: a 2D numerical simulation”. *RSC Adv.* 3 (2013), p. 24530–24534.
- [58] L. de Oliveira *et al.* “Two-dimensional modeling of the superhydrophobic behavior of a liquid droplet sliding down a ramp of pillars”. *Soft Matter* 7 (2011), p. 3763–3765.
- [59] V. Mortazavi, R. D’Souza, e M. Nosonovsky. “Study of contact angle hysteresis using the cellular Potts model”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013), p. 2749–2756.
- [60] T. Koishi *et al.* “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 (2011), p. 6834–6842.
- [61] H. Wu, A. Borhan, e K. Fichthorn. “Coarse-grained interaction of a fluid with a physically-patterned solid surface: Application to nanodroplet wetting”. *J. Low Temp. Phys.*, 157 (2009), p. 277–295.
- [62] A. Dupuis e J. Yeomans. “Modeling droplets on superhydrophobic surfaces: equilibrium states and transitions”. *Langmuir*, 21.6 (2005), p. 2624–2629.
- [63] M. Sbragaglia *et al.* “Spontaneous breakdown of superhydrophobicity”. *Physical Review Letters*, 99.October (2007), p. 156001.
- [64] K. A. Brakke. “The surface evolver”. *Experimental mathematics*, 1.2 (1992), p. 141–165.
- [65] S. Penget *et al.* “Morphological transformation of surface femtodroplets upon dissolution”. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8.3 (2017), p. 584–590.
- [66] C. Xu, Z. Lu, e L. Li. “Surface Evolver Simulation of Droplet Wetting Morphologies on Fiber Without Gravity”. *Frontiers in Energy Research*, 9 (2022), p. 988.

- [67] A. Shahraz, A. Borhan, e K. Fichthorn. “Wetting on physically patterned solid surfaces: the relevance of molecular dynamics simulations to macroscopic systems”. *Langmuir*, 29 (2013), p. 11632–11639.
- [68] M. Lundgren *et al.* “Molecular dynamics study of wetting of a pillar surface”. *Langmuir*, 19.17 (2003), p. 7127–7129.
- [69] R. D. Hazlett. “Fractal applications: wettability and contact angle”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137.2 (1990), p. 527–533.
- [70] B. Bhushan, Y. Jung, e K. Koch. “Micro-, Nano- and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-Cleaning and Low Adhesion”. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 367 (2009), p. 1631–72. DOI: [10.1098/rsta.2009.0014](https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0014).
- [71] J. B. Boreyko *et al.* “Wetting and Dewetting Transitions on Hierarchical Superhydrophobic Surfaces”. *Langmuir*, 27.12 (2011), p. 7502–7509. DOI: [10.1021/la201587u](https://doi.org/10.1021/la201587u). URL: <https://doi.org/10.1021/la201587u>.
- [72] T. W. Kwon *et al.* “Molecular dynamics study on the hydrophobicity of a surface patterned with hierarchical nanotextures”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559 (2018), p. 209–217.
- [73] G. McHale *et al.* “Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface”. *Langmuir*, 21 (2005), p. 11053–11060.
- [74] G. Liu *et al.* “Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: exploiting the Wenzel-to-Cassie transition”. *Langmuir*, 27.6 (2011), p. 2595–2600.
- [75] R. Jain e R. Pitchumani. “Fractal model for wettability of rough surfaces”. *Langmuir*, 33.28 (2017), p. 7181–7190.
- [76] I. Patrícia da Silva Ramos *et al.* “Hierarchical structured surfaces enhance the contact angle of the hydrophobic (meta-stable) state”. *The Journal of Chemical Physics*, 158.15 (2023).
- [77] C. Neinhuis e W. Barthlott. “Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces”. *Annals of botany*, 79.6 (1997), p. 667–677.
- [78] N. Pesheva e J. De Coninck. “Drop spreading on heterogeneous substrates via Monte Carlo simulations”. *Physical Review E*, 70.4 (2004), p. 046102.
- [79] P. Collet *et al.* “From substrate disorder to contact angle hysteresis, and back”. *Colloid and Polymer Science*, 291 (2013), p. 291–298.
- [80] H. Zhang *et al.* “Wrinkled smart surfaces: Enhanced switchable wettability and directional liquid transportation”. *Applied Surface Science*, 513 (2020), p. 145810.
- [81] J.-N. Wang *et al.* “Pneumatic smart surfaces with rapidly switchable dominant and latent superhydrophobicity”. *NPG Asia Materials*, 10.2 (2018), e470–e470.
- [82] K. Liu, Y. Tian, e L. Jiang. “Bio-inspired superoleophobic and smart materials: design, fabrication, and application”. *Progress in Materials Science*, 58.4 (2013), p. 503–564.