

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
MARIA CENTRO DE CIÊNCIAS  
NATURAIS E EXATAS PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daisiane Molinos Lopes

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE E SUPERREPELÊNCIA EM DUAS  
DIMENSÕES USANDO MODELO DE POTTS.**

Santa Maria,  
RS 2018

**Daisiane Molinos Lopes**

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE E SUPERREPELÊNCIA EM DUAS  
DIMENSÕES USANDO MODELO DE POTTS.**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Carlos M. Mombach

Santa Maria,  
RS 2018

Molinos Lopes, Daisiane

Estudo da molhabilidade e superrepelência em duas dimensões usando modelo de Potts. / Daisiane Molinos Lopes.- 2018.

64 p.; 30 cm

Orientador: José Carlos Mombach

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2018

1. Transição 2. Cassie-Baxter 3. Wenzel 4. Modelo de Potts 5. Molhabilidade I. Mombach, José Carlos II. Título.

Daisiane Molinos Lopes

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE E SUPERREPELÊNCIA EM DUAS  
DIMENSÕES USANDO MODELO DE POTTS**

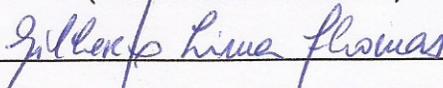
Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física**.

**Aprovado em 20 julho de 2018:**

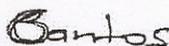


\_\_\_\_\_  
**José Carlos Merino Mombach, Dr. (UFSM)**

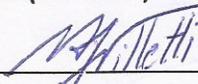
(Presidente/Orientador)



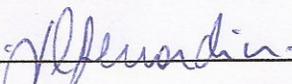
\_\_\_\_\_  
**Gilberto Lima Thomas, Dr. (UFRGS)**



\_\_\_\_\_  
**Carolina Brito, Dra. (UFRGS) – Vídeo conferência**



\_\_\_\_\_  
**Marcos Antonio Villetti, Dr. (UFSM)**



\_\_\_\_\_  
**Juliano Casagrande Denardin, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS

2018

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais por todo o esforço que sempre fizeram.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Meus agradecimentos são devidos ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Merino Mombach. Obrigada por acreditar desde o começo em meu potencial, foram nove anos de muito aprendizado e gratidão.*

*Aos meus colegas de curso e laboratório que de alguma forma sempre me ajudaram e auxiliaram nessa jornada.*

*Aos meus pais, Araújo e Deizi, por todo o esforço realizado para que eu pudesse sempre ter o melhor. Obrigada pelos ensinamentos e por sempre acreditar que tudo seria possível. Vocês são meu alicerce.*

*Ao meu irmão, William, pelo companheirismo e carinho.*

*Ao meu noivo, Marcos André, meu amigo, companheiro e motivador.*

*Muito obrigada!*

*O dinheiro faz homens ricos, o conhecimento faz homens sábios e a humildade faz grandes homens.*

*(Mahatma Gandhi)*

## RESUMO

### ESTUDO DA MOLHABILIDADE E SUPERREPELÊNCIA EM DUAS DIMENSÕES USANDO MODELO DE POTTS.

AUTORA: Daisiane Molinos Lopes  
ORIENTADOR: José Carlos Merino  
Mombach

Nosso estudo sobre molhabilidade de superfícies planas e estruturadas em pilares é baseado em simulações bidimensionais, com o auxílio do modelo celular de Potts (CPM). Podemos encontrar um caráter superhidróbico na superfície quando forem apresentados: (I) Alto valor do ângulo de contato ( $\theta > 150^\circ$ ) formado entre o líquido e a superfície e (II) baixa histerese do ângulo de contato ( $\Delta\theta < 10^\circ$ ). A gota sobre uma superfície poderá ter dois estados de molhabilidade: Cassie-Baxter, o líquido permanece sobre os pilares da superfície, conhecido como estado heterogêneo ou “faquir”, e Wenzel, o líquido entra nas cavidades da superfície e é chamado de estado homogêneo. Estudos mostram que entre esses dois estados existe uma barreira de energia que, quando superada, ocasiona a transição de estados. Em nossos trabalhos anteriores, modelamos uma superfície plana com caráter hidrofóbico, a fim de obter uma superfície com comportamento superhidrofóbico (mínimo contato entre a gota e a superfície). Estudamos quais parâmetros podem intensificar esse comportamento e facilitar uma possível transição. Assim, estruturamos a superfície com pilares e variamos a distância entre eles (b) e sua altura (h) para determinar a zona de transição entre estados. A partir do diagrama de transição, foi possível analisar o comportamento de parâmetros, como o ângulo de contato, a histerese e a fração de contato sólido, nas regiões próximas e distantes da transição. Analisamos como os parâmetros do modelo de Potts interferem na molhabilidade. No estudo da transição de estados, comparamos nosso modelo com o modelo de dinâmica molecular, tendo, assim, resultados coerentes com os resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura. E por fim, analisamos como as reentrâncias sobre os pilares influencia na linha de transição.

**Palavras-chave:** Transição. Cassie-Baxter. Wenzel. Superhidrofobicidade

## ABSTRACT

### STUDY OF WETTABILITY AND SUPER-REPELLENCY IN TWO DIMENSIONS USING POTTS MODEL.

AUTHOR: Daisiane Molinos Lopes

ADVISOR: José Carlos Merino  
Mombach

Our study to investigate the wettability of flat and structured surfaces in pillars based on two-dimensional simulations, using the Potts cellular model (CPM). We can find a superhydrophobic character on the surface when they presented: (I) High value of the contact angle ( $\theta > 150^\circ$ ) formed between the liquid and the surface and (II) low hysteresis of the contact angle ( $\Delta\theta < 10^\circ$ ). The drop on a surface may have two states of wettability: Cassie-Baxter, the liquid remains on the pillars surface, known as heterogeneous state or "fakir", and Wenzel, the liquid enters the cavities of the surface and is called state homogeneous. These studies show that between these two states there is an energy barrier that, when overcome, causes the transition of states. In our previous works, we also presented a model of a surface with a hydrophobic character, in order to obtain a surface with superhydrophobic behavior (minimum contact between the drop and the surface). We studied which parameters can intensify this behavior and facilitate a possible transition. Thus, our structure of the surface with pillars and we vary the distance between them ( $b$ ) and their height ( $h$ ) to determine the transition zone of states. From the transition diagram, it was possible to analyze the behavior of parameters, such as contact angle, hysteresis and solid contact fraction in the regions near and far from the transition and also. We analyze how the parameters of the Potts model interfere in the wettability. In this study of the transition of states, we compared our model with the molecular dynamics model and therefore, having our results consistent with the experimental results found in the literature. Finally, we analyze how the reentrancy on the pillars influence the transition line.

**Keywords:** Transition. Cassie-Baxter. Wenzel. Superhydrophobic

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 — Comportamento da gota de água sobre as folhas de taro (a) e da folha de Lótus (b). Devido às propriedades da superfície da folha, a gota possui uma pequena área de contato com ela. Visão microscópica mostra a estrutura dessas folhas. . .	15
Figura 2.2 — Os dois modos de molhagem, (a) molhagem parcial $\Psi < 0$ , onde a gota forma um ângulo de equilíbrio com a superfície lisa e (b) molhagem total, $\Psi > 0$ , onde a gota se espalha completamente na superfície .....	16
Figura 2.3 — — Definição do ângulo de contato aparente para uma gota sobre uma superfície lisa. As retas tangentes às interfaces líquido-gás e sólido-líquido formam o ângulo de contato aparente (a). O ponto único onde ocorre a intersecção das retas tangentes relacionadas com as interfaces e que une esses três meios é mostrado em (b). . .	17
Figura 2.4 — Equilíbrio vetorial da gota em repouso sobre uma superfície plana é dado pelo equilíbrio de três forças, ou seja, as tensões interfaciais, entre sólido e líquido $\gamma_{SL}$ , entre sólido e gás $\gamma_{SG}$ e entre líquido e gás $\gamma_{LG}$ , resultam na equação de Young.	1
7	
Figura 2.5 — Diagrama de forças que atuam no sistema constituído por uma gota, rodeada de gás em contato com uma superfície sólida.....	18
Figura 2.6 — (a) e (b)- Líquido em contato com uma superfície hidrofílica, formando um ângulo de contato inferior à $90^\circ$ . (b) Gota de água sobre uma superfície de vidro .....	19
Figura 2.7 — (a) Gota sobre uma superfície hidrofóbica fazendo um ângulo de contato com a superfície, $90^\circ < \theta$ . (b) Gota de água sobre uma superfície de madeira que, devido à presença do spray Lótus, modifica-se quimicamente, tendo, assim, as propriedades de uma superfície hidrofóbica. Spray hidrofóbico criado pela BASF.	20
Figura 2.8 — (a) Gota sobre uma superfície superhidrofóbica fazendo um ângulo de contato com a superfície, $\theta > 150^\circ$ . (b) Gota de água sobre a superfície superhidrofóbica fabricada com aplicação de OTS (octadeciltrichlorosilane - $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ ) com a presença de monocamadas de silício. Nessa superfície, o ângulo de contato entre a gota e o sólido é superior a $150^\circ$ . Quando depositada sobre uma superfície superhidrofóbica, a área de contato entre a gota e o substrato é mínima.....	21
Figura 2.9 — (a) A figura mostra a variação do volume da gota com o auxílio de uma seringa. O volume é aumentado ou diminuído até o momento anterior ao movimento da linha de contato. Para o aumento do volume temos o ângulo de avanço, e (b) temos o ângulo de recuo quando é diminuído o volume. A diferença entre esses ângulos é a histerese do ângulo de contato .....	22
Figura 2.10 — Gota sobre uma superfície inclinada. O ângulo de avanço, $\theta_A$ , é a parte frontal da gota e o ângulo de recuo, $\theta_R$ , a parte traseira. A diferença entre esses ângulos forma a histerese do ângulo de contato .....	23
Figura 2.11 — Ângulo de avanço e recuo de uma gota sobre uma superfície revestida por flúor-carbono. Os autores variaram a rugosidade dessa superfície, mantendo a sua composição química.....	24
Figura 2.12 — Folha de Lótus revestida por fibras, formada a partir da mistura de um polímero hidrofílico (polimetilmetacrilato ou PMMA) e o fluoro POSS (Silsesquioxano polidrico oligomérico): água ( $\gamma = 72, 1 mN/m$ ), iodeto de metileno ( $\gamma = 50, 1 mN/m$ ), metanol ( $\gamma = 22, 7 mN/m$ ) e octano ( $\gamma = 21, 7 mN/m$ ) .....	25
5	
Figura 2.13 — Formato que a superfície omnifóbica, proposta por Tuteja, deve apresentar para repelir líquidos de diferentes tensões superficiais. Superfície com microestruturas de silício.....	25

Figura 2.14 — (a) O estado Wenzel, homogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada em pilares, (b) detalhe mostrando que a gota ocupa o espaço entre esses pilares .....	26
Figura 2.15 — Uma gota no estado Wenzel tendo um deslocamento $dx$ da linha de contato com uma superfície de pilares .....	27
Figura 2.16 — (a) O estado Cassie-Baxter, heterogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada em pilares. (b) Detalhe exibindo o ar confinado entre os pilares e sob o líquido .....	28
Figura 2.17 — Diagrama mostra a barreira de energia que separa o estado Cassie-Baxter do estado Wenzel. Entre eles existe um estado instável. Superando essa barreira, temos a transição de estados .....	29
Figura 2.18 — — Gota de água sobre uma superfície de micropilares. As imagens 1-6 mostram o processo de transição (4-5) do estado Cassie (1-3) para o estado Wenzel (6). Essa transição ocorre devido à evaporação da água. Cada imagem mostra o respectivo raio da gota naquele instante .....	30
Figura 2.19 — Diagrama mostra o esquema do processo de transição do estado CB para o estado Wenzel de uma gota sobre uma superfície estruturada em pilares. Esse processo ocorre devido a uma força externa aplicada sobre a gota. ....	30
Figura 2.20 — Diagrama mostrando a influência da altura do pilar sobre a transição de estados. (a) Para uma superfície com pilares mais altos, a gota não encosta no fundo do substrato; assim, dificilmente ocorrerá a transição. (b) Para pilares com uma altura menor é mais fácil de ocorrer a transição do estado Cassie para o estado Wenzel. ....	31
Figura 2.21 — Ângulo de contato em função dos parâmetros topológicos da superfície. Existe um valor crítico da distância entre os pilares em que, mesmo aumentando o seu valor, o CA diminui. Isso ocorre devido à transição de estados CB-Wenzel. ....	32
Figura 2.22 — Histerese do ângulo de contato e ângulo de inclinação em função da distância entre os pilares. O valor que intercepta o eixo da histerese corresponde a uma superfície plana. A altura dos pilares tem valor de $h=10\mu\text{m}$ e o diâmetro da gota com $50\mu\text{m}$ . À medida que a distância entre os pilares aumenta, a histerese e o ângulo de inclinação diminuem até um valor crítico, que corresponde à faixa de transição de estados CB–Wenzel. ....	33
Figura 3.1 — Figura representa uma configuração típica do CPM em 2D. Uma rede quadrada com os três meios representados. Os números indicam os valores dos rótulos, $\sigma=1, 2$ e $3$ , e as cores os diferentes meios. Os sítios que pertencem ao mesmo meio possuem o mesmo valor de rótulo .....	34
Figura 3.2 — (a) Representação do sistema com os três meios: sólido (verde, $\sigma = 2$ ), líquido (azul, $\sigma = 1$ ) e gás (vermelho, $\sigma = 0$ ). (b) Primeiro passo, o sorteio aleatório de um sítio da rede (em amarelo). (c) Segundo, terceiro e quarto passo, um dos 8 vizinhos do sítio é sorteado (em roxo) e calcula-se a diferença da energia do sistema. (d) Quinto passo, se $\Delta H \leq 0$ , substitui-se o rótulo do sítio teste pelo do probatório. .	36
Figura 3.3 — Imagem de uma superfície rugosa estruturada em pilares proposta por Patankar. ....	3
7 Figura 3.4 — Desenhos das superfícies utilizadas no estudo. Superfícies: (a) estruturada em pilares, (b) em formato de "T" e (c) em formato de "cogumelo". Parâmetros topológicos das superfícies: $tt$ representa a distância entre os pilares, $H$ a altura, $W$ a espessura do pilar e $d$ a reentrância sobre os pilares .....	39
Figura 3.5 — Método para medir o ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície. O valor do ângulo formado é dado pelo próprio software, como mostra o círculo em vermelho .....	39

Figura 4.1 – Parâmetros utilizados nas simulações: $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ u.e/u.c., $\gamma_{SL} = 130$ u.e/u.c., $\lambda = 1$ e $4$ u.e/a.c. (vermelho e preto), $T = 150$ u.e. e $g = 0.05$ u.a. Regiões denotadas por 1 e 2 marcam as regiões próxima e distante da transição, respectivamente .....	40
Figura 4.2 – Gráfico ângulo de contato x histerese, pontos acima de $148^\circ$ correspondem a resultados na zona próxima a transição, pontos abaixo de $144^\circ$ correspondem a resultados na zona distante à transição. Triângulos e quadrados com $\lambda = 4$ u.e/u.a. e círculos e losangos com $\lambda = 1$ u.e/u.a. $T = 100$ (preto), $T = 150$ (vermelho) e $T = 200$ (verde). .....	41
Figura 4.3 – (a) Relação entre $\Delta\theta$ com o parâmetro da superfície "b/a", previsão teórica, (b) dados experimentais .....	42
Figura 4.4 – (a) Porção da área de ocupação da gota entre os pilares para os parâmetros $T = 200$ u.e. e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ u.e/u.c., $\gamma_{SL} = 130$ u.e/u.c. (a) $\lambda = 6$ u.e/u.a. e (b) $\lambda = 0.6$ u.e/u.a. ....	4
3	
Figura 4.5 – Gráfico da fração da área de ocupação da gota entre os pilares da superfície em função de $\lambda$ . $T = 200$ u.e. (símbolos em azul), $T = 100$ u.e (símbolos em vermelho), $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ u.e/u.c., $\gamma_{SL} = 130$ u.e/u.c. ....	44
Figura 4.6 – Imagem da gota sobre uma superfície estruturada em pilares .....	45
Figura 4.7 – Histerese do ângulo de contato x fração de contato sólido $f_s$ . Quadrados representam a região próxima a transição CB – W (região 1 da figura 4.1). Triângulos representam a região distante da transição CB – W (região 2 da figura 4.1). $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ u.e/u.c., $\gamma_{SL} = 130$ u.e/u.c., $\lambda = 4$ u.e/u.a., $T = 100$ u.e. (preto), $T = 150$ u.e. (vermelho) e $T = 200$ u.e. (verde). ....	4
5	
Figura 4.8 – Histerese do ângulo de contato em função da fração de contato. Cada cor agrupa os mesmos substratos. Logo, pilares com mesma espessura apresentam a mesma cor, gotas com o mesmo diâmetro apresentam os mesmos símbolos .....	46
Figura 4.9 – Resultado experimental realizado por S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh e K. Tsujii, os resultados são obtidos para uma situação hidrofóbica ( $\cos\theta < 0^\circ$ ) e hidrofílica ( $\cos\theta > 0^\circ$ ). ....	47
Figura 4.10 – Cosseno do ângulo de contato da superfície estruturada em função do ângulo de contato da superfície plana para diferentes valores de tensão interfacial e $\lambda$ . Pontos em vermelho, verde e azul, $\lambda = 1, 2$ e $3$ u.e/u.a., respectivamente. Pontos da esquerda para direita, CB: $\gamma_{SL} = 160, 150, 145, 130, 120, 115$ u.e/u.c. Pontos da esquerda para direita, Wenzel: $\gamma_{SL} = 110, 107, 105, 100, 90$ e $15$ u.e/u.c. ....	48
Figura 4.11 – Vários modos de molhabilidade considerado por Shahraz (a-d). Esquema da gota no estado Wenzel (a), no modo misto, entre CB e Wenzel (b), no estado CB e, por fim, no estado CB epitaxial, sob nenhuma cavidade. Em (e) gota sob uma cavidade no estado CB, G e H são a distância e a altura cavidade, respectivamente, R é o raio de curvatura da gota, $\theta$ é o ângulo de equilíbrio $z_0$ é a elevação do centro de massa da gota em relação ao substrato .....	50
Figura 4.12 – Diagrama de transição para uma superfície hidrofóbica com $\theta_Y = 126^\circ$ e $\overline{W} = 0.16$ . As simulações são representadas por símbolos (círculos, quadrados e losangos). Os limites de fase entre os modos de molhagem mais estáveis preditas pelo modelo teórico macroscópico são mostrados pelas linhas tracejadas, e nas regiões I e II correspondem às previsões do modelo para modos Wenzel e Cassie, respectivamente .....	51
Figura 4.13 – Diagrama de transição para uma superfície hidrofóbica com $\theta_Y = 126^\circ$ e $\overline{W} = 0.16$ . As nossas simulações são representadas por pontos em vermelho, azul claro, verde e amarelo, para os valores de $T = 160, 120, 100$ e $60$ u.e., respectivamente.	

Alguns pontos apresentam barras de erros, pois nessa região existe uma incerteza para determinar a transição. Linha tracejada mostra os dados retirados de Shahraz (2013). As regiões coloridas indicam os regimes de molhabilidade, Wenzel(rosa) e Cassie (cinza), respectivamente. Região em branco mostra a zona de transição para ambos os estudos.....53

- Figura 4.14 — Representação do comportamento da gota sobre as superfícies: (a) de pilares e com (b) reentrâncias na forma de "cogumelo". .....54
- Figura 4.15 — Gotas sobre as superfícies estruturada em pilares (1 e 4), em forma de "T" (2 e 5) e em forma de "cogumelo" (3 e 6). Para os valores de  $H=0,32$ ,  $tt=0,28$ ,  $\lambda=4$ ,  $T=120$  u.e. (1,2 e 3) e  $T=60$  u.e. (4,5 e 6). .....55
- Figura 4.16 — Diagrama de transição para superfícies: (a) estruturada em pilares (pontos em azul claro), com reentrâncias de T (quadrados em marrom) e cogumelo (losangos em rosa) para  $T=120$  u.e. (b) Estruturada em pilares (pontos em amarelo), com reentrâncias de T (quadrados em marrom) e cogumelo (losangos em rosa) para  $T=60$  u.e. Linha tracejada mostra os dados retirados de Shahraz (2013). A região em cinza indica o estado de molhabilidade Wenzel e a região em rosa o estado Cassie-Baxter. A região em branco mostra a zona de transição .....56
- Figura 4.17 — Ângulo de contato em função da altura do pilar para as superfícies: estruturada em pilares (pontos em azul), em formatos de "T" (pontos em marrom) e de "cogumelo"(pontos em rosa) para  $T=120$  u.e.....57

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1 – Dados médios de 20 simulações para cada valor de  $\lambda$  e seus respectivos valores da área de ocupação entre os pilares e da histerese. .. 43
- Tabela 4.2 – Valores fixados para os parâmetros das superfícies estudadas ..... 54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>CA</i>	Ângulo de contato aparente
<i>CB</i>	Cassie-Baxter
<i>CPM</i>	Modelo de Potts Celular
<i>MD</i>	Dinâmica Molecular
$\lambda$	Multiplicador de Lagrange
<i>T</i>	Parâmetro de flutuação
$\gamma$	Tensão interfacial
<i>u.e/u.c</i>	Unidade de energia/unidade de comprimento
<i>u.e/u.a</i>	Unidade de energia/unidade de área
<i>u.ac</i>	Unidade de aceleração
<i>H</i>	Altura do pilar
<i>b</i>	Distância entre os pilares
<i>G</i>	Distância entre os pilares - usado por Shahraz
<i>W</i>	Espessura do pilar

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>40</b>
4.1	PARTE I .....	40
4.2	PARTE II .....	48
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A molhabilidade em superfícies pode ser caracterizada pelo ângulo de contato (CA) formado entre o sólido e o líquido. Superfícies que apresentam um caráter hidrofóbico possuem uma pequena área de contato com o líquido. Gotas de água sobre essas superfícies têm valores de CA variando de  $90^{\circ}$ - $150^{\circ}$ . Contudo, superfícies que são revestidas com materiais tipicamente hidrofóbicos, como por exemplo, o polidimetilsiloxano (PDMS) e o politetrafluoretileno (PTFE), conhecido como Teflon, poderão ter a sua molhabilidade ainda mais reduzida. Para que isso ocorra, são realizadas modificações na estrutura da superfície hidrofóbica. Por exemplo, como o acréscimo de micro/nano estruturas (KIM et al., 2013) haverá uma forte repulsão entre os meios sólido e líquido, configurando um caráter superhidrofóbico. Superfícies superhidrofóbicas apresentam o mínimo de contato entre o sólido e o líquido. Na literatura encontramos como as principais características dessas superfícies: (I) CA maiores ou da ordem de  $150^{\circ}$  (SAS et al., 2012), (II) histerese do CA inferiores a  $10^{\circ}$  (JEEVAHAN et al., ) e (III) quando a superfície é inclinada, a gota desliza facilmente (ZHANG; LV, 2015; LOPES et al., 2013).

Neste trabalho será apresentado nosso estudo sobre a molhabilidade de superfícies, baseado no modelo de Potts Celular (CPM) em duas dimensões (2D). Em nossos trabalhos anteriores, mostramos que nosso modelo concorda com trabalhos experimentais. Simulamos o comportamento de gotas que, em contato com uma superfície hidrofóbica e estruturada em pilares, apresentam caráter superhidrofóbico. Concluimos que os parâmetros do nosso modelo e os parâmetros da superfície, distância e altura dos pilares, são fatores que contribuíram para intensificar a superhidrofobicidade. E por fim, determinamos os parâmetros que facilitam a transição dos estados de molhabilidade, com a gravidade nula e não nula (OLIVEIRA et al., 2011; LOPES et al., 2013).

Sabemos que algumas modificações na superfície de pilares ou em determinados parâmetros que estão fortemente relacionados com a forma da molhagem, podem fazer a gota transitar entre o estado de molhabilidade Cassie-Baxter (CB) e Wenzel. Nosso estudo está focado em determinar um diagrama de transição de fases, e averiguar o comportamento de regiões próximas e distantes dessa transição. Veremos, ainda, como determinados parâmetros podem interferir nessa transição. Compararemos nosso modelo com modelos termodinâmicos distintos e, por fim, apresentamos diferentes formas da superfícies para o modelo em estudo.

A tese está dividida nos seguintes capítulos: (2) revisão bibliográfica, onde trazemos os principais conceitos sobre o estudo apresentado na literatura; (3) metodologia, onde será apresentado nosso modelo e métodos; (4) resultados, que estão divididos em duas partes; (4.1) a primeira mostra a relação dos parâmetros do modelo com a superhidrofobicidade e a transição entre estados e (4.2) na segunda parte trazendo uma comparação dos modelos termodinâmicos e a dinâmica molecular em 2D; comparação com o estudo proposto por Shahraz (2012, 2013), uma análise sobre as modificações na superfície estruturada em pilares e, por fim, (5) a conclusão do estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Introdução ao conceito de molhabilidade

A molhabilidade de um líquido sobre uma superfície é um tópico que tem apresentado grande interesse, devido ao alto grau de aplicação. Microfluidos para biotecnologia, lubrificação têxtil e autolimpeza são alguns dos exemplos de aplicações para esse campo. *Nelumbo nucifera* (lótus), figura 2.1-A e *Colocasia esculenta* (folhas de taro), figura 2.1-B têm superfícies hidrofóbicas naturais. Eles têm sido estudados por pesquisadores para revelar seus mecanismos de repelência à água (SHIRTCLIFFE et al., 2010; NEINHUIS; BARTHLOTT, 1997; WAGNER et al., 2003). O início desse estudo foi estabelecido pelo biólogo alemão Wilhelm Barthlott, devido ao fato da planta manter-se sempre limpa, mesmo nascendo em meio à lama, o que despertou a sua curiosidade. Em seus estudos, Barthlott (1997) investigou a topologia da superfície dessa folha e constatou que ela é formada por microestruturas, como se fossem pequenos pilares. Tais superfícies são geralmente revestidas por vários agregados de micro/nano saliências, figura 2.1 A-B.

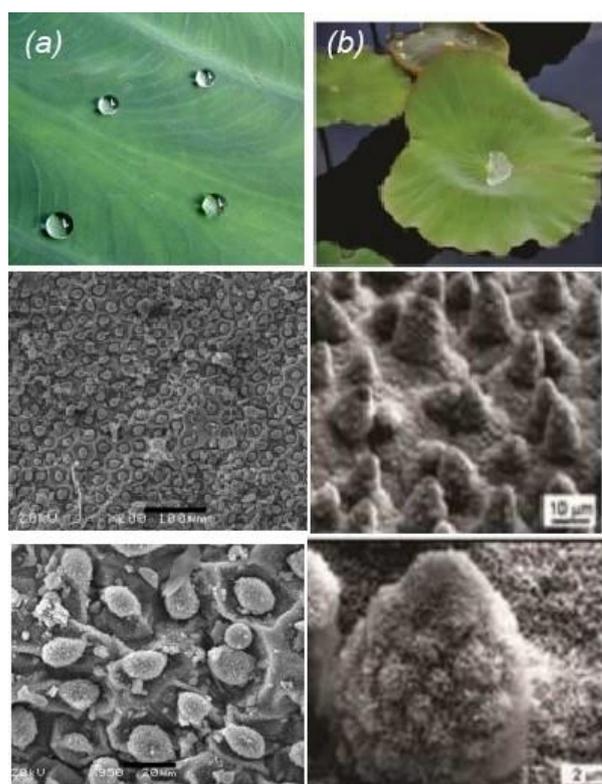


Figura 2.1 — Comportamento da gota de água sobre as folhas de taro (a) e da folha de Lótus (b). Devido às propriedades da superfície da folha, a gota possui uma pequena área de contato com ela. Visão microscópica mostra a estrutura dessas folhas.

Fonte: Adaptado de (ABDULHUSSEIN et al., 2016).

Materiais como ceras de hidrocarboneto amplificam a hidrofobicidade, podendo torná-la superhidrofóbica. Algumas pesquisas têm seguido o caminho de superhi-

drofobicidade pelo controle da energia de superfície e rugosidade (SHIBUICHI et al., 1996; MIWA et al., 2000; KIJLSTRA; REIHS; KLAMT, 2002).

O comportamento do líquido sobre uma superfície depende não somente de suas propriedades, como também das propriedades do sólido, tais como, (1) a tensão interfacial determinada pela natureza química e (2) pela rugosidade da superfície.

### O ângulo de contato aparente e a equação de Young

Na molhabilidade existem três tensões interfaciais envolvidas: sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), gás-sólido ( $\gamma_{SG}$ ) e líquido-gás ( $\gamma_{LG}$ ), cada uma associada a um valor de tensão interfacial por unidade de área.

Considerando uma superfície homogênea ou heterogênea, temos duas formas de molhagem; o parâmetro  $\Psi$  (espalhamento) é o que distingue essas superfícies, figura 2.2. Esse parâmetro mede a diferença entre a energia de superfície do substrato quando seco e molhado. Os valores das tensões superficiais estão relacionados, quando mudamos um valor altera-se a forma final do líquido.

$$\Psi = \gamma_{Stt} - (\gamma_{SL} - \gamma_{Ltt}). \quad (2.1)$$

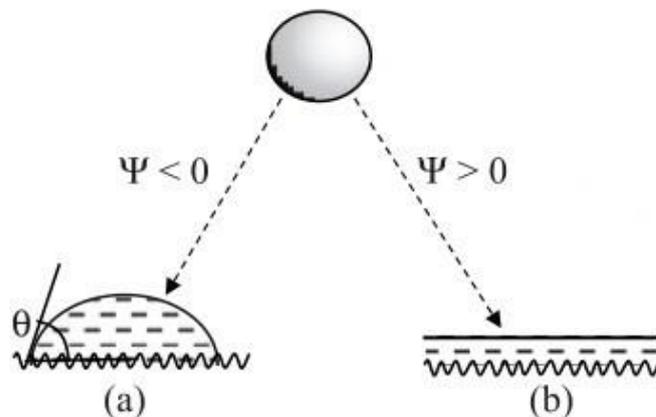


Figura 2.2 — Os dois modos de molhagem, (a) molhagem parcial  $\Psi < 0$ , onde a gota forma um ângulo de equilíbrio com a superfície lisa e (b) molhagem total,  $\Psi > 0$ , onde a gota se espalha completamente na superfície.

Fonte: Adaptado de (BORMASHENKO, E., 2016).

Se  $\Psi < 0$ , a gotícula não se espalha; no estado de equilíbrio com uma forma esférica faz um ângulo de contato (CA) com a superfície, chamado de molhagem parcial, ( $\theta > 0$ ), 2.2-(a). Mas, se  $\Psi > 0$ , o líquido se espalha completamente, a fim de diminuir sua energia, sendo assim chamado de molhagem total, ( $\theta = 0$ ), 2.2-(b).

Quando o líquido está sobre uma superfície sólida e na presença de gás, forma-se um ângulo de equilíbrio, o qual, recebe o nome de ângulo de contato (CA), figura 2.3-a. O ângulo de contato formado entre a gota e a superfície é um parâmetro importante para a evolução da molhabilidade das superfícies. Ele é definido como o ângulo formado pela intersecção entre as direções das tensões superficiais sólido-líquido e

líquido-gás, onde temos a intersecção dessas retas no ponto único que une os três meios, figura 2.3-b.

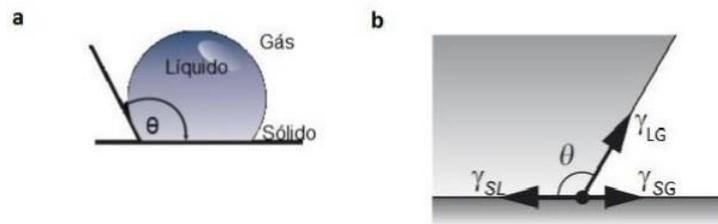


Figura 2.3 — — Definição do ângulo de contato aparente para uma gota sobre uma superfície lisa. As retas tangentes às interfaces líquido-gás e sólido-líquido formam o ângulo de contato aparente (a). O ponto único onde ocorre a intersecção das retas tangentes relacionadas com as interfaces e que une esses três meios é mostrado em (b).

Fonte: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo>

O CA pode ser obtido através da equação de Young, com referência para o balanceamento entre as tensões superficiais (sólido e o líquido, entre o sólido e o gás e entre o líquido e o gás) sobre o ponto de contato entre os três meios. Consideramos uma gota em repouso sobre uma superfície plana, como mostra a figura 2.4.

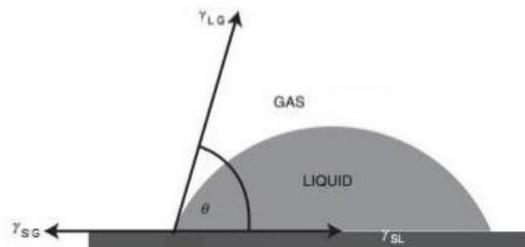


Figura 2.4— Equilíbrio vetorial da gota em repouso sobre uma superfície plana é dado pelo equilíbrio de três forças, ou seja, as tensões interfaciais, entre sólido e líquido  $\gamma_{SL}$ , entre sólido e gás  $\gamma_{SG}$  e entre líquido e gás  $\gamma_{LG}$ , resultam na equação de Young.

Fonte: <https://es.wikipedia.org/wiki/angle>

As forças que estão atuando no sistema são mostradas na figura 2.5, em duas dimensões,

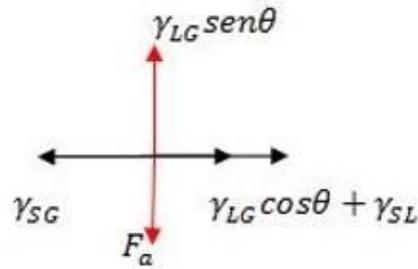


Figura 2.5 – Diagrama de forças que atuam no sistema constituído por uma gota, rodeada de gás em contato com uma superfície sólida.

No estado de equilíbrio, as componentes da força vertical são dadas por:

$$\gamma_{LG} \sin\theta - F_a = 0 \quad (2.2)$$

onde  $F_a$  é a força de adesão entre o sólido e o líquido, definida como a propriedade da matéria pela qual duas superfícies de substâncias iguais ou diferentes se unem quando entram em contato, mantendo-se juntas por forças intermoleculares.

Na horizontal temos que:

$$\gamma_{LG} \cos\theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0 \quad (2.3)$$

assim, temos:

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

A equação de Young estabelece a relação do ângulo de contato com as tensões superficiais. Essa equação é válida apenas para superfícies perfeitamente planas. Para um substrato com imperfeições na sua superfície, o ângulo de contato é determinado utilizando os modelos de Wenzel (1936) ou de Cassie-Baxter (1944) (CB).

### **Classificação da superfície em relação ao ângulo de contato (CA)**

O comportamento que um líquido irá apresentar quando depositado numa superfície é fortemente afetado pelo design dessa. Em razão disso, é possível classificar uma superfície pela forma como uma gota de água se acomoda nela: Superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas. Essas superfícies diferem pela forma que a gota de água irá assumir e pelo ângulo de contato formado entre a gota e a superfície. Em virtude do avanço nos estudos, existem superfícies que podem repelir água e óleos, chamadas de superfícies omnifóbicas.

#### *Superfície Superhidrofílica/Hidrofílica*

Nessa superfície, o líquido tem a tendência de se espalhar facilmente, tendo, assim, uma alta molhabilidade. Como resultado, o valor do ângulo de contato encontra-

se no intervalo de  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ . Essas superfícies têm como características as grandes forças de interação entre as interfaces líquido-sólido (forças de adesão). Elas são normalmente sólidos do tipo duro, com ligações covalentes, metálicas ou iônicas, segundo P. de Gennes (1985). A figura 2.6 mostra uma gota sobre uma superfície hidrofílica, onde em 2.6-a temos uma representação do ângulo de contato formado entre a gota e a superfície. Já em 2.6-b temos uma gota de água sobre uma superfície de vidro, a qual possui propriedades que facilitam a adesão da água.



Figura 2.6 - (a) e (b)- Líquido em contato com uma superfície hidrofílica, formando um ângulo de contato inferior à  $90^\circ$ . (b) Gota de água sobre uma superfície de vidro.

Fonte: <http://web.mit.edu/nnf/education/wettability/wetting.htm>.

### *Superfície Hidrofóbica*

Temos o comportamento hidrofóbico quando o ângulo de contato formado entre a gota de água e essa superfície são superiores à  $90^\circ$ , como mostra a figura 2.7-a. Quanto maior o ângulo, menor será o contato entre a superfície e o líquido. Já em 2.7-b, temos gotas de água sobre uma superfície de madeira quimicamente modificada. Segundo os criadores desse material, foi adicionado sobre a superfície da madeira um spray hidrofóbico que possui uma combinação de nanopartículas com polímeros hidrofóbicos, tais como polipropileno, polietileno e ceras.

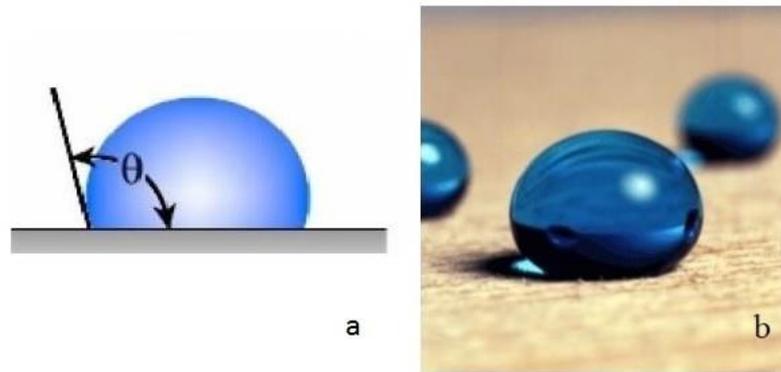


Figura 2.7 – (a) Gota sobre uma superfície hidrofóbica fazendo um ângulo de contato com a superfície,  $90^\circ < \theta$ . (b) Gota de água sobre uma superfície de madeira que, devido à presença do spray Lótus, modifica-se quimicamente, tendo, assim, as propriedades de uma superfície hidrofóbica. Spray hidrofóbico criado pela BASF.

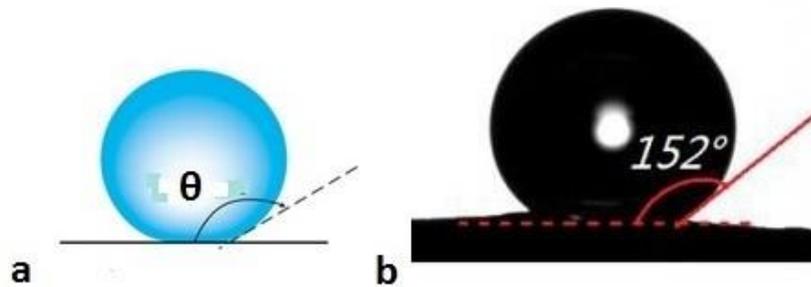
Fonte: <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/163920611102>.

### *Superfície Superhidrofóbica*

O efeito Lótus também pode ser encontrado em outras plantas, como *Tropaeolum*, por exemplo, e nas patas de alguns insetos (*Gerris lacustri*). As patas desses insetos possuem uma pequena almofada, formada por pelos hidrofóbicos, que formam uma minúscula bolsa de ar sobre a superfície da água.

O caráter autolimpante que existe nessas superfícies se deve ao fato de que as partículas de sujeira ficam depositadas nas extremidades das microestruturas, assim como as gotas de água. Quando a água passa pela folha, ela leva a sujeira, pois a força de interação entre a sujeira e a água é maior do que a força de interação entre a sujeira e a superfície da folha, fazendo com que a folha se mantenha sempre limpa. Como consequência, podemos notar que as imperfeições (rugosidades) dessas superfícies acabam influenciando no ângulo de contato. Sendo assim, se a rugosidade da superfície for aumentada, o ângulo de contato também será aumentado. A literatura mostra que líquidos com altos valores de tensões superficiais apresentam alto valor no ângulo de contato, em torno de  $120^\circ$  (ACATAY et al., 2005). Nessas superfícies, o líquido apresenta uma forma quase esférica, com a finalidade de minimizar a energia interfacial, o que resulta em uma menor adesão à superfície. Por essa razão, estando a superfície inclinada, a gota rolará facilmente (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997).

Um material é definido como superhidrofóbico quando a sua superfície é extremamente difícil de ser molhada, ou seja, apresenta uma molhabilidade quase nula. Com isso, o valor do ângulo de contato é igual ou superior à  $150^\circ$  (PATANKAR, 2003; LAFUMA; QUÉRÉ, 2003; WANG et al., 2012; KOISHI et al., 2009), como mostra a figura 2.8. Devido à alta repelência, as gotas de água assumem a forma quase esférica, com grande redução na área de contato entre a superfície sólida e o líquido.



**Figura 2.8** - (a) Gota sobre uma superfície superhidrofóbica fazendo um ângulo de contato com a superfície,  $\theta > 150^\circ$ . (b) Gota de água sobre a superfície superhidrofóbica fabricada com aplicação de OTS (octadeciltrichlorosilane -  $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ ) com a presença de monocamadas de silício. Nessa superfície, o ângulo de contato entre a gota e o sólido é superior a  $150^\circ$ . Quando depositada sobre uma superfície superhidrofóbica, a área de contato entre a gota e o substrato é mínima.

Fonte: Adaptado de <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/163920611102>.

Outro fator que caracteriza o comportamento superhidrofóbico é o baixo valor da histerese do ângulo de contato (SHIBUICHI et al., 1996).

O ângulo de contato varia entre dois valores extremos, o ângulo de avanço e o ângulo de recuo, cuja diferença chamamos de histerese do ângulo de contato ( $\Delta\theta$ ). Esse fenômeno foi estudado inicialmente por A. Pockels (1891), Ablett (1923), Frenkel (1948), Bartell (1953), Johnson e Dettre (1964). A variação do ângulo de contato pode ser obtida de duas maneiras: (I) Variando o volume da gota (WANG; WEI; SU, 2011; KOISHI et al., 2009) e (II) depositando a gota sobre uma superfície inclinada (OLIVEIRA et al., 2011; MCHALE; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2004). As figuras 2.9 e 2.10 mostram como é realizada a medida da histerese nos casos (I) e (II), respectivamente.

No caso (I), figura 2.9, a histerese é medida através da variação do volume do líquido. O volume da gota é aumentado até o momento de movimento da linha de contato do líquido com a superfície. Assim, medimos o ângulo do momento anterior a esse movimento, que resulta no ângulo de avanço,  $\theta_A$ . O qual corresponde a medida para o volume aumentado da gota (2.9-a). Após, o volume é diminuído até o momento de movimento da linha de contato entre o líquido e o sólido. Medimos o momento anterior ao movimento da linha, determinando assim, o ângulo de recuo,  $\theta_R$ . Que corresponde a medida para o volume diminuído da gota (2.9-b).

Já no caso (II), figura 2.10, a gota é depositada sobre uma superfície com inclinação  $\alpha$ ; a parte frontal da gota determina o ângulo de avanço e a parte traseira determina o ângulo de recuo.

A histerese do ângulo,  $\Delta\theta$ , de contato é definida como:

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R. \quad (2.5)$$

Encontramos na literatura que  $\Delta\theta$  deve ser inferior a  $10^\circ$ , para que possamos validar o comportamento superhidrofóbico da superfície (GENNES, 1985; FORSBERG et al., 2009; PATANKAR, N.A., 2004).

Em 1964, Johnson e Dettre mediram o ângulo de avanço e de recuo de uma gota sobre uma superfície heterogênea. Em seu trabalho somente a rugosidade é va-

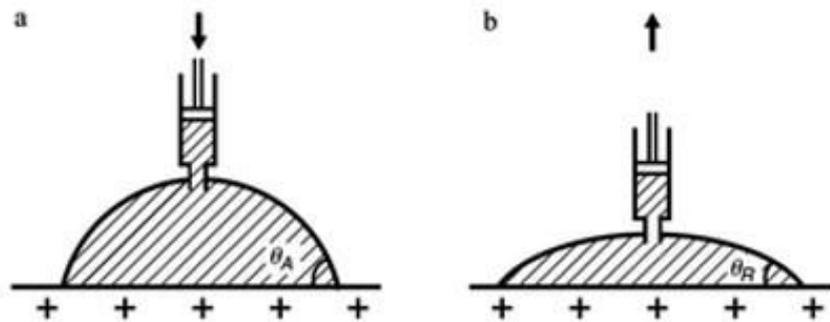


Figura 2.9 - (a) A figura mostra a variação do volume da gota com o auxílio de uma seringa. O volume é aumentado ou diminuído até o momento anterior ao movimento da linha de contato. Para o aumento do volume temos o ângulo de avanço, e (b) temos o ângulo de recuo quando é diminuído o volume. A diferença entre esses ângulos é a histerese do ângulo de contato.

Fonte: (GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2013).

riada, a composição química do substrato se mantém constante. A figura 2.11 mostra o resultado encontrado pelos autores.

Com base nos resultados apresentados, Johnson e Dettre observaram que à medida que a rugosidade era aumentada, o ângulo de avanço aumentava e o de recuo diminuía. Logo, a histerese do CA também aumentava. Porém, para um determinado valor de rugosidade, os ângulos de avanço e de recuo aumentavam e se aproximavam. Como consequência, a histerese do CA diminuía. Essa mudança abrupta nos valores da histerese do CA foi entendida como uma transição do estado de molhabilidade. Logo, os autores concluíram que existem dois modos de molhabilidade:

- (i) Para valores pequenos de rugosidade, a histerese é grande.
- (ii) Para um valor alto de rugosidade, a histerese é pequena.

A partir dos resultados encontrados por Johnson e Dettre e pelo que temos na literatura (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003; PATANKAR, N.A., 2010), é possível concluir que o estado Cassie (semelhante a configuração da folha de Lótus) possui a menor histerese e o maior CA se comparado com o estado Wenzel (a gota espalha-se na superfície). O ar aprisionado sob a gota funciona como uma "almofada"; como consequência disso, nesse estado de molhabilidade a variação do ângulo de contato será menor. Já no estado Wenzel ocorre o inverso. Devido à forte fixação da linha de contato com o fundo do substrato, esse estado de molhabilidade possui uma grande variação no ângulo de contato (FORSBERG et al., 2009).

Segundo Patankar (2004), os componentes necessários para caracterizar uma superfície como superhidrofóbica são: (I) Alto valor do CA entre a gota e a superfície rugosa e (II) a capacidade da gota para rolar com facilidade sobre uma superfície rugosa, o que implica uma baixa histerese ( $\Delta\theta < 10^\circ$ ).

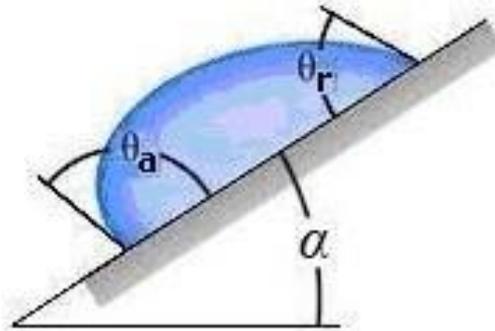


Figura 2.10 - Gota sobre uma superfície inclinada. O ângulo de avanço,  $\theta_a$ , é a parte frontal da gota e o ângulo de recuo,  $\theta_r$ , a parte traseira. A diferença entre esses ângulos forma a histerese do ângulo de contato.

Fonte: <http://cronicasdaciencia.blogspot.com.br/2011/02/superhidrofobicidade.html>.

### *Superfície Omnifóbica*

Uma gota depositada sobre uma superfície superhidrofóbica apresenta um alto valor no ângulo de contato (superior a  $150^\circ$ ) e baixa histerese ( $\Delta\theta < 10^\circ$ ). Se a superfície for inclinada, a gota desliza com facilidade. Porém, essas afirmações são válidas somente para gotas de água ou para líquidos que possuem uma tensão interfacial muito próxima da água ( $72\text{mN/m}$ ). Pois, caso consideremos óleos e outros líquidos que possuem uma tensão interfacial menor que a água, quando depositados sobre uma superfície hidrofóbica, teremos como resultado que as moléculas desse líquido são mais atraídas pela superfície (forças adesivas) do que pelas moléculas do próprio líquido (forças coesivas). Isso acaba ocasionando uma maior molhabilidade na superfície. Com a finalidade de que não aconteça uma molhagem total na superfície, estudos recentes propõem a criação de superfícies omnifóbicas. Essa denominação foi dada pelo químico do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), Robert Cohen, e significa "repelir tudo". Essas superfícies possuem praticamente as mesmas características da superfície superhidrofóbica. Mas com o diferencial de repelirem líquidos com tensões superficiais distintas. Segundo Joly (2009), a construção de superfícies que repelem água e outros líquidos ao mesmo tempo é muito difícil, pois superfícies que repelem a água normalmente atraem o óleo, devido à grande diferença de tensão interfacial entre esses líquidos. A figura 2.12 mostra gotas de diferentes tensões superficiais sobre uma folha de Lótus revestida por uma fibra de polímero (PMMA) e o fluoro POSS (Silésquioxano poliédrico oligomérico). Na figura temos gotas de água, iodeto de metileno, metanol e octano. É possível notar que todas as gotas depositadas sobre essa superfície apresentam uma forma quase esférica, ou seja, estão em contato com a superfície omnifóbica em uma pequena área.

Segundo Tuteja (2009), nessas superfícies são necessárias estruturas com reentrâncias, pois somente assim será impedida a molhagem total de líquidos com baixa tensão interfacial. A figura 2.13 mostra um exemplo de como deve ser a estrutura dessa superfície, que possui uma topologia diferenciada, pois é preciso que as gotas mantenham uma forma esférica sobre ela.

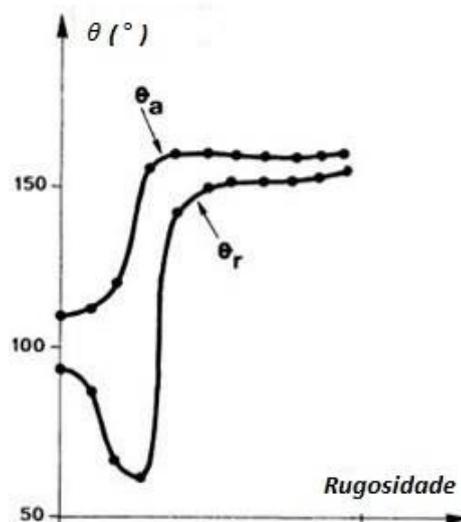


Figura 2.11 - Ângulo de avanço e recuo de uma gota sobre uma superfície revestida por flúor-carbono. Os autores variaram a rugosidade dessa superfície, mantendo a sua composição química.

Fonte: Adaptado de (JR; DETTRE, 1964).

## Modelos teóricos

Uma gota, quando depositada sobre uma superfície hidrofóbica estruturada em pilares, pode exibir dois estados de molhabilidade, Wenzel e Cassie-Baxter (CB). Esses dois estados são diferenciados, principalmente, pela forma que a gota assume quando em contato com a superfície. Para o estudo de superfícies heterogêneas, superfícies rugosas, a equação de Young torna-se inválida. Devido às imperfeições presentes nesse tipo de superfície, devemos trabalhar com os dois estados de molhabilidade a seguir.

### Modelo de Wenzel

Em consequência da limitação da equação de Young, que só tem validade para superfícies sólidas perfeitamente planas, Robert Wenzel (1936) foi o primeiro a introduzir o conceito de rugosidade para o estudo de molhabilidade de superfícies. Ele assume que uma gota repousa sobre uma superfície áspera, quimicamente homogênea e com uma rugosidade de escala pequena se comparada ao seu tamanho, como é mostrado na figura 2.14-a. Nesse modelo a gota está sobre uma superfície estruturada em pilares e adentra as cavidades da superfície, como mostra a figura 2.14-b. O ângulo de contato que a gota assume nessa superfície é denominado ângulo de Wenzel.

A rugosidade  $r$  da superfície é definida pela relação:

$$r = \frac{A_{\text{rugosa}}}{A_{\text{plana}}}, \quad (2.6)$$



Figura 2.12 - Folha de Lótus revestida por fibras, formada a partir da mistura de um polímero hidrofílico (polimetilmetacrilato ou PMMA) e o fluoro POSS (Silsesquioxano poliédrico oligomérico): água ( $\gamma = 72,1 \text{ mN/m}$ ), iodeto de metileno ( $\gamma = 50,1 \text{ mN/m}$ ), metanol ( $\gamma = 22,7 \text{ mN/m}$ ) e octano ( $\gamma = 21,7 \text{ mN/m}$ ).

Fonte: (TUTEJA et al., 2008).

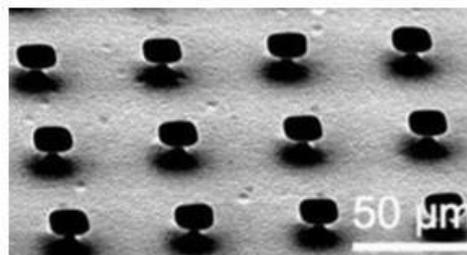


Figura 2.13 - Formato que a superfície omnifóbica, proposta por Tuteja, deve apresentar para repelir líquidos de diferentes tensões superficiais. Superfície com microestruturas de silício.

Fonte: (TUTEJA et al., 2008).

onde a  $A_{rugosa}$  representa a área da superfície que foi medida, enquanto que  $A_{plana}$  representa a área corresponde à superfície plana. Portanto, o fator  $r$  é um parâmetro adimensional que é sempre maior ou igual a 1. Wenzel propôs uma relação entre o ângulo de contato aparente,  $\theta_w$ , medido sobre uma superfície rugosa, e o ângulo de contato aparente de Young,  $\theta_Y$ , medido sobre uma superfície plana de mesmo material.

O  $\theta_w$  é determinado por meio do cálculo da variação da energia ( $dE$ ) durante um deslocamento  $dx$  da linha de contato do líquido com a superfície, figura 2.15,

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dx + \gamma_{LG}dx \cos \theta_w, \quad (2.7)$$

onde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  e  $\gamma_{LG}$  são as tensões superficiais das interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, respectivamente, e  $r$  é o fator rugosidade. A condição de equilíbrio impõe a minimização da energia ( $dE=0$ ), tendo assim a expressão,

$$\cos \theta_w = -r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) / \gamma_{LG}. \quad (2.8)$$

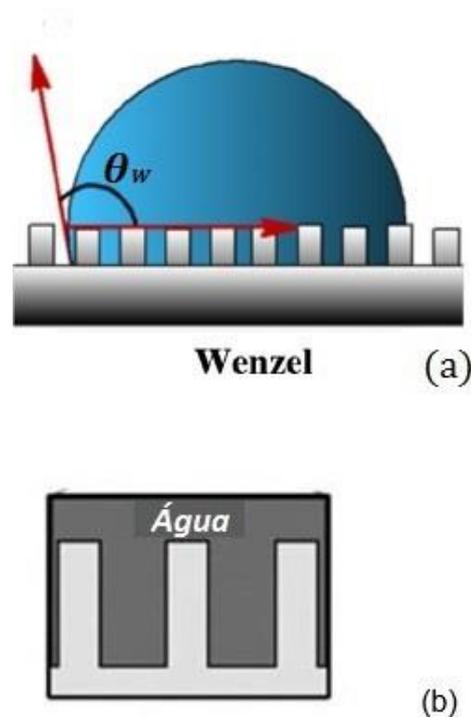


Figura 2.14 - (a) O estado Wenzel, homogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada em pilares, (b) detalhe mostrando que a gota ocupa o espaço entre esses pilares.

Assim, podemos introduzir a equação de Young na anterior, e obtemos

$$\cos \theta_w = r(\cos \theta_Y). \quad (2.9)$$

A rugosidade diminui a forma de molhabilidade, isto é, tanto uma superfície hidrofóbica quanto uma hidrofílica têm suas características acentuadas pela rugosidade. Como consequência, uma superfície rugosa hidrofóbica terá um aumento em seu ângulo de contato. Como produto da amplificação de  $r$ , há um acréscimo nas energias superficiais totais (KUBIAK et al., 2011).

#### *Modelo de Cassie-Baxter*

Vimos que uma gota, quando depositada sobre uma superfície estruturada em pilares, pode ocupar os espaços entre as cavidades e ali permanecer, como mostra o modelo de Wenzel. Contudo, poderá permanecer sobre as extremidades dos pilares, de modo que haja sob ela bolsões de ar, figura 2.16. Esse estado é conhecido como Cassie-Baxter (CB). Como consequência dessa configuração, podemos encontrar, na literatura, alguns autores se referindo a esse estado como o estado "faquir" (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003). A figura 2.16 reproduz uma gota no estado CB e mostra o ângulo de contato formado pela gota nesse estado, definido como o ângulo de Cassie-Baxter,  $\theta_{CB}$ .

Devido às bolsas de ar que estão confinadas entre os pilares, a equação pro-

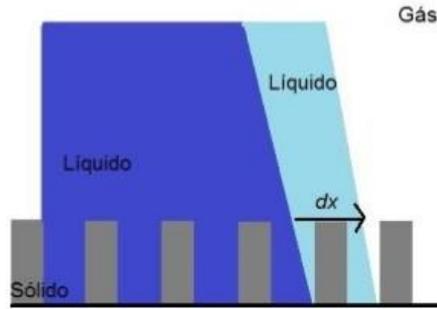


Figura 2.15 - Uma gota no estado Wenzel tendo um deslocamento  $dx$  da linha de contato com uma superfície de pilares.

posta por Wenzel torna-se inválida para descrever essa configuração de superfície. Assim, em 1944 Cassie e Baxter modificaram a equação definida por Wenzel, pois a configuração que esse modelo apresenta é como se a superfície plana fosse formada por dois materiais distintos. Ou seja, a gota está em contato tanto com o sólido quanto com o ar. Dessa forma, para determinar o valor do ângulo de contato, consideramos a fração de contato entre o sólido e o líquido,  $f_{SL}$ , e a fração de contato entre líquido e o gás,  $f_{LG}$ , abaixo da gota.

Partindo da equação de Young, determinamos o ângulo de contato aparente de CB,  $\theta_{CB}$ , que é expresso em termos do ângulo de contato  $\theta_S$  e  $\theta_L$ . Assim, consideramos um deslocamento infinitesimal de contato:

$$dE = f_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})sdx + f_{LG}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})Ldx + \gamma_{LG}dx \cos \theta_{CB}, \quad (2.10)$$

onde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  e  $\gamma_{LG}$ , são as tensões superficiais das interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, respectivamente.

Na condição de equilíbrio,  $dE=0$ ,

$$\cos \theta_{CB} = \left( \frac{f_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}{\gamma_{LG}} \right)_S + \left( \frac{f_{LG}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}{\gamma_{LG}} \right)_L \quad (2.11)$$

Utilizando a equação de Young, teremos a relação para uma superfície heterogênea,

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL} \cos \theta_Y + f_{LG} \cos \theta_Y, \quad (2.12)$$

Considerando que o ângulo de contato da água no ar é igual à  $180^\circ$  ( $\theta_{YL}=180^\circ$ ), temos,

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL} \cos \theta_Y - f_{LG}. \quad (2.13)$$

Portanto, se  $f_{SL}$  é a fração de contato sólido em contato com a gota e  $f_{LG}$  é a fração de contato líquido em contato com o ar, então,  $f_{LG} = 1 - f_{SL}$ . A relação de Cassie-Baxter fica definida como:

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL}(\cos \theta_Y + 1) - 1. \quad (2.14)$$

Em virtude da presença de ar sob a gota, as imperfeições da superfície são

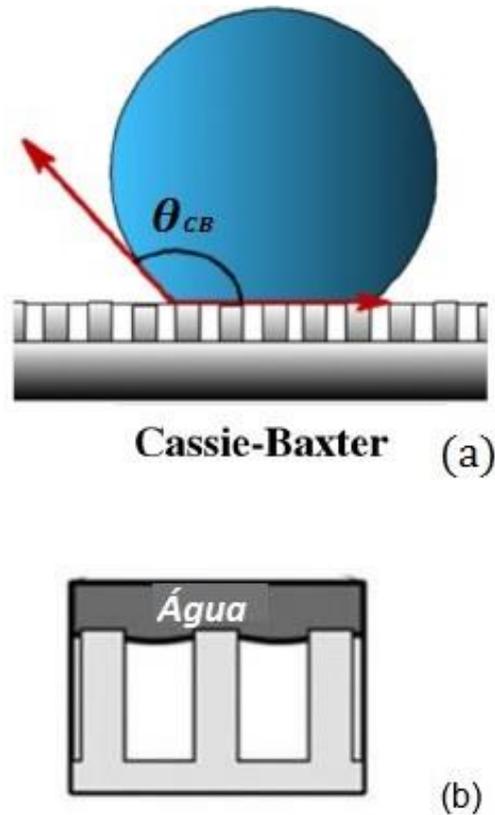


Figura 2.16 – (a) O estado Cassie-Baxter, heterogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada em pilares. (b) Detalhe exibindo o ar confinado entre os pilares e sob o líquido.

preenchidas por uma "almofada de ar". Devido a essa configuração, há um grande aumento no valor do ângulo de contato (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003; RAN et al., 2008), e, conseqüentemente, se reduzem as possíveis variações do ângulo de contato. Isso implica que a histerese do ângulo de contato seja pequena ( $\Delta\theta < 10^\circ$ ). Logo, quando se deseja trabalhar com superfícies superhidrofóbicas, o estado Cassie-Baxter é o mais favorável. Para a construção de uma superfície que apresente essa configuração, é necessário haver modificações na sua topologia. Contudo, algumas modificações na superfície podem interferir no comportamento do líquido, podendo assim a mesma transitar entre os dois estados de molhabilidade.

### Transição entre estados de molhagem

A literatura nos mostra que o modelo de Cassie é tipicamente empregado quando se torna necessário obter superfícies que possam repelir água. Sendo assim, para construir um substrato que tenha as características hidrofóbicas/superhidrofóbicas, o estado Cassie é o mais propício. O modelo termodinâmico mostra que os ângulos de CB e Wenzel são conectados respectivamente para dois mínimos de energia, sendo uma dessas duas configurações a mais favorável energeticamente (BARBIERI; WAG-

NER; HOFFMANN, 2007). Sabemos que a configuração da superfície, tamanho e espessura dos micro/nano pilares influenciam na estabilidade energética do estado de molhabilidade (TIAN-QING et al., 2015; FERNANDES; VAINSTEIN; BRITO, 2015; SHAHRAZ; BORHAN; FICHTHORN, 2012). Por exemplo, para um pilar muito pequeno, onde a gota facilmente consegue atingir a base, o estado termodinâmico estável será Wenzel. Estudos recentes mostraram que além da altura e distância dos pilares, o acréscimo de reentrâncias sobre esses pilares afetam fortemente a barreira de energia que separa os estados de molhabilidade (SAVOY; ESCOBEDO, 2012; LIU; KIM, 2014; CHEN; WEIBEL; GARIMELLA, 2015; PANTER; KUSUMAATMAJA, 2017). Alguns trabalhos mostram que nem sempre é assumida uma configuração com mínimo absoluto e, em particular, estados metaestáveis têm sido frequentemente observados (PATANKAR, 2003; LAFUMA; QUÉRÉ, 2003). Essa metaestabilidade foi comprovada com a ideia da barreira de energia, que separa o estado seco (CB) do estado molhado (Wenzel). Segundo Koishi (2009), Pirat (2008), Barbieri (2007), D'urso (2007), Chamakos (2013), Y. Kim (2010) e B. Wang (2012), existe pelo menos um estado intermediário instável entre os dois estados de molhabilidade. A gota permanece nos mínimos locais devido à barreira de energia, que dificulta atingir o estado de molhabilidade com mínimo global. Quando superada, ocorre o que chamamos de transição de estados.

A figura 2.17 apresenta um esquema da barreira de energia para a transição de estado. Para a gota passar de CB para o Wenzel, é necessário superar a barreira de energia que os separa.

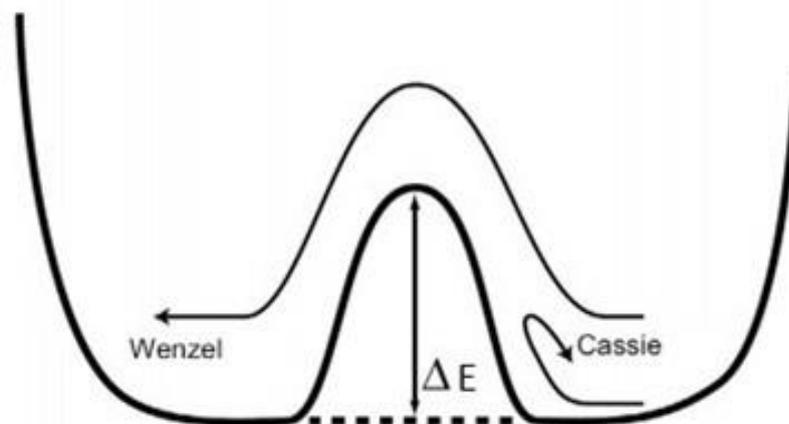


Figura 2.17 - Diagrama mostra a barreira de energia que separa o estado Cassie-Baxter do estado Wenzel. Entre eles existe um estado instável. Superando essa barreira, temos a transição de estados.

A figura 2.18 mostra o resultado da transição de estados realizado por Jung (2008), onde a gota de água está sobre uma superfície de silício, com micropilares revestidos de Trifluoreto de fósforo ( $PF_3$ ), no estado Cassie (1-3), até chegar ao estado Wenzel (6). Devido à evaporação do líquido, o volume da gota diminui, como é mostrado na figura. Assim, com a redução do volume, a gota facilmente entra nas cavidades dos micropilares, passando do estado CB para Wenzel.

Inicialmente, foi proposto por Onda (1996) que a transição ocorreria em uma superfície heterogênea se a gota fosse empurrada entre as cavidades. A transição de

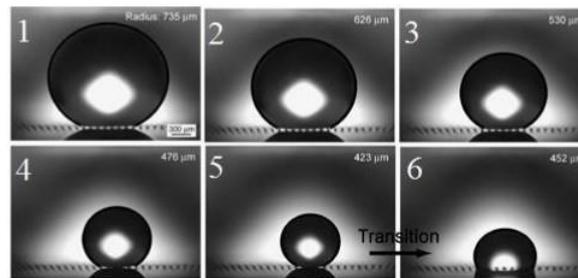


Figura 2.18 - - Gota de água sobre uma superfície de micropilares. As imagens 1-6 mostram o processo de transição (4-5) do estado Cassie (1-3) para o estado Wenzel (6). Essa transição ocorre devido à evaporação da água. Cada imagem mostra o respectivo raio da gota naquele instante.

Fonte: (JUNG; BHUSHAN, 2008).

CB-Wenzel pode ocorrer de diferentes maneiras. Por exemplo, variando os parâmetros topológicos da superfície ou as propriedades do líquido (KOISHI et al., 2009; LOPES et al., 2013; TUBERQUIA; SONG; JENNINGS, 2011; GUO et al., 2014), aplicando pressão ou força sobre a gota (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003), aplicando uma tensão elétrica ou fazendo a superfície vibrar (BORMASHENKO et al., 2007) e por evaporação do líquido (JUNG; BHUSHAN, 2008; FERNANDES; VAINSTEIN; BRITO, 2015).

A figura 2.19 mostra como funciona esse processo de transição entre os estados CB-Wenzel. Por exemplo, quando uma força externa é aplicada sobre a gota, fazendo-a adentrar entre os pilares. A gota é depositada sobre uma superfície estruturada em pilares, de modo que permaneça no estado Cassie (2.19-a). No primeiro passo, aplica-se uma força, uma parcela da área da gota ocupa o espaço onde existia o ar (2.19-b). No segundo passo, à medida que o tempo passa, a gota vai ocupando as cavidades entre os pilares (2.19-c) até ocupar todas, estando, assim, no estado Wenzel (2.19-d). Temos na literatura que a barreira de energia entre a transição de estados CB-Wenzel é dada como um produto dos fatores: altura (H), espessura do pilar e a área que a gota ocupa sobre o pilar. Dependendo das propriedades que a superfície apresenta, essa barreira de energia que separa os estados pode ser suficientemente grande para impedir que ocorra uma transição espontânea (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2008; LOPES et al., 2013; FERNANDES; VAINSTEIN; BRITO, 2015; LEE; LEE, 2016; CAI et al., 2016).

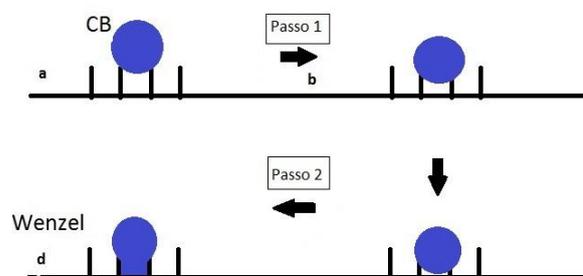


Figura 2.19 - Diagrama mostra o esquema do processo de transição do estado CB para o estado Wenzel de uma gota sobre uma superfície estruturada em pilares. Esse processo ocorre devido a uma força externa aplicada sobre a gota.

Ainda, segundo um estudo realizado por Patankar (2010), quanto maior for a altura dos pilares, maior será a estabilidade apresentada pelo estado Cassie. Pois, devido ao aumento da altura do pilar, maior será a interface líquido-ar e dificilmente a gota irá tocar o fundo do substrato.

Na figura 2.20-a, a altura do pilar é maior que em 20-b; logo, é mais provável que ocorra uma transição do estado Cassie para o estado Wenzel na situação apresentada em 2.20-b do que em 2.20-a.

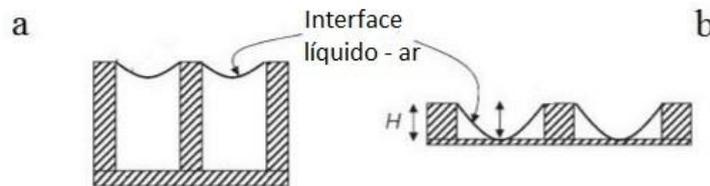


Figura 2.20 – Diagrama mostrando a influência da altura do pilar sobre a transição de estados.

(a) Para uma superfície com pilares mais altos, a gota não encosta no fundo do substrato; assim, dificilmente ocorrerá a transição. (b) Para pilares com uma altura menor é mais fácil de ocorrer a transição do estado Cassie para o estado Wenzel.

Fonte: Adaptado de (PATANKAR, N.A., 2010).

Para uma altura do pilar ( $H$ ), tal que a gota consiga tocar o fundo do substrato, figura 2.20-b, faz com que essa configuração se torne um ponto de instabilidade do estado CB. Mas, para pilares muito longos, a transição é mais difícil de ocorrer (BOR-MASHENKO, 2011), figura 2.20-a, em virtude da grande lacuna de ar que está sob a gota. Segundo Koishi (2009), uma vez que a gota fique presa na região entre os pilares, é muito difícil removê-la do fundo do substrato, a fim de fazê-la retornar ao topo dos pilares. Pois para esse caso, o estado Wenzel é um estado termodinamicamente mais estável. Sabe-se que, devido à transição de estados, as condições físicas da gota são fortemente afetadas, podem haver o aumento da histerese do ângulo de contato e a diminuição do ângulo de contato (CA) (PIRAT et al., 2008). Esses resultados são apresentados nos artigos de Yang et al. (2016) e por Brushan et al. (2007). No trabalho de Yang, o experimento é realizado com gotas de água sobre uma superfície de polidimetilsiloxane (PDMS) com micropilares. A figura 2.21 mostra o gráfico do ângulo de contato em função da distância entre os pilares.

O decréscimo do CA acontece em virtude do aumento da distância entre os pilares e a diminuição da interface ar-líquido. Nesse momento, a gota atinge o estado Wenzel, apresentando uma diminuição nos valores do ângulo de contato.

Assim como o CA é afetado durante esse processo de transição, a histerese também varia, como mostra a figura 2.22 do estudo realizado por Bhushan (2007). O experimento é realizado com gotas de água sobre uma superfície de silício com micropilares revestidos com Trifluoreto de fósforo ( $PF_3$ ). A figura mostra a histerese do ângulo de contato e o ângulo de inclinação em função da distância entre os pilares. À medida que a distância entre os pilares aumenta, a histerese e o ângulo de inclinação diminuem. Até esse ponto a gota está no estado CB. A histerese começa a aumentar novamente devido à diminuição das bolsas de ar entre os pilares. No ponto crítico temos a histerese mínima (figura 2.22) e o CA máximo (figura 2.21), ocasionando a transição de estados. Assim, a gota passa para o estado Wenzel, resultando no au-

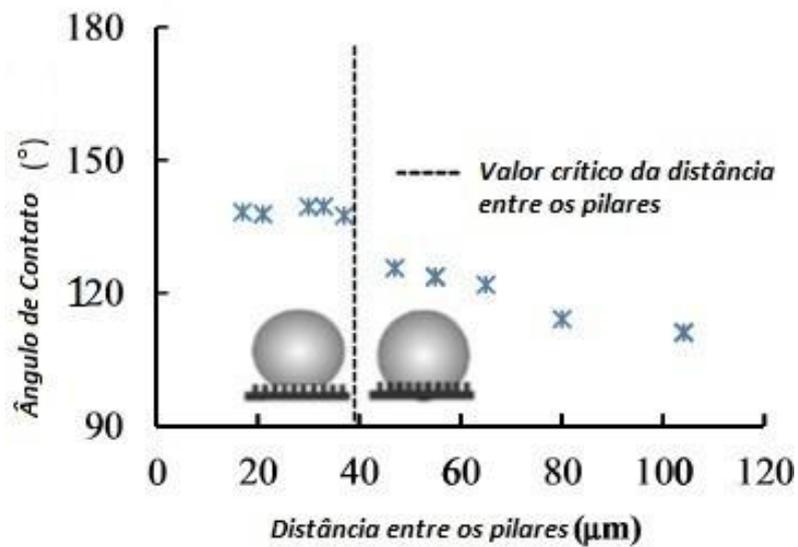


Figura 2.21 - Ângulo de contato em função dos parâmetros topológicos da superfície. Existe um valor crítico da distância entre os pilares em que, mesmo aumentando o seu valor, o CA diminui. Isso ocorre devido à transição de estados CB-Wenzel.

Fonte: Adaptado de (WANG; JIA; YANG, 2016).

mento da histerese e no decréscimo do valor do CA, como é previsto e encontrado na literatura (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003; PATANKAR, N.A., 2010).

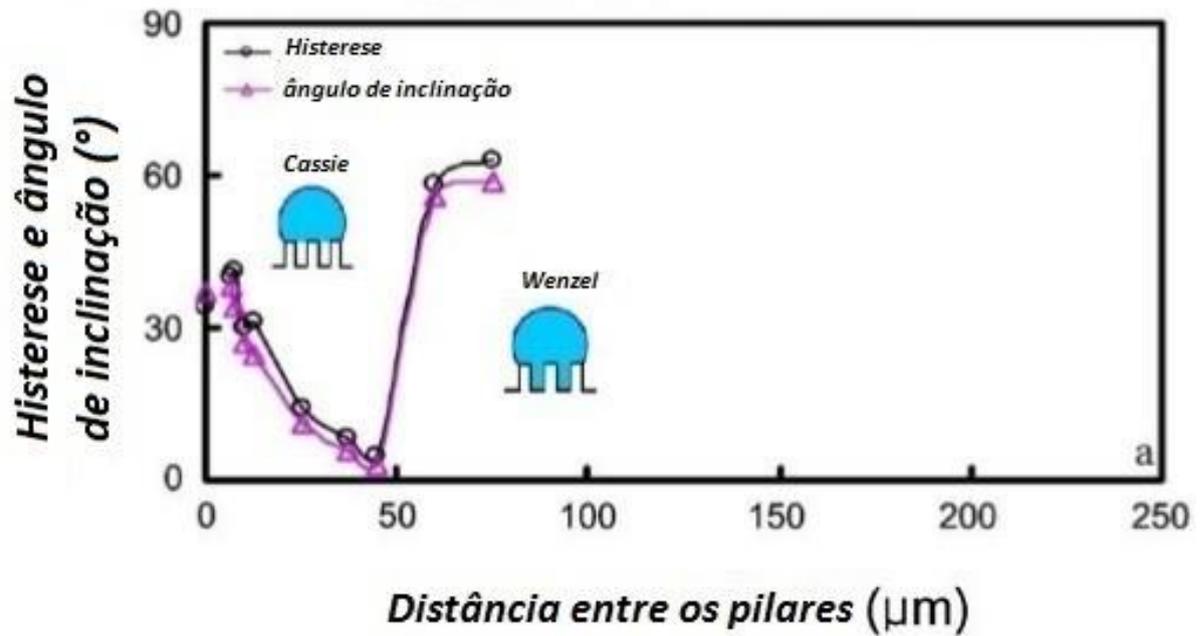


Figura 2.22 - Histerese do ângulo de contato e ângulo de inclinação em função da distância entre os pilares. O valor que intercepta o eixo da histerese corresponde a uma superfície plana. A altura dos pilares tem valor de  $h=10\mu\text{m}$  e o diâmetro da gota com  $50\mu\text{m}$ . À medida que a distância entre os pilares aumenta, a histerese e o ângulo de inclinação diminuem até um valor crítico, que corresponde à faixa de transição de estados CB -Wenzel.

Fonte: Adaptado de (BHUSHAN; JUNG, 2007).

### 3 METODOLOGIA

Nesse capítulo é descrito o modelo computacional utilizado em nossas simulações.

#### O modelo

Utilizamos, em nossas simulações, o Modelo de Potts Celular (CPM), proposto por Graner e Glazier (1992), para problemas em que a dinâmica é conduzida por minimização de energia proveniente das tensões interfaciais entre os diferentes meios (GLAZIER; GRANER, 1993).

Esse modelo descreve o sistema numa rede quadrada, onde cada sítio da rede,  $i$ , recebe um valor de rótulo,  $\sigma$ . A figura 3.1 reproduz um típico sistema descrito pelo CPM. Uma rede com 36 sítios, 3 diferentes rótulos 0, 1 e 2, associados a 3 diferentes meios, vermelho, azul e verde. Para nosso estudo, consideramos ar, líquido esólido, respectivamente. A área de cada meio é a soma do número de sítios,  $i$ , da rede com mesmo valor de  $\sigma$ , e o perímetro é a soma das arestas de contato entre os meios diferentes. Por exemplo, o meio azul,  $\sigma = 1$ , tem área de 14 sítios e perímetro de comprimento 16 sítios.

0	0	0	0	0	0
0	0	1	1	0	0
0	1	1	1	1	0
0	1	1	1	1	0
0	1	1	1	1	0
2	2	2	2	2	2

Figura 3.1 - Figura representa uma configuração típica do CPM em 2D. Uma rede quadrada com os três meios representados. Os números indicam os valores dos rótulos,  $\sigma=1, 2$  e 3, e as cores os diferentes meios. Os sítios que pertencem ao mesmo meio possuem o mesmo valor de rótulo.

O Hamiltoniano que representa a energia total na rede, segundo Graner (1992) é:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \gamma_{\sigma_i \sigma_j} (1 - \delta_{\sigma_i \sigma_j}) + \lambda (A_{\sigma=1} - A_T)^2 \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_{ij}$  é o rótulo no sítio  $(i,j)$  e  $\delta$  é o delta de Kroneker,  $\gamma_{\sigma_i \sigma_j}$  é a energia interfacial entre os sítios vizinhos distintos. O segundo termo corresponde à energia elástica,  $A_{\sigma=1}$  é a área da gota,  $A_T$  é a área alvo e  $\lambda$  é um multiplicador de Lagrange, que é definido como o inverso do produto entre a compressibilidade ( $\kappa$ ) e a área alvo,  $\lambda = \frac{1}{\kappa A_T}$  (IDIART; LEVIN, 2004).

Para o estudo da molhabilidade de uma gota sobre uma superfície com o modelo de Potts celular, é necessário acrescentar o efeito da gravidade sobre ela. Assim, o Hamiltoniano é dado como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \gamma_{\sigma_i \sigma_j} (1 - \delta_{\sigma_i \sigma_j}) + \lambda (A_{\sigma=1} - A_T)^2 + mg \sum_i \delta_{\sigma_i, 1} h_i \quad (3.2)$$

onde o último termo é a contribuição da energia potencial gravitacional,  $g$  é a aceleração da gravidade usada na simulação e  $h_i$  é a coordenada vertical de um rótulo que pertence à gota definida como tendo massa unitária ( $m_{\sigma=1} = 1$ ).

A dinâmica da simulação é dada pelo método de Monte Carlo (LANDAU; BINDER, 2014) em conjunto com o algoritmo de Metropolis, que é dividido em seis passos:

1. Sorteia-se um sítio da rede aleatoriamente, definido como sítio alvo e representado por  $i$ , com rótulo  $\sigma_{alvo}$ .
2. Sorteia-se aleatoriamente um dos seus 8 primeiros sítios vizinhos, que é definido como sítio probatório  $i_{prob}$ , com rótulo  $\sigma_{prob}$ . Se o valor de  $\sigma_{alvo}$  for igual ao valor de  $\sigma_{prob}$ , volta-se para o passo 1.
3. Calcula-se a atual configuração de energia,  $H_{inicial}$ , e a configuração de energia que o sistema terá caso o valor do rótulo do sítio probatório seja copiado para o sítio alvo,  $H_{final}$ .
4. Calcula-se a diferença que essa mudança causaria na energia total,

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial} \quad (3.3)$$

5. O valor do rótulo do sítio teste é substituído pelo valor do rótulo do sítio probatório, com a condição:

$$p(\Delta H) = \begin{cases} 1, & \Delta H \leq 0 \\ e^{-\frac{\Delta H}{K_B T}}, & \Delta H > 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

onde  $T$  é um parâmetro de flutuação da simulação, não relacionado à temperatura, e a constante de Boltzmann é definida com o valor de  $K_B = 1$ , sendo adimensional o que implica que  $T$  é dado em unidades de energia.

A figura 3.2 mostra como funciona cada passo da dinâmica da simulação para um sítio teste, considerando que o sistema é formado pelos meios: sólido ( $\sigma = 2$ ), líquido ( $\sigma = 1$ ) e gás ( $\sigma = 0$ ).

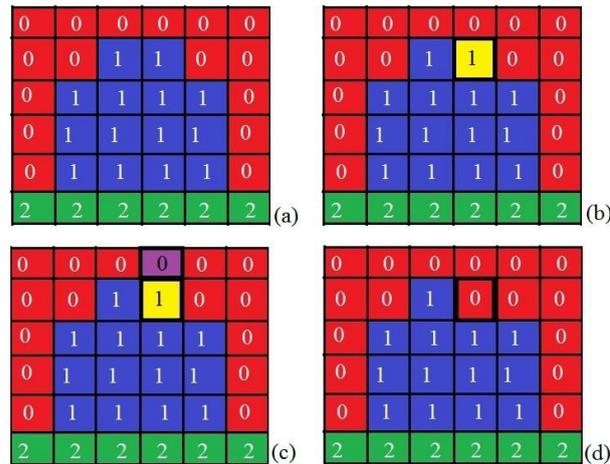


Figura 3.2 - (a) Representação do sistema com os três meios: sólido (verde,  $\sigma = 2$ ), líquido (azul,  $\sigma = 1$ ) e gás (vermelho,  $\sigma = 0$ ). (b) Primeiro passo, o sorteio aleatório de um sítio da rede (em amarelo). (c) Segundo, terceiro e quarto passo, um dos 8 vizinhos do sítio é sorteado (em roxo) e calcula-se a diferença da energia do sistema. (d) Quinto passo, se  $\Delta H \leq 0$ , substitui-se o rótulo do sítio teste pelo do probatório.

## A simulação

Nosso estudo conta com um sistema que é constituído de três meios: sólido (superfície), líquido (gota) e gás (ar). Uma gota ideal cercada pelo gás é depositada sobre uma superfície sólida. A topologia da superfície é de extrema importância, pois tem grande influência no comportamento do líquido. Nosso interesse é voltado para simulações de superfícies que possam apresentar propriedades hidrofóbicas e superhidrofóbicas. Definimos, inicialmente, uma superfície plana hidrofóbica de referência, podendo ser modificada e estruturada de maneira que possamos intensificar a hidrofobicidade. Estudos experimentais procuram encontrar a influência da topologia da superfície no comportamento superhidrofóbico. Baseado nos resultados experimentais obtidos por Onda (1996), Bico (1999) e Patankar (2003), cuja proposta é uma superfície superhidrofóbica estruturada em pilares, figura 3.3, apresentamos uma estrutura similar para o nosso estudo. Nessa superfície os principais parâmetros são: a altura dos pilares ( $h$ ), sua largura ( $w$ ) e a distância entre eles ( $b$ ). Esses parâmetros topológicos determinam se a superfície poderá ser mais ou menos hidrofóbica.

Com base no trabalho de Patankar (2003), simulamos superfícies hidrofóbicas planas e estruturadas em pilares em duas dimensões. Variamos os parâmetros topológicos da superfície, a compressibilidade da gota e o parâmetro de flutuação ( $T$ ) para estudarmos as propriedades físicas das nossas simulações. Definimos  $T$  como um parâmetro usado para controlar as flutuações na forma da gota. O valor adequado de  $T$  é determinado comparativamente aos valores das tensões superficiais escolhidas.

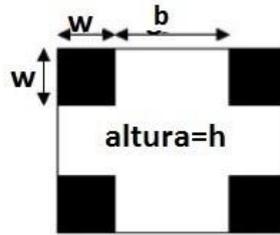


Figura 3.3 – Imagem de uma superfície rugosa estruturada em pilares proposta por Patankar.

Fonte: Adaptado de (HE; PATANKAR; LEE, 2003).

O parâmetro  $\lambda$  serve para ajustar a compressibilidade da gota, que deve possuir um valor consideravelmente pequeno. Ele deve ser estipulado de modo que não a torne muito rígida, como um sólido, e nem muito compressível, como um gás.

Utilizamos uma matriz quadrada ( $L^2=600^2$  sítios) e usamos dois algoritmos, o primeiro gera o estado inicial e o segundo faz a evolução temporal. Os algoritmos foram desenvolvidos em Fortran, o compilador utilizado foi o G95 ([www.g95.org](http://www.g95.org)) e o computador utilizado foi um Dell com arquitetura Intel Xeon Quadri-Core E5345 de 4Gb de RAM e FSB de 1333Mhz. As simulações duram em torno de 72-120 horas.

O algoritmo do estado inicial gera uma gota circular em contato com a superfície de pilares cercada por gás. Utilizamos dois valores para a espessura do pilar,  $w=2$  e  $w=4$ . Variamos os valores dos raios para cada estudo:  $R=25, 50, 140$  sítios. A distância entre os pilares ( $b$ ) e a altura dos pilares ( $h$ ) foram variados. A figura 3.1 mostra uma representação do sistema gota-ar-sólido.

Nosso sistema representa, conforme o CPM, os diferentes meios com a divisão dos rótulos apresentada abaixo. A figura 3.1 mostra uma imagem da nossa simulação, onde os valores do rótulo de cada meio estão representados por:

- $\sigma = 0$  - Rótulo que representa o meio gasoso;
- $\sigma = 1$  - Rótulo que representa o meio líquido;
- $\sigma = 2$  - Rótulo que representa o meio sólido.

Os parâmetros importantes nesse algoritmo são as tensões superficiais entre os diferentes domínios do sistema (0,1 e 2), o parâmetro de flutuação ( $T$ ),  $\lambda$  e  $b$ . Foram escolhidas combinações dos valores de tensões para as quais o ângulo de contato apresente valores hidrofóbicos ( $\theta > 90^\circ$ ). Assumimos, por conveniência, que a tensão interfacial entre o sólido e o gás seja igual à tensão interfacial entre o líquido e o gás, isto é,  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = \gamma$ . Dessa maneira a equação de Young pode ser reescrita como:

$$\cos \theta_{Young} = 1 - \frac{\gamma_{SL}}{\gamma} \quad (3.5)$$

O tempo de simulação é determinado em passos de Monte Carlo, onde um passo de Monte Carlo (MCS) é definido como o número de sorteios de atualizações da rede igual ao número total de sítios da rede. Utilizamos os seguintes vínculos na simulação:

1. A área do gás ( $\sigma = 0$ ) pode variar livremente de tamanho e forma;
2. A área da gota ( $\sigma = 1$ ) pode flutuar em torno de uma área alvo  $A$ ;
3. Os rótulos do sólido ( $\sigma = 2$ ) nunca se alteram, ou seja, sua área é fixa.

Decidimos utilizar valores de  $\lambda=1$  e 4 u.e/u.a., pois, para valores de  $\lambda$  maiores que 6 u.e/u.a., a gota começa possuir um comportamento rígido.

## Superfícies utilizadas no estudo

A literatura tem trazido novos desenhos de superfícies que apresentam uma forte interação de repulsão entre o sólido e o líquido. Essa topologia tem mostrado resultados mais eficientes do que as tradicionais superfícies de pilares (GREWAL et al., 2014; PANTER; KUSUMAATMAJA, 2017). Com esse formato de superfície, alguns autores ampliaram seus estudos para líquidos com a tensão interfacial inferior a da água ( $\gamma < 71, 97 \text{ mN/m}$ ) (LIU; KIM, 2014; NOSONOSKY, M; BHUSHAN, B., 2016; SUSARREY-ARCE et al., 2012; ZHANG; ZHANG, 2015). Esse tipo de interação é denominada omnifóbica. Para finalizar nossos estudos sobre a molhabilidade, avaliamos como a modificação no formato da superfície de pilares afetaria o comportamento na linha de transição de estados. Tentamos reproduzir formatos semelhantes aos que foram encontrados na literatura. Assim, utilizamos duas diferentes superfícies para comparar com a superfície estruturada em pilares.

### 1. Superfície estruturada em Pilares

Superfície padrão utilizada desde o início dos nossos estudos. É uma superfície estruturada em pilares com altura ( $H$ ) e com distância ( $G$ ) entre cada pilar e espessura ( $W$ ). A figura 3.5(a) mostra o formato dessa configuração.

### 2. Superfície em formato de "T"

Superfície com configuração semelhante a de pilares. Nesse caso foi acrescentado sobre cada pilar dessa superfície uma reentrância,  $d$ , que obteve um formato de "T". O valor desse parâmetro não foi alterado durante o estudo. É a partir do final desse segmento de reta e o início do próximo que determinamos a distância entre os pilares,  $G$ . O desenho da superfície "T" é mostrado pela figura 3.5(b).

### 3. Superfície em formato de "Cogumelo"

Nessa superfície foi adicionada uma reentrância ( $d$ ), a qual, assumiu um formato semelhante a um cogumelo, figura 3.5(c). O parâmetro  $d$  possui as mesmas medidas da superfície "T". As medidas de  $G$  são obtidas da mesma forma que a da superfície "T".

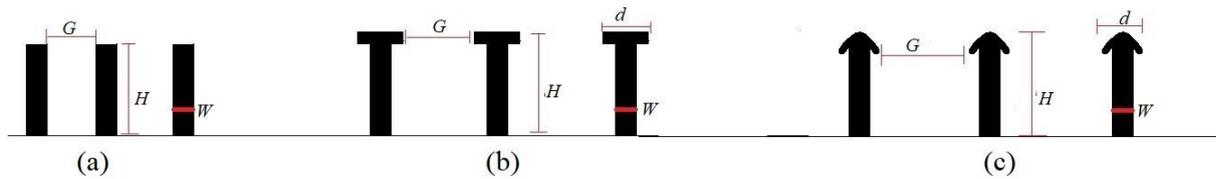


Figura 3.4 - Desenhos das superfícies utilizadas no estudo. Superfícies: (a) estruturada em pilares, (b) em formato de "T" e (c) em formato de "cogumelo". Parâmetros topológicos das superfícies:  $tt$  representa a distância entre os pilares,  $H$  a altura,  $W$  a espessura do pilar e  $d$  a reentrância sobre os pilares.

### Método da medida do ângulo(CA) e da fração de contato

Determinamos o valor do ângulo de contato formado entre a gota e a superfície diretamente das imagens geradas a partir das simulações. As medidas do CA são realizadas com o auxílio do software ImageJ. O valor final do CA é uma média dos valores de CA de ambos os lados (esquerdo e direito); a figura 3.6 mostra somente a medida realizada do lado esquerdo. Através dessas imagens podemos observar se a gota está no estado CB ou no estado Wenzel. A figura mostra como é realizada a medida do CA de uma das nossas simulações. O sistema é determinado como estabilizado, ou seja, não teremos mudança de estado se na medida do CA não houver alterações. Dependendo do estudo realizado, são feitas em torno de 20-30 simulações para um mesmo conjunto de parâmetros. O ângulo interno formado pela reta tangente às interfaces líquido/ar e o da reta paralela à superfície do sólido, como pode ser visto na figura 3.6, nos dão o CA da gota com a superfície.

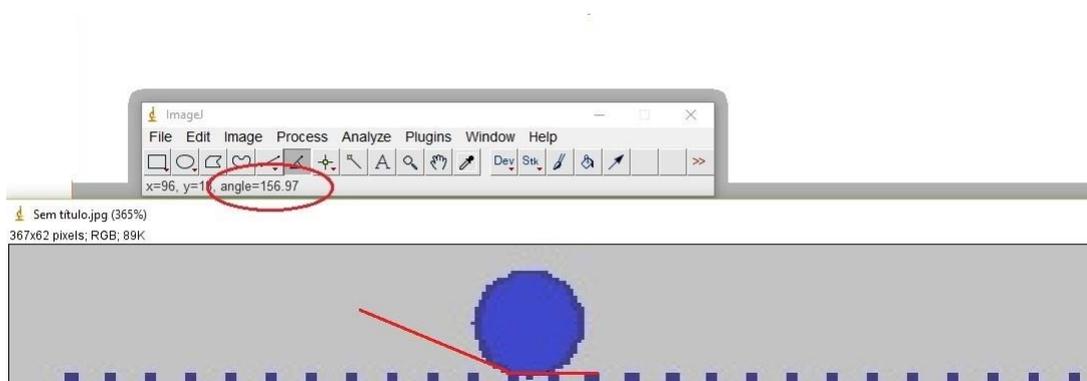


Figura 3.5 - Método para medir o ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície. O valor do ângulo formado é dado pelo próprio software, como mostra o círculo em vermelho.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 PARTE I

Selecionamos diferentes situações físicas para estudar o modelo, baseando-nos em estudos experimentais. Temos na literatura que o estado Cassie apresenta os maiores valores do ângulo de contato (CA) e baixa histerese, se comparado com o estado Wenzel. Em nossos estudos, após determinarmos o diagrama de transição de estados, verificamos como se dá o comportamento de alguns parâmetros que estão fortemente relacionados com a superhidrofobicidade. Também foi analisado o efeito de  $\lambda$  sobre os diferentes estados de molhabilidade. Os estudos são: (1) o comportamento do CA e da histerese para regiões que são próximas e distantes da linha de transição, (2) a influência de  $\lambda$  sobre a fração da área da gota entre os pilares e sobre a histerese, (3) o comportamento da histerese para diferentes valores de frações de contato, (4) diagrama de fases dos ângulos nas superfícies plana e estruturada. Para todos os estudos relacionados com a histerese, a mesma foi determinada a partir da variação do volume da gota.

Os resultados que serão apresentados partem do estudo do diagrama de transição de estados expostos em nosso artigo anterior, figura 4.1 (LOPES et al., 2013).

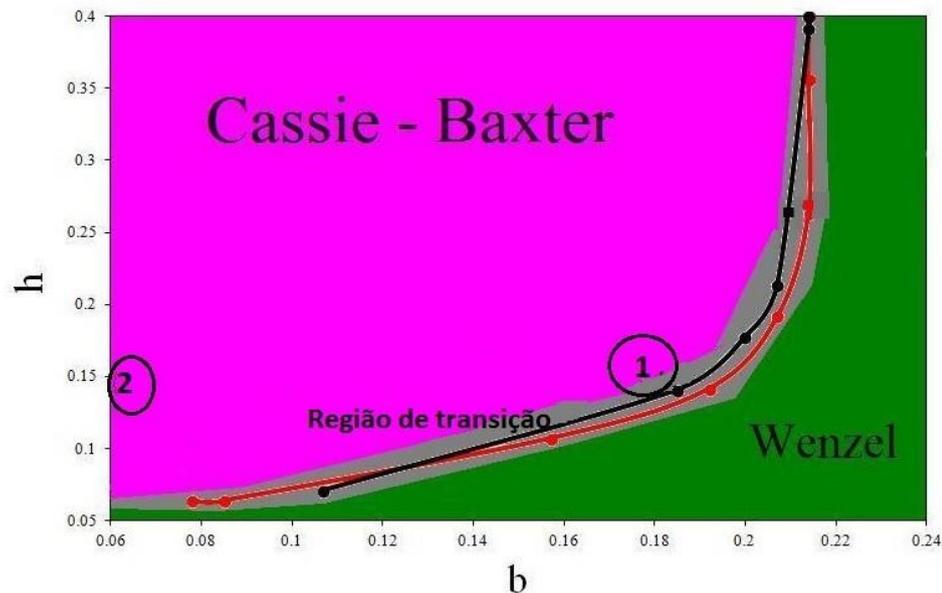


Figura 4.1 - Parâmetros utilizados nas simulações:  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$  u.e./u.c.,  $\gamma_{SL} = 130$  u.e./u.c.,  $\lambda = 1$  e  $4$  u.e./a.c. (vermelho e preto),  $T=150$  u.e. e  $g=0.05$  u.a. Regiões denotadas por 1 e 2 marcam as regiões próxima e distante da transição, respectivamente.

Fonte: (LOPES et al., 2013).

## Relação entre o CA e a histerese nas regiões próxima e distante da linha de transição

Duas regiões foram selecionadas, arbitrariamente, do diagrama de transição de estados, figura 4.1, para fazermos um estudo mais detalhado sobre alguns parâmetros da simulação. Denotamos como região 1, zona próxima à transição de estado CB-W e a região 2, zona distante à transição de CB-W. Nesse estudo foram realizadas cento e vinte simulações, dez para cada ponto; o tempo de simulação durou, em média, 48 horas para cada ponto. Cada cor representa um valor diferente do parâmetro de flutuação:  $T=100$  u.e (preto),  $T=150$  u.e (vermelho) e  $T=200$  u.e (verde) para  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$  u.e/u.c,  $\gamma_{SL} = 130$  u.e/u.c,  $\lambda = 1$  e  $4$  u.e/u.a. e  $g=0.05$  u.ac. A figura 4.2 mostra o CA em função da histerese, para essas duas regiões da figura 4.1.

Os pontos entre os intervalos de  $148^\circ - 154^\circ$  representam a região 1 (zona próxima à transição CB - W) e os pontos entre os intervalos de  $140^\circ - 144^\circ$  representam a região 2 (zona distante à transição CB - W). Quadrados e triângulos são simulações com  $\lambda=4$  u.e/u.a. e círculos e losangos são simulações com  $\lambda=1$  u.e/u.a. Desse resultado, torna-se possível afirmar que:

- (i) O menor parâmetro de flutuação  $T$  corresponde à menor histerese,  $T=100$  u.e, independentemente da região;
- (ii) O maior  $\lambda$  ( $\lambda = 4$  u.e/u.a.) possui a menor histerese (quadrados e triângulos), independentemente da região;
- (iii) A região próxima à transição possui os maiores CA (triângulos e losangos).

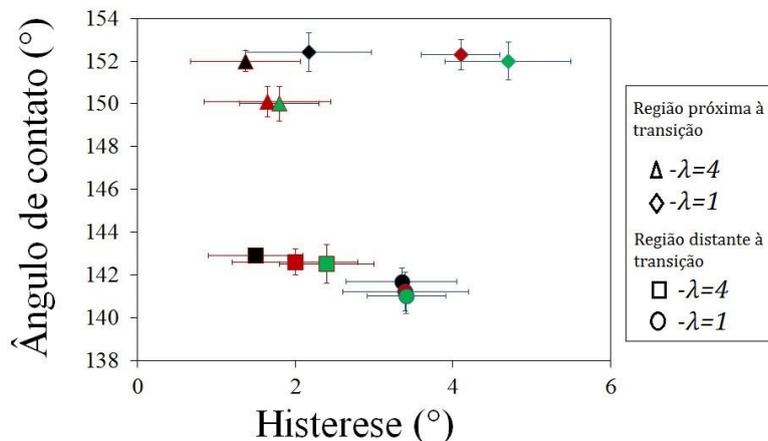


Figura 4.2 – Gráfico ângulo de contato x histerese, pontos acima de  $148^\circ$  correspondem a resultados na zona próxima a transição, pontos abaixo de  $144^\circ$  correspondem a resultados na zona distante à transição. Triângulos e quadrados com  $\lambda=4$  u.e/u.a. e círculos e losangos com  $\lambda=1$  u.e/u.a.  $T=100$  (preto),  $T=150$  (vermelho) e  $T=200$  (verde).

Fonte: Adaptado de (LOPES et al., 2013).

É na região próxima à linha de transição e com o maior valor de  $\lambda$  que encontramos um comportamento superhidrofóbico, ou seja, um alto valor do CA e baixa histerese. Na literatura temos o estudo de Patankar (2003)(figura 4.3) onde é mostrado a relação da histerese em função dos parâmetros da superfície de PDMS (polidimetilsiloxano),  $b/a$  (distância ( $b$ ) e largura ( $a$ ) dos pilares).

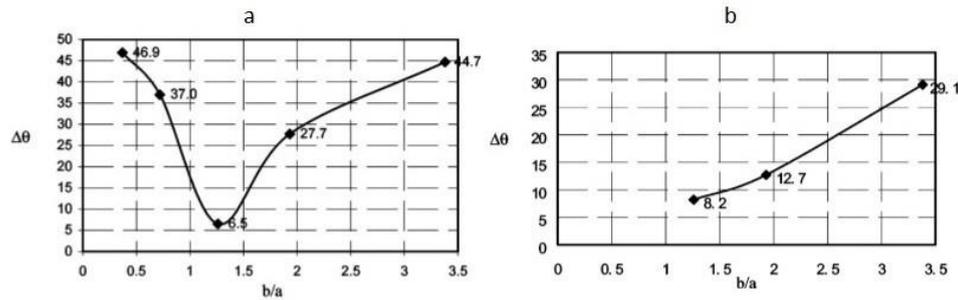


Figura 4.3 - (a) Relação entre  $\Delta\theta$  com o parâmetro da superfície "b/a", previsão teórica, (b) dados experimentais.

Fonte: (HE; PATANKAR; LEE, 2003).

Os autores afirmam que existe um valor crítico de  $b/a$ , no qual a histerese é mínima. Associado a esse fator, sabe-se que para considerar esse valor crítico como uma região de possível transição, é necessário que haja uma mudança no valor de CA. Esse aspecto também foi observado por Chatain (1999); na região que delimita a transição, existe uma variação do ângulo de contato.

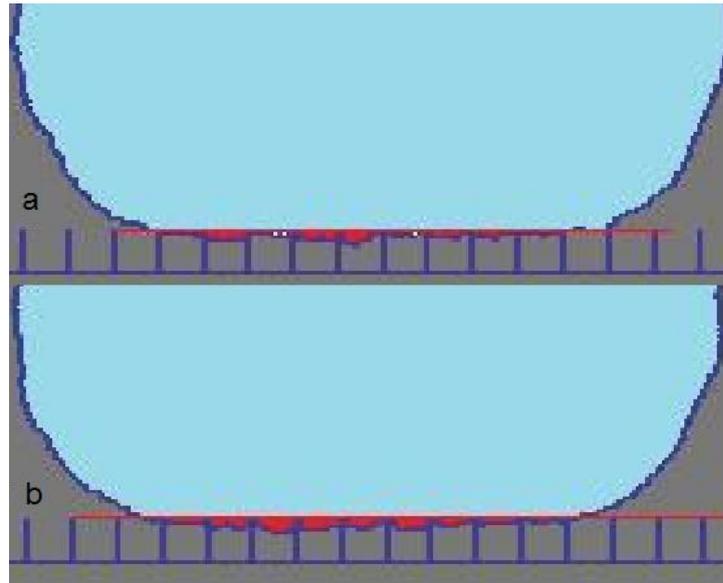
Portanto, nossos resultados são equivalentes ao que encontramos na literatura, visto que há variação nos valores de CA nessa região de transição. Passando para o estado Wenzel, temos a diminuição do valor de CA e aumento da histerese (BHUSHAN; JUNG, 2007; WANG; JIA; YANG, 2016).

### Influência de $\lambda$ sobre a histerese e a área da gota entre os pilares

Do estudo anterior mostramos que o maior valor de  $\lambda$  possui a menor histerese, onde, o parâmetro  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange, relacionado com o inverso do produto entre a compressibilidade do líquido e a área alvo. Então, uma gota com valor de  $\lambda=4$  u.e/u.a. é menos compressível se comparada com uma gota com  $\lambda=1$  u.e/u.a. Consequentemente, uma gota menos compressível terá maior dificuldade de adentrar entre os pilares da superfície. Conhecemos da literatura que o estado Wenzel, onde a gota alcança o fundo do substrato sólido, tem a maior histerese (PATANKAR, N.A., 2004). Logo, quanto menos compressível a gota for (maior  $\lambda$ ), menos ela ingressa entre pilares e menor será sua histerese.

Realizamos dez simulações para cada valor de  $\lambda$ , o tempo de simulação foi de 48 horas para cada parâmetro. Foram utilizados valores no intervalo de  $\lambda=0,6$  u.e/u.a. a  $\lambda=6$  u.e/u.a.,  $T=100$  e  $200$  u.e,  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$  u.e/u.c.,  $\gamma_{SL} = 130$  u.e/u.c. O maior valor de  $\lambda$  ( $\lambda=6$  u.e/u.a.) tem a menor área de ocupação da gota entre os pilares e a menor histerese,  $2,2^\circ$ . O menor  $\lambda$  ( $\lambda=0,6$ ) tem maior área de ocupação da gota e a maior histerese,  $9,3^\circ$ . A quantidade de área da gota que ingressa entre os pilares é indicada pela porção em vermelho, figura 4.4.

A área da gota e a porção que ocupa as cavidades é determinada com o auxílio do programa ImageJ, onde medimos esse valor em termos de pixels. Esse valor é transformado, posteriormente, através das relações entre o valor do raio da gota equivalente em pixels. A tabela 1 mostra os valores encontrados para nossas simulações.



**Figura 4.4** - (a) Porção da área de ocupação da gota entre os pilares para os parâmetros  $T=200$  u.e. e  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$  u.e/u.c.,  $\gamma_{SL} = 130$  u.e/u.c. (a)  $\lambda=6$  u.e/u.a. e (b)  $\lambda=0.6$  u.e/u.a.

Fonte: (LOPES et al., 2013).

$\lambda$	Fração da área de ocupação da gota entre os pilares	Histerese
0,6	0,022	$9,3^\circ \pm 1,2$
1	0,019	$8^\circ \pm 1,8$
4	0,016	$4,8 \pm 1,1$
6	0,0098	$2,2^\circ \pm 1,6$

**Tabela 4.1** - Dados médios de 20 simulações para cada valor de  $\lambda$  e seus respectivos valores da área de ocupação entre os pilares e da histerese.

Sobre o parâmetro de flutuação  $T$ , vimos que o maior valor ( $T=200$ ) é associado ao maior valor de histerese. Quanto maior for  $T$ , maiores as flutuações e a quantidade de líquido que ocupa as cavidades, tendo, assim, uma quantidade maior de área da gota que ocupa os espaços entre os pilares, o que resulta na maior histerese. A figura 4.5 mostra essa relação.

Nessa situação, podemos ratificar que o menor  $\lambda$  tem uma maior porção de área da gota que adentra entre os pilares, para o mesmo valor de  $T$ , tornando-se assim mais próximo do estado Wenzel. Por esse motivo, quanto menor for valor de  $\lambda$ , maior será a histerese e mais fácil para passar ao estado Wenzel.

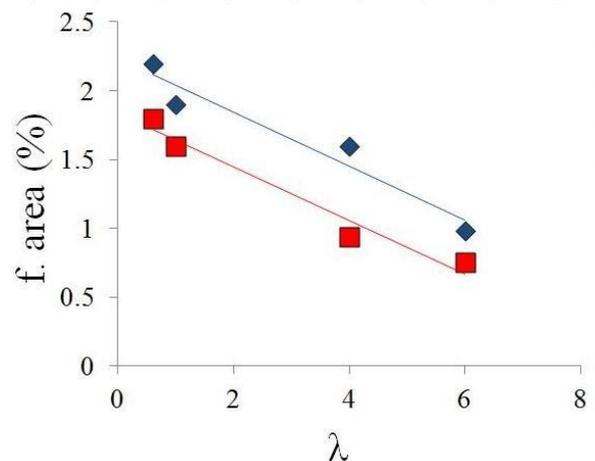


Figura 4.5 - Gráfico da fração da área de ocupação da gota entre os pilares da superfície em função de  $\lambda$ . T=200 u.e. (símbolos em azul), T=100 u.e (símbolos em vermelho),  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$  u.e/u.c.,  $\gamma_{SL} = 130$  u.e/u.c.

Fonte: (LOPES et al., 2013).

Na literatura encontramos o estudo de Werner (2005) sobre a influência da quantidade de líquido que ocupa as cavidades com o CA e a energia dos estados. Os autores mostram que, quanto maior a quantidade de líquido que ocupa as cavidades, menor será o CA e mais próximo do estado Wenzel estará a gota.

### Histerese x fração de contato sólido

Nessa seção discutiremos a transição em termos da fração de contato sólido ( $f_s$ ), para regiões próximas (1) e distantes (2) da linha de transição de CB - W (figura 4.1). O cálculo de  $f_s$  é dado da seguinte forma, contamos o comprimento total dos pilares em contato com a gota, por exemplo, como mostra a figura 4.6, onde temos 3 pilares em contato com a gota, e cada um tem uma espessura de 2 sítios ( $w=2$ ). Logo, o contato da parte sólida tem o seguinte valor:  $S=3 \times 2=6$ . Como há 2 cavidades com 10 sítios ( $b=10$ ) de espaçamento entre os pilares, na região de ar em contato com a gota, a fração gasosa é:  $G=20$ . Logo, a área de contato será:  $A=S+G=26$ . Então, a fração de contato é:  $f_s = \frac{S}{A} = \frac{6}{26} = 0,23$ .

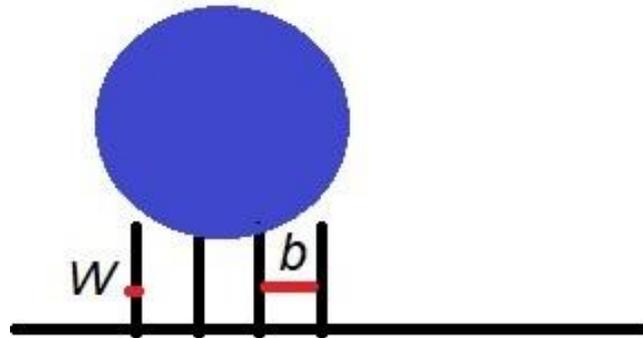


Figura 4.6 – Imagem da gota sobre uma superfície estruturada em pilares.

Nesse estudo realizamos vinte e cinco simulações para conjunto de parâmetros, o tempo de simulação durou 24 horas. Onde cada cor representa um parâmetro de flutuação:  $T=100$  u.e. (preto),  $T=150$  u.e. (vermelho) e  $T=200$  u.e. (verde). Utilizamos os parâmetros:  $\gamma_{SL} = 130$  u.e./u.c.,  $\lambda=4$  u.e/u.a. e  $g=0.05$  u.ac.

Os pontos à esquerda representam a região 1 e à direita a região 2 da figura 4.1.

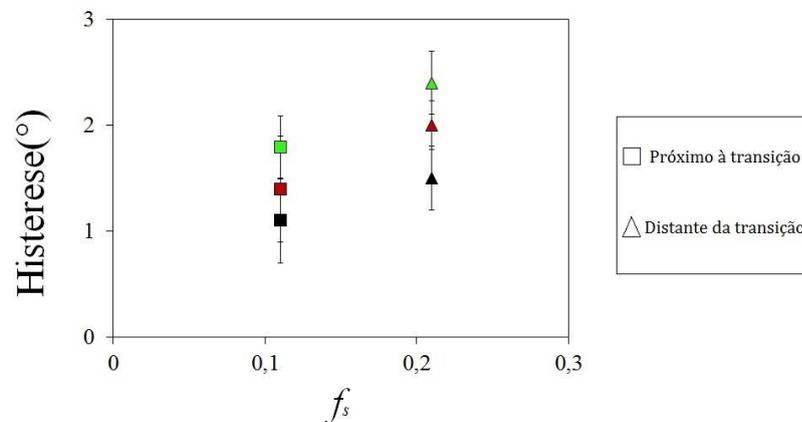


Figura 4.7 – Histerese do ângulo de contato x fração de contato sólido  $f_s$ . Quadrados representam a região próxima a transição CB - W (região 1 da figura 4.1). Triângulos representam a região distante da transição CB - W (região 2 da figura 4.1).  $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$  u.e/u.c.,  $\gamma_{SL} = 130$  u.e/u.c.,  $\lambda=4$  u.e/u.a.,  $T=100$  u.e. (preto),  $T=150$  u.e. (vermelho) e  $T=200$  u.e. (verde).

Fonte: Adaptado de (LOPES et al., 2013).

É possível observar que  $f_s$  diminui à medida que se aproxima da região de transição e, conseqüentemente, a histerese do ângulo de contato tem o menor valor para o menor valor de T. Nossos resultados estão de acordo com trabalhos encontrados na literatura (YEH; CHEN; CHANG, 2008), eles mostram o comportamento da histerese com  $f_s$ . As superfícies utilizadas pelos autores são superfícies estruturadas regulares e revestidas de silício. Nesse trabalho, são variados a espessura do pilar e o diâmetro da gota. Pilares com a mesma espessura, símbolos com a mesma cor e gotas com o mesmo diâmetro, símbolos iguais. A figura 4.8 exibe esse resultado.

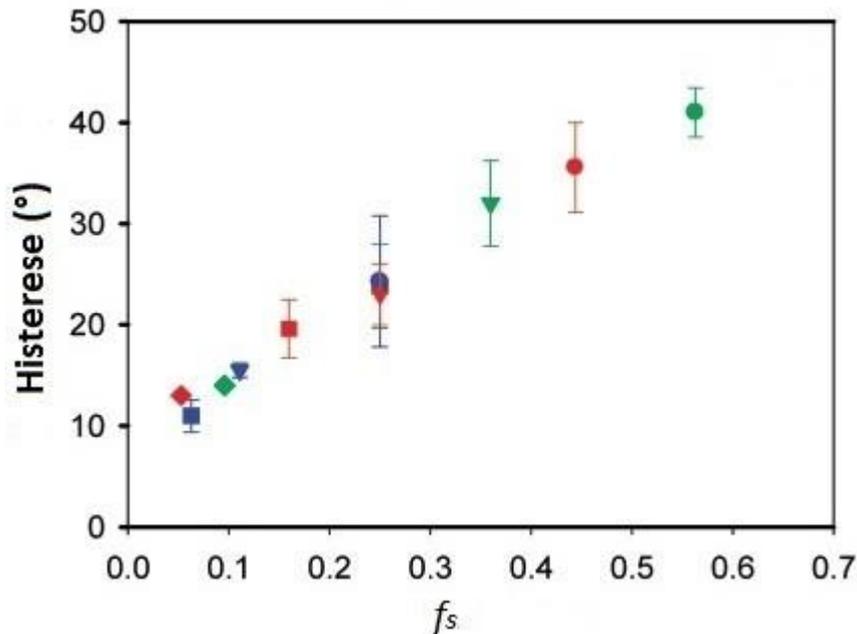


Figura 4.8 - Histerese do ângulo de contato em função da fração de contato. Cada cor agrupa os mesmos substratos. Logo, pilares com mesma espessura apresentam a mesma cor, gotas com o mesmo diâmetro apresentam os mesmos símbolos.

Fonte: Adaptado de (YEH; CHEN; CHANG, 2008).

### Diagrama de fases para os ângulos

Nos estudos sobre a molhabilidade sabemos que se houver qualquer modificação na superfície e/ou no próprio líquido, a forma de molhagem será afetada. Visto isso, Onda et al. observaram como os ângulos de contato são afetados nessas condições (ONDA et al., 1996). Utilizando as equações de Young (2.4), Cassie-Baxter (2.14) e Wenzel (2.9) obtiveram uma perspectiva de como seria o comportamento dos ângulos com as modificações na superfície. A figura 4.9-a traz o diagrama dos cossenos da superfície rugosa ( $\cos \theta^*$ ) vs cosseno da superfície plana ( $\cos \theta_E$ ), onde é possível determinar dois comportamentos, hidrofóbico ( $\theta > 90^\circ$ ) e hidrofílico ( $\theta < 90^\circ$ ). À medida que a fração de contato diminui, o CA aumenta; quando intercepta o eixo do  $\cos \theta$ , temos  $\theta = 180^\circ$ , e no caso de  $\theta = 0$  para  $1/r$ .

A figura 4.9-b mostra o resultado experimental obtido pelos autores. O valor medido do ângulo de contato aparente,  $\theta^*$ , na superfície estruturada em função do

ângulo de contato de Young,  $\theta_E$ , determinado na superfície plana, de mesma composição química. Os ângulos são expressos em função de seus cossenos. Foi utilizada uma superfície modificada quimicamente com o composto AKD (dimero de alquilceto) <sup>1</sup>, e por fim, foi acrescentado 1,4-dioxano na água ( $C_4H_8O_2$ ), com o intuito de variar a tensão interfacial (SHIBUICHI et al., 1996).

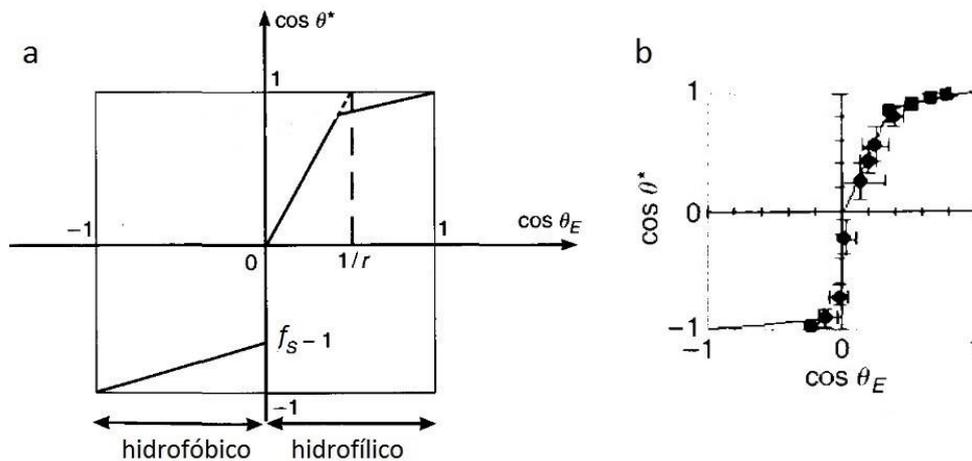


Figura 4.9 – Resultado experimental realizado por S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh e K. Tsujii, os resultados são obtidos para uma situação hidrofóbica ( $\cos\theta < 0^\circ$ ) e hidrofílica ( $\cos\theta > 0^\circ$ ).

Fonte: Adaptado de (GENNES; BROCHARD-WYART; QUERE, 2004).

Para os maiores valores da tensão interfacial, lado esquerdo, a gota apresentou os maiores valores do CA ( $\theta > 90^\circ$ ). E à medida que a tensão interfacial diminui, o CA também diminui, lado direito ( $\theta < 90^\circ$ ). Portanto, do trabalho experimental, os autores confirmaram esse resultado com o proposto pela teoria, determinando duas formas de molhabilidade. Constam na literatura resultados semelhantes ao encontrado pelos autores, (KUROKI et al., 2008; BICO; MARZOLIN; QUÉRÉ, 1999; MCHALE; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2004). Logo, variando a estrutura do substrato, como é proposto por Shibuichi, teremos uma mudança do estado de molhabilidade.

Com base no experimento realizado por Shibuichi, estudamos o comportamento de uma gota sobre superfícies plana e estruturada em pilares. Realizamos trezentas e vinte simulações computacionais, figura 4.10. Utilizamos os seguintes parâmetros:  $\lambda=1, 2$  e  $3$  u.e/u.a.,  $T=150$  u.e,  $\gamma_{SL}=160, 150, 145, 130, 120, 115, 110, 107, 105, 100,$  e  $15$  u.e/u.c.

<sup>1</sup>Estão entre os produtos mais empregados na indústria do papel como agente de colagem, usados para aumentar sua hidrofobicidade, melhorando os aspectos superficiais e de impressão do papel, <http://qnint.s bq.org.br/novo/>.

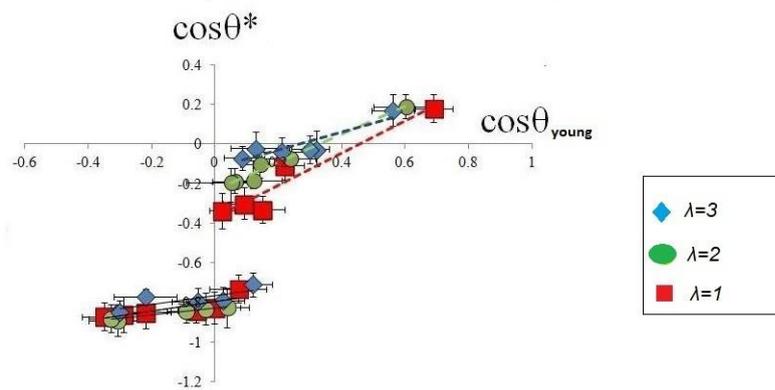


Figura 4.10 - Cosseno do ângulo de contato da superfície estruturada em função do ângulo de contato da superfície plana para diferentes valores de tensão interfacial e  $\lambda$ . Pontos em vermelho, verde e azul,  $\lambda=1, 2$  e  $3$  u.e/u.a., respectivamente. Pontos da esquerda para direita, CB:  $\gamma_{SL}=160, 150, 145, 130, 120, 115$  u.e/u.c. Pontos da esquerda para direita, Wenzel:  $\gamma_{SL}=110, 107, 105, 100, 90$  e  $15$  u.e/u.c.

Fonte: (LOPES et al., 2013).

Nossos resultados mostram que o intervalo  $0^\circ < \cos\theta$  representa o estado Cassie-Baxter, mostrando um comportamento superrepelente. No intervalo de  $\cos\theta > 0^\circ$ , mostra um comportamento não repelente, estado Wenzel. Na literatura temos que a equação que descreve o estado CB é dada pela equação  $\cos\theta_{CB} = -1 + f_s(1 + \cos\theta_{Young})$ . A curva de Cassie-Baxter intercepta o eixo  $\cos\theta$  em  $-0.8 \pm 0.01$ , desta forma, para  $\cos\theta_i = -0.8$  a fração de contato sólido deve ter o valor de  $0.2$ . Este valor é aproximadamente o qual foi utilizado em nossas simulações ( $f_s = 0.21$ ). Nossos resultados ainda mostram que as curvas para Wenzel dependem do valor de  $\lambda$ , convergindo para zero com maior valor de  $\lambda$ .

## 4.2 PARTE II

### Comparação com Modelos Termodinâmicos e de Dinâmica Molecular em 2D

Para que pudéssemos completar nosso estudo, procuramos na literatura trabalhos comparáveis ao nosso, onde fosse envolvido o estudo da transição. Assim, encontramos um trabalho usando a dinâmica molecular, Shahraz et al. (2012, 2013).

Começamos o estudo com o trabalho de Shahraz et al. (2012) como referência. No primeiro trabalho dessa autora, é realizado um estudo teórico sobre as energias de cada estado de molhabilidade. Os autores consideram quatro diferentes modos de molhagem: Cassie, Wenzel, Cassie epitaxial (gota sobre um pilar) e misto (a gota está entre os estados CB e Wenzel), figura 4.11(a-d). Em cada modo é definida a diferença de energia do sistema, ou seja, superfície+ar e superfície+gota+ar. A energia é dada como:

$$\Delta E = A_{LG}\gamma_{LG} + A_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + F_g, \quad (4.1)$$

onde os dois primeiros termos representam a energia interfacial e o último termo mostra o efeito da gravidade. Os termos "A" representam o comprimento axial das interfaces líquido-gás e sólido-líquido, respectivamente, e  $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{SG}$  são as energias interfaciais de líquido-gás, sólido-líquido e sólido-gás, respectivamente.

Para uma gota como mostra a figura 4.11-e, retirada do artigo de Shahraz (2012), o comprimento da interface líquido-gás é a soma do comprimento do líquido em repouso no topo dos pilares, dada como:

$$A_{LG} = 2R\theta + G, \quad (4.2)$$

onde  $R$  é o raio de curvatura da gota,  $G$ <sup>2</sup> é o espaçamento entre os pilares. O comprimento da interface líquido-sólido, pode ser escrita como:

$$A_{SL} = 2R \sin \theta - G. \quad (4.3)$$

A energia gravitacional contribui como:

$$F_g = \pi\rho R_0^2 z_0 g, \quad (4.4)$$

onde  $z_0$  é a elevação do centro de massa da gota em relação à superfície do substrato,  $\rho$  é a densidade do líquido,  $g$  é a gravidade e  $R_0$  é o raio da gota. Substituindo as equações 4.2-4.4 na 4.1,

$$(2R\theta + G)\gamma_{LG} + (2R \sin \theta - G)(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + F_g, \quad (4.5)$$

e relacionando as tensões superficiais apresentadas na equação de Young,

$$\gamma_{LG} \cos \theta_Y = \sigma_{SG} - \gamma_{SL}, \quad (4.6)$$

a diferença de energia pode ser reescrita como,

$$\Delta E = \gamma_{LG}[2R(\theta - \cos \theta_Y \sin \theta) + G(1 + \cos \theta_Y)] + \pi\rho g R_0^2 z_0, \quad (4.7)$$

onde  $z_0$  é obtido através da relação do centro de massa gota em relação à superfície:

$$z_0 = H - R \cos \theta + \frac{2R^3 \sin^3 \theta}{3\pi R_0^2}, \quad (4.8)$$

e o raio da curvatura  $R$  está relacionado com o tamanho da gota  $R_0$ ,

$$R = R_0 \left( \frac{\pi}{\theta - \sin \theta \cos \theta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.9)$$

Definimos os comprimentos e a energia adimensionalmente, como:

$$\bar{H} = \frac{H}{R_0}, \bar{W} = \frac{W}{R_0}, \bar{G} = \frac{G}{R_0} \text{ e } \bar{\Delta E} = \frac{\Delta E}{\gamma_{LG} R_0}.$$

Para cada modo de molhabilidade temos uma expressão para a energia, porém, como nosso estudo é voltado para os estados de molhabilidade CB (4.11-c) e Wenzel (4.11-a), serão apresentados somente suas respectivas equações na sequência. Para

<sup>2</sup>Nos capítulos anteriores definimos  $b$  como sendo o espaçamento entre os pilares. Contudo, nesse capítulo esse parâmetro será chamado de  $G$ , por definição dos autores ( $G=b$ ).

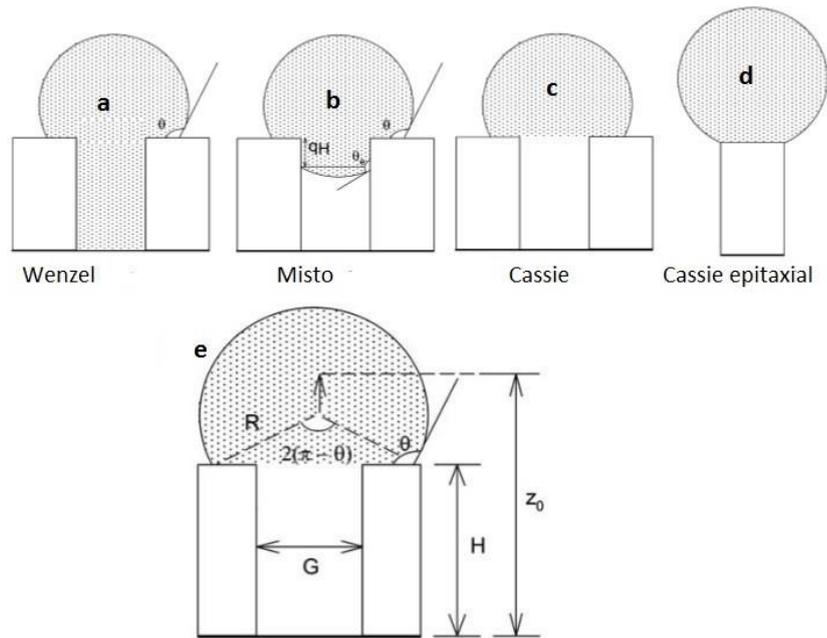


Figura 4.11 - Vários modos de molhabilidade considerado por Shahraz (a-d). Esquema da gota no estado Wenzel (a), no modo misto, entre CB e Wenzel (b), no estado CB e, por fim, no estado CB epitaxial, sob nenhuma cavidade. Em (e) gota sob uma cavidade no estado CB, G e H são a distância e a altura cavidade, respectivamente, R é o raio de curvatura da gota,  $\theta$  é o ângulo de equilíbrio  $z_0$  é a elevação do centro de massa da gota em relação ao substrato.

Fonte: (SHAHRAZ; BORHAN; FICHTHORN, 2012).

Cassie, figura 4.11(c):

$$\overline{\Delta E_c} = 2\overline{R_c}(\theta - \cos\theta \sin\theta) + n\overline{G}(1 + \cos\theta_Y) + B_0 \left( \frac{2}{3}\overline{R_c}^3 \sin^3\theta + \pi(\overline{H} - \overline{R_c}\cos\theta) \right), \quad (4.10)$$

onde n é o número de cavidades sob a gota,  $B_0 = \frac{\rho g R^2}{\gamma_{LG}}$  é definido como o número de Bond, e  $R_c$ , é o raio adimensional da gota no estado CB,

$$\frac{R_c}{R_0} = \overline{R_c} = \left( \frac{\pi}{\theta - \sin\theta \cos\theta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.11)$$

Para Wenzel, figura 4.11(a):

$$\overline{\Delta E_W} = 2\overline{R_W}(\theta - \cos\theta_Y \sin\theta) - 2n\overline{H}\cos\theta_Y + B_0[\frac{2}{3}\overline{R_W}^3 \sin^3\theta + \pi(\overline{H} - n\overline{GH})(\overline{H} - \overline{R_W}\cos\theta) + \frac{1}{2}n\overline{GH}^2] \quad (4.12)$$

onde,

$$\frac{R_W}{R_0} = \overline{R_W} = \left( \frac{\pi - n\overline{HG}}{\theta - \sin\theta \cos\theta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.13)$$

O ângulo de contato para cada modo de molhabilidade é obtido minimizando a expressão da energia correspondente com em relação à  $\theta$ . Os autores utilizaram um algoritmo para determinar o ângulo de contato para a energia mínima na construção dos diagramas de transição em seus estudos (SHAHRAZ; BORHAN; FICHTHORN, 2012). Na sequência desse estudo, (SHAHRAZ, A.; FICHTHORN, K.A., 2013), são realizadas simulações em 2D utilizando dinâmica molecular. Nesse caso são observados como os parâmetros da superfície e do líquido podem interferir na transição. No final desse estudo os autores comparam o diagrama de transição das simulações em 2D com o resultado anterior, obtido pelas equações das energias.

A figura 4.12 traz o diagrama de transição apresentado por Shahraz (2013) do espaçamento entre os pilares ( $\overline{G}$ ) x altura ( $\overline{H}$ ). O resultado obtido pelas simulações mostra uma larga região de transição, região em roxo, e a solução do modelo termodinâmico, que delimita os dois estados, é representado pela linha branca tracejada. Podemos observar que a previsão teórica está dentro da região delimitada pelas simulações.

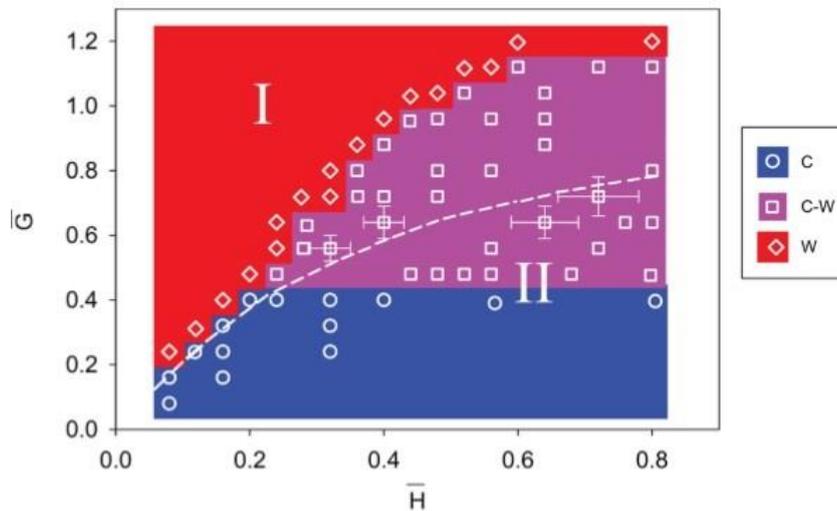


Figura 4.12 - Diagrama de transição para uma superfície hidrofóbica com  $\theta_Y = 126^\circ$  e  $\overline{W} = 0.16$ . As simulações são representadas por símbolos (círculos, quadrados e losangos). Os limites de fase entre os modos de molhagem mais estáveis previstas pelo modelo teórico macroscópico são mostrados pelas linhas tracejadas, e nas regiões I e II correspondem às previsões do modelo para modos Wenzel e Cassie, respectivamente.

Fonte: (SHAHRAZ, A.; FICHTHORN, K.A., 2013).

Com base nos resultados apresentados, realizamos nossas simulações para compreender melhor a transição em nosso modelo, sendo, então, possível fazer uma comparação entre nossas simulações em 2D usando o modelo de Potts (CPM) com o modelo termodinâmico e as simulações da dinâmica molecular (MD).

Primeiramente, vamos apenas variar alguns parâmetros da superfície, tais como a distância ( $G$ ) e a altura entre os pilares ( $H$ ). Utilizamos, em nossas simulações, os seguintes parâmetros:  $\lambda=4$ , valores de tensões superficiais que resultassem no valor do ângulo de contato de Young igual ao obtido por Shahraz,  $\theta_Y=126^\circ$ , então,  $\gamma_{SL}=130$ ,  $\gamma_{Su}=\gamma_{LG}=82$ . Valores do parâmetro de flutuação testados para melhor aproximação,  $T=60, 100, 120$  e  $160$  u.e. Espessura do pilar e raio da gota escolhidos com o mesmo valor de Shahraz,  $R=25$  e  $\bar{W}=0,16$ . Consideramos o valor da gravidade praticamente desprezível, visto que, o acréscimo da mesma pouco mudou na configuração do diagrama (influenciando na inclinação da linha que delimita os dois estados (LOPES et al., 2013)) e também pelo fato do tamanho da gota ser relativamente pequeno (SHAHRAZ; BORHAN; FICHTHORN, 2012).

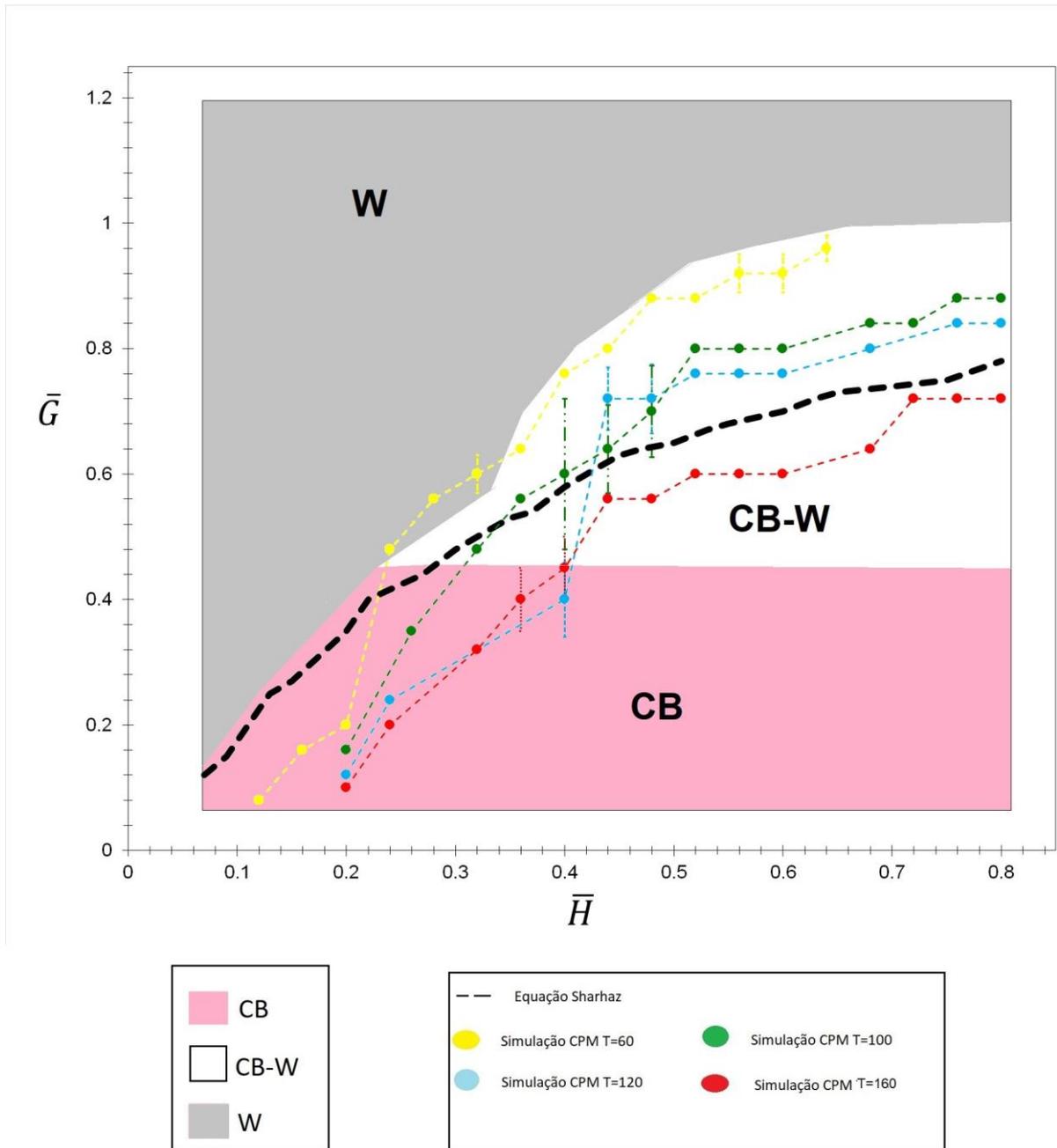
Para determinar os estados de molhabilidade e a região de transição, fixamos um valor para  $\bar{G}$  e  $\bar{H}$ , onde foi observado se esse ponto corresponde a um dos estados de molhabilidade: CB ou Wenzel ou região de transição. A figura 4.13 mostra o resultado do nosso diagrama de transição entre estados (pontos - amarelo, azul claro, verde, e vermelho) para os diferentes conjuntos de parâmetros, onde foram variados os valores de  $\bar{G} = G/R_0$ ,  $\bar{H} = H/R_0$  e  $T$ . Foram realizadas 250 simulações para a construção desse diagrama, em média, duas simulações para cada ponto. Para as regiões que delimitam os estados de molhabilidade, fizemos em torno de 5-7 simulações, para que fosse possível confirmar a transição. Alguns desses pontos apresentam barras de erros, pois existe uma incerteza na posição da transição.

Nesse diagrama foi colocado o resultado obtido por Shahraz, linha tracejada, mostrando a previsão teórica da transição (SHAHRAZ; BORHAN; FICHTHORN, 2012). As regiões que correspondem aos estados CB (rosa) e Wenzel (cinza) e a região de transição entre estados (branco) correspondem tanto as nossas simulações como as de Shahraz, ambas em 2D.

Dos nossos resultados podemos observar que as nossas simulações se aproximam da previsão teórica e estão dentro da região delimitada pelo modelo termodinâmico em 2D com a dinâmica molecular. Avaliamos o comportamento de  $T$  para validar seu efeito nos resultados; através disso, é possível afirmar que o parâmetro de flutuação afeta pouco, no entanto, ocasiona sua translação vertical. Quanto maior for  $T$ , menor será a região de CB, pois a transição será facilitada e, conseqüentemente, mais estados Wenzel terá. O valor de  $T=160$  u.e. em nenhum momento intercepta a equação prevista por Shahraz, ao contrário dos demais valores.

A estabilidade do estado CB é influenciada pelos parâmetros/geometria dos pilares da superfície estudada (CAI et al., 2016). Vimos que, quando a gota está no estado CB, geralmente, só é capaz de vencer a barreira de energia entre os estados e ultrapassar para o estado Wenzel, caso o pilar seja suficientemente pequeno ( $\bar{H} < 0,2$ ). Esse fator é observado tanto em nossas simulações como nos resultados de Shahraz. Esse valor de  $\bar{H}$  é o limite para a transição, no caso das simulações. Para valores inferiores à  $\bar{H} < 0,2$  e  $T \geq 100$ , só existe o estado Wenzel.

Através do estudo do nosso modelo, foi possível construir um diagrama de transição de estados e confrontá-lo com um modelo diferente do qual trabalhamos (LOPES; MOMBACH, 2017) visto que não há dados experimentais em 2D.



**Figura 4.13** - Diagrama de transição para uma superfície hidrofóbica com  $\theta_Y = 126^\circ$  e  $\bar{W} = 0.16$ . As nossas simulações são representadas por pontos em vermelho, azul claro, verde e amarelo, para os valores de  $T = 160, 120, 100$  e  $60$  u.e., respectivamente. Alguns pontos apresentam barras de erros, pois nessa região existe uma incerteza para determinar a transição. Linha tracejada mostra os dados retirados de Shahraz (2013). As regiões coloridas indicam os regimes de molhabilidade, Wenzel (rosa) e Cassie (cinza), respectivamente. Região em branco mostra a zona de transição para ambos os estudos.

Fonte: Adaptado de (LOPES; MOMBACH, 2017).

Da figura 4.13 utilizaremos os resultados das transições com os parâmetros  $T = 60$  u.e (pontos em amarelo) e  $T = 120$  u.e. (pontos em azul) para que possamos compará-los com diferentes superfícies.

### Análise sobre as modificações na superfície

Com o avanço dos estudos sobre a molhabilidade de superfícies, é possível encontrar na literatura trabalhos que comparam diferentes padrões de superfícies. Entre eles, Grewal (2014) faz uma comparação entre superfícies com dimensões semelhantes, usando pilares cilíndricos e com a forma de "cogumelo". Observa-se que a superfície com forma de "cogumelo" é capaz de conter a interface líquido-ar de forma mais eficiente, levando ao estado CB. Enquanto, superfícies com padrões cilíndricos são incapazes de reter a interface líquido-ar e tornam-se completamente submersa (estado Wenzel) como mostra a figura 4.14.

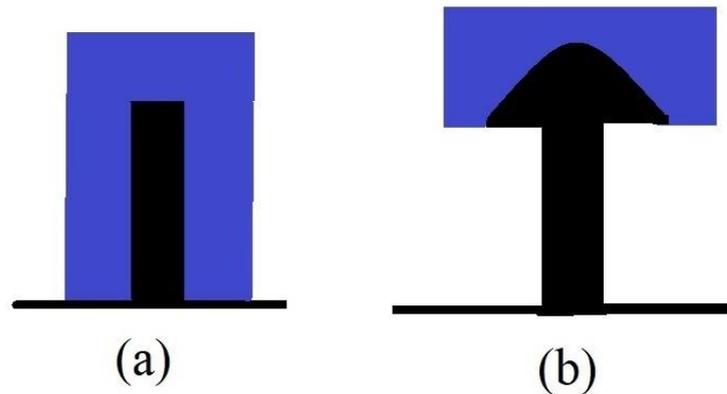


Figura 4.14 - Representação do comportamento da gota sobre as superfícies: (a) de pilares e com (b) reentrâncias na forma de "cogumelo".

Com isso, completamos nosso estudo analisando como modificações na estrutura da superfície pode afetar a linha de transição dos estados. Observamos a transição de estado para as seguintes superfícies: (I) estruturada em pilares, (II) com reentrâncias em formato de "T" e (III) com reentrâncias de "cogumelo". Usamos dois valores para o parâmetro de flutuação,  $T=60$  e  $120$  u.e. Para que pudéssemos analisar o comportamento do líquido sobre as diferentes formas de superfície, fixamos o valor da extensão da reentrância,  $\bar{d} = 0,16$ , com o mesmo valor da espessura do pilar ( $\bar{W}$ ) na superfície estruturada. Desse modo, modelamos apenas o formato da reentrância, assim sendo, mantida a mesma distância entre os pilares ( $\bar{G}$ ) nas três superfícies de estudo. Os valores dos parâmetros utilizados no estudo são apresentados na tabela 4.2.

Superfícies	$\bar{W}$	$\bar{d}$
Pilares	0,16	-
"T"	0,08	0,16
"Cogumelo"	0,08	0,16

Tabela 4.2 - Valores fixados para os parâmetros das superfícies estudadas.

A figura 4.14 (1-6) mostra imagens da gota sobre as superfícies estruturada em pilares, em formatos de "T" e de "cogumelo", respectivamente,  $T=120$  (1,2 e 3),  $T=60$  (4,5 e 6),  $\lambda=4$ ,  $\bar{H}=0,32$ ,  $\bar{G}=0,28$ ,  $\bar{W}=0,16$  (1 e 4) e  $\bar{W}=0,08$  (2,3,5 e 6).

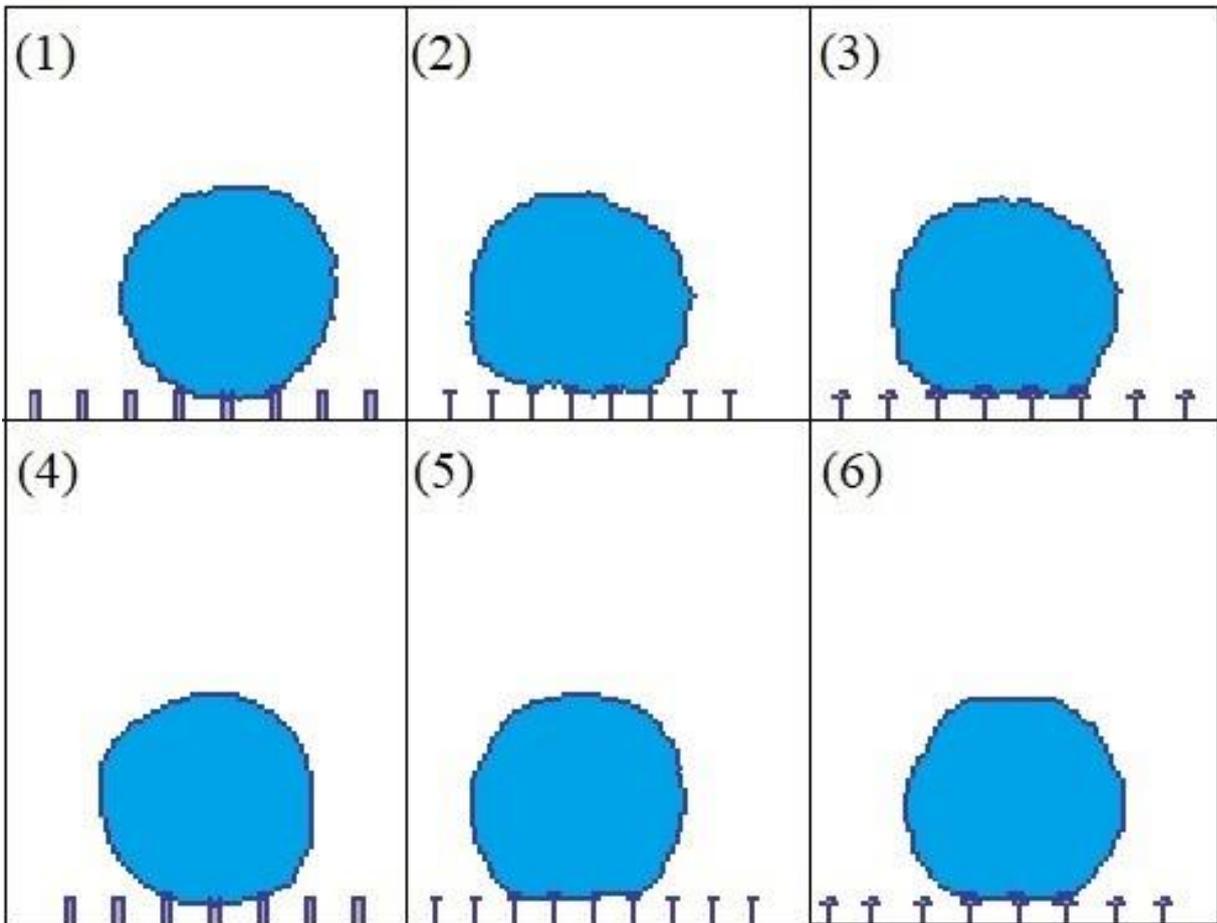


Figura 4.15 - Gotas sobre as superfícies estruturada em pilares (1 e 4), em forma de "T" (2 e 5) e em forma de "cogumelo" (3 e 6). Para os valores de  $\bar{H}=0,32$ ,  $\bar{G}=0,28$ ,  $\lambda=4$ ,  $T=120$  u.e. (1,2 e 3) e  $T=60$  u.e. (4,5 e 6).

Para a construção desse diagrama de estados, realizamos 40 simulações para as duas superfícies com reentrâncias de "T" e de "cogumelo", usando os valores para o parâmetro de flutuação  $T=60$  e  $120$  u.e. O resultado das simulações é mostrado na figura 4.15. Através dos resultados obtidos podemos concluir que: (I) Em virtude das modificações na superfície o parâmetro de flutuação,  $T$ , não interfere na linha de transição de estados. (II) Tanto a superfície com reentrâncias de "T" como a de "cogumelo", dificultam a transição de estados, quando comparadas com a superfície estruturada em pilares. Isto é, para essas duas superfícies temos uma diminuição na região do estado Wenzel. Tornando assim, o estado CB mais estável. Devido a presença dessas reentrâncias, existe uma larga interface de líquido-gás nos estados de transição que impede a mudança de estado (GREWAL et al., 2014). Podemos encontrar resultados semelhantes ao nosso nos estudos de Savoy (2012) e Kusumaatmaja (2017). Onde, os autores observaram que a barreira de energia entre os dois estados é ampliada devido as reentrâncias existentes na superfície. Para essas novas configurações de superfícies, ultrapassar a barreira de energia entre os estados CB e Wenzel, tornou-se mais difícil. Desta forma, a presença de reentrâncias é, de fato, um empecilho para que ocorra a transição do estado Cassie para estado Wenzel. (III) Existe um valor limite de  $\bar{H}$  para o estado CB. Nas superfícies com reentrâncias de "T" com  $T=60$  u.e. e de "cogumelo" com  $T=120$  e  $60$  u.e. teremos somente o estado Wenzel quando

$\bar{H} \leq 0,16$ . E na superfície com reentrâncias de "T" com  $T=120$  u.e.,  $\bar{H} \leq 0,12$  é o valor limite para CB.

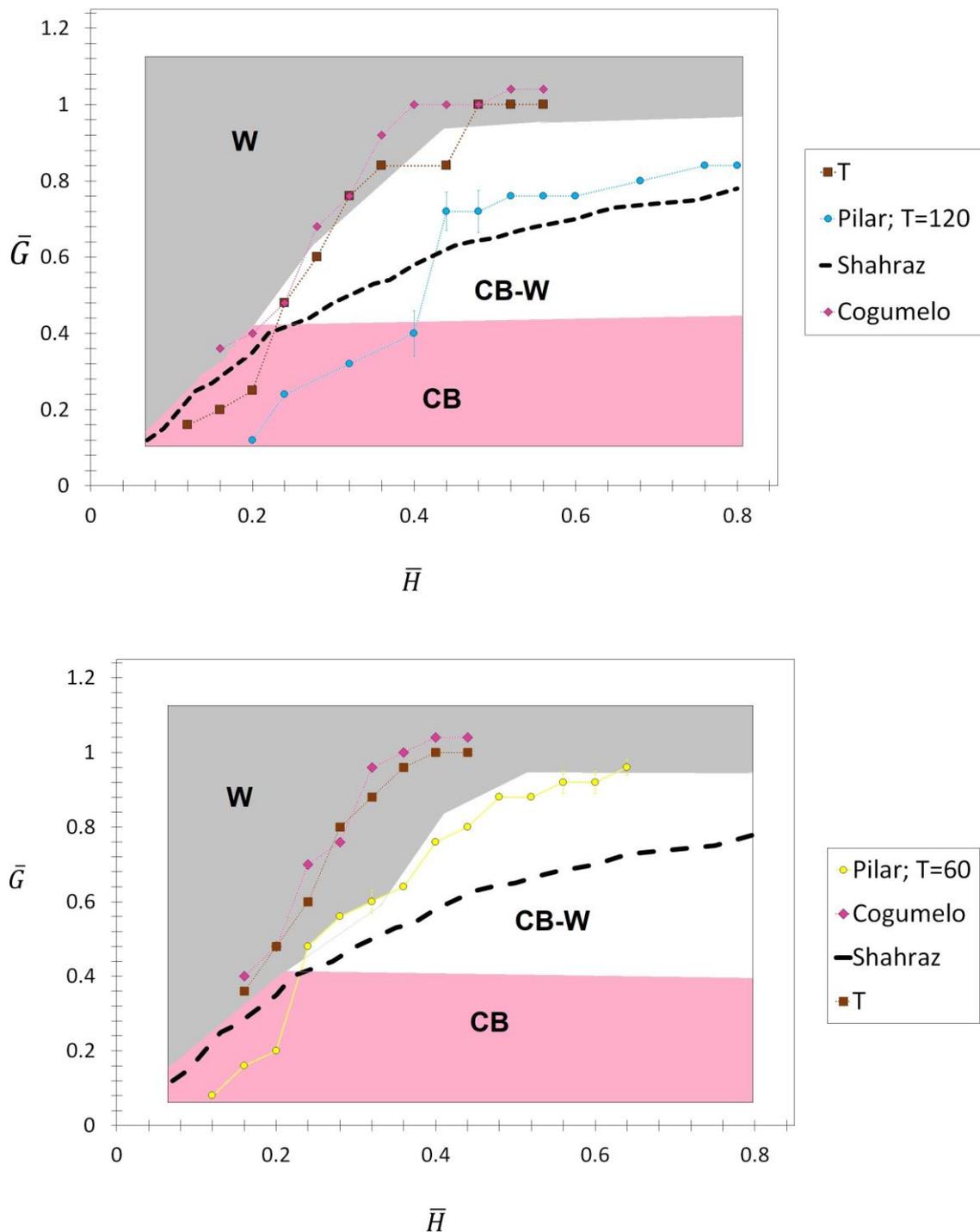


Figura 4.16 - Diagrama de transição para superfícies: (a) estruturada em pilares (pontos em azul claro), com reentrâncias de T (quadrados em marrom) e cogumelo (losangos em rosa) para  $T=120$  u.e. (b) Estruturada em pilares (pontos em amarelo), com reentrâncias de T (quadrados em marrom) e cogumelo (losangos em rosa) para  $T=60$  u.e. Linha tracejada mostra os dados retirados de Shahraz (2013). A região em cinza indica o estado de molhabilidade Wenzel e a região em rosa o estado Cassie-Baxter. A região em branco mostra a zona de transição.

E para finalizar o estudo sobre as modificações das superfícies, medimos os valores dos ângulos de contato na região próxima à linha de transição de estados, sabendo que nessa região encontramos a gota no estado CB e os maiores valores do ângulo de contato. Para a construção do próximo diagrama, utilizamos cinco simulações para cada ponto e foram medidos os seus ângulos. A figura 5.6 mostra o ângulo de contato em função da altura do pilar. A superfície estruturada em pilares (pontos em verde) apresentou os menores valores do ângulo de contato, variando em um intervalo de  $130^\circ$ - $140^\circ$ . Enquanto isso, as superfícies em formatos de "T" e de "cogumelo" apresentaram os maiores valores de ângulo de contato, variando entre  $151^\circ$ - $159^\circ$ . Em nossos estudos observamos que para as superfícies que apresentam reentrâncias sobre os pilares houve um aumento no valor do ângulo. Contudo, na superfície de pilares os valores de  $\theta$  ainda estão no intervalo de valores que caracteriza o comportamento hidrofóbico. Como utilizamos parâmetros (tensões superficiais) que simulassem o comportamento de uma gota de água, na análise de  $\theta$ , existe uma pequena diferença entre os ângulos de cada superfície. É possível notar a influência das reentrâncias da superfície sobre  $\theta$ , quando tem-se trabalhado com tensões inferiores a da água. Esses líquidos em contato com essa superfície apresentam valores de  $\theta$  variando entre  $140^\circ$ - $160^\circ$  (LIU; KIM, 2014).

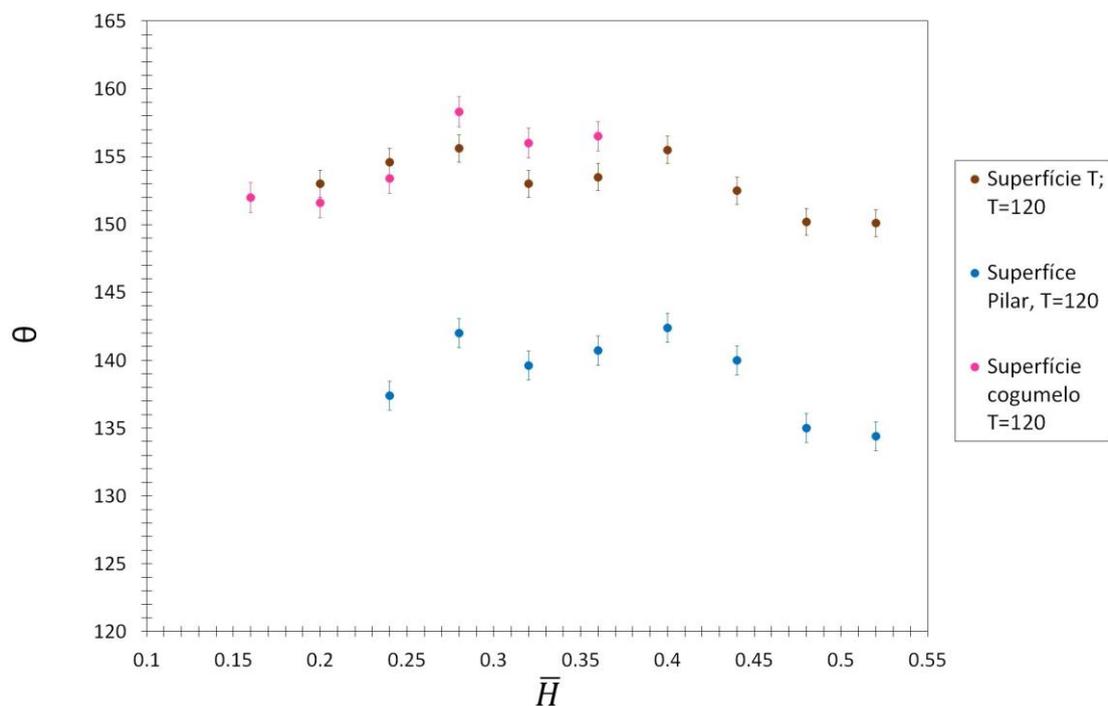


Figura 4.17 - Ângulo de contato em função da altura do pilar para as superfícies: estruturada em pilares (pontos em azul), em formatos de "T" (pontos em marrom) e de "cogumelo"(pontos em rosa) para  $T=120$  u.e.

Nosso estudo sobre as modificações na superfície está de acordo com os trabalhos encontrados na literatura. Apresentamos duas superfícies com reentrâncias, "T" e "cogumelo", e como é previsto, a presença das reentrâncias dificulta a transição entre CB e Wenzel.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos um modelo bidimensional baseado no modelo de Potts celular (CPM) para sistemas compostos por superfícies estruturadas em pilares e com reentrâncias em contato com uma gota. Comparamos nosso modelo em 2D com estudos teóricos e experimentais que encontramos na literatura, com o intuito de determinar e analisar a transição entre Cassie-Baxter (CB) e Wenzel.

Sobre o estudo da molhabilidade de superfícies, procuramos determinar quais os parâmetros topológicos que poderiam intensificar o caráter superhidrofóbico e influenciar na transição de estados. Sendo possível, assim, construir um diagrama de transição do estado CB para o estado Wenzel. Com o diagrama de transição pronto, podemos afirmar que: (I) Os menores valores do parâmetro de flutuação  $T$  e da fração de contato sólido ( $f_s$ ) correspondem à menor histerese, sendo que,  $T$  independe da região e ( $f_s$ ) diminui à medida que aproxima-se da linha de transição. (II) O maior valor de  $\lambda$  ( $\lambda=4$ ) está associado ao menor valor da histerese. (III) Quanto maior o valor de  $\lambda$ , menor será a quantidade da área que a gota ocupa entre as cavidades. Ou seja, mais distante de Wenzel estará e, portanto, menor a histerese. (IV) Os maiores valores de  $CA$  e (V) o caráter superhidrofóbico são encontrados na região próxima à transição de estados.

Com base no trabalho experimental de Shibuichi et al. (1996) comparamos nossas simulações através de modificações dos valores das tensões sólido-líquido, para que pudéssemos observar o comportamento da gota sobre superfícies plana e estruturada em pilares. Disso obtivemos (VI) um diagrama de fases para os ângulos de contato que aproximou-se dos resultados experimentais encontrados na literatura.

Foram comparados dois modelos bidimensionais, o nosso utilizando o CPM com o de dinâmica molecular, sugerido por Shahrzad (2012, 2013). Dos resultados obtidos, podemos observar que: (VII) as nossas simulações aproximam-se da previsão teórica e estão dentro da região delimitada pelas simulações em 2D com o modelo de dinâmica molecular; (VIII) sobre o parâmetro  $T$ , é possível afirmar que pouco afeta, no entanto, ocasiona sua translação vertical. Quanto maior for  $T$ , menor será a região de CB, pois a transição será facilitada e, conseqüentemente, mais estados Wenzel terá. O valor de  $T=160$  u.e. em nenhum momento intercepta a equação prevista por Shahrzad, ao contrário dos demais valores; (IX) os parâmetros/geometria dos pilares da superfície estudada interferem na estabilidade de CB. A gota no estado CB, geralmente, só é capaz de vencer a barreira de energia entre os estados e ultrapassar para o estado Wenzel, caso o pilar seja suficientemente pequeno ( $\overline{H} < 0, 2$ ). Esse fator é observado tanto em nossas simulações como nos resultados de Shahrzad. Entretanto, somente para as nossas simulações,  $\overline{H} = 0, 2$  é o valor limite para a transição. Para valores inferiores à  $\overline{H} < 0, 2$  e  $T \geq 100$ , só existe o estado Wenzel.

E para finalizar o estudo, analisamos como as modificações na superfície poderiam interferir na linha de transição. Tendo como base o diagrama do estudo anterior (fig. 4.13), acrescentamos reentrâncias sobre cada pilar. Trabalhamos com dois tipos de reentrância e com valores de  $T=60$  e  $120$ , conseguimos demonstrar que o acréscimo de reentrâncias sobre os pilares irá afetar a linha de transição de estados. Desse estudo: (X) para as superfícies com reentrâncias, o parâmetro  $T$  praticamente não interfere na linha de transição; (XI) as superfícies com reentrâncias de formatos "T" e "cogumelo" tornam-se um empecilho para que a gota transite de CB para Wenzel. Di-

ante disso, há um aumento na região de CB. (XII) E por fim, sobre o CA em função da altura dos pilares para as superfícies com reentrâncias, verificamos que a presença dessas alterações na superfície tiveram como consequência o aumento significativo no CA, quando comparados com a superfície de pilares.

Através dos resultados que foram obtidos, podemos afirmar que o modelo de Potts utilizado nas simulações em 2D para o estudo de superhidrofobicidade, é satisfatório com os resultados experimentais que encontramos na literatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHUSSEIN, A. T. et al. Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 384, p. 311-332, 2016.

ACATAY, K. et al. Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process. ACS (American Chemical Society), 2005.

BARBIERI, L.; WAGNER, E.; HOFFMANN, P. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. **Langmuir**, ACS Publications, v. 23, n. 4, p. 1723-1734, 2007.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, Springer, v. 202, n. 1, p. 1-8, 1997.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. **Ultramicroscopy**, Elsevier, v. 107, n. 10, p. 1033-1041, 2007.

BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUÉRÉ, D. Pearl drops. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 47, n. 2, p. 220, 1999.

BORMASHENKO, E. Liquid marbles: properties and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Elsevier, v. 16, n. 4, p. 266-271, 2011.

BORMASHENKO, E. Physics of solid-liquid interfaces: From the young equation to the superhydrophobicity. **Low Temperature Physics**, AIP Publishing, v. 42, n. 8, p. 622-635, 2016.

BORMASHENKO, E. et al. Vibration-induced cassie-wenzel wetting transition on rough surfaces. **Applied physics letters**, AIP Publishing, v. 90, n. 20, p. 201917, 2007.

CAI, T.-m. et al. Investigation of cassie-wenzel wetting transitions on microstructured surfaces. **Colloid and Polymer Science**, Springer, v. 294, n. 5, p. 833-840, 2016.

CHEN, X.; WEIBEL, J. A.; GARIMELLA, S. V. Water and ethanol droplet wetting transition during evaporation on omniphobic surfaces. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 17110, 2015.

FERNANDES, H. C.; VAINSTEIN, M. H.; BRITO, C. Modeling of droplet evaporation on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 31, n. 27, p. 7652-7659, 2015.

FORSBERG, P. S. et al. Contact line pinning on microstructured surfaces for liquids in the wenzel state. **Langmuir**, ACS Publications, v. 26, n. 2, p. 860-865, 2009.

GENNES, P.-G. D. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of modern physics**, APS, v. 57, n. 3, p. 827, 1985.

GENNES, P.-G. D.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves**. [S.l.]: Springer Science & BusinessMedia, 2013.

GENNES, P.-G. de; BROCHARD-WYART, F.; QUERE, D. Capillarity and wetting phenomena: Drops. **Bubbles, Pearls, Waves**, v. 291, 2004.

GLAZIER, J. A.; GRANER, F. Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells. **Physical Review E**, APS, v. 47, n. 3, p. 2128, 1993.

GREWAL, H. S. et al. Effect of topography on the wetting of nanoscale patterns: experimental and modeling studies. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 24, p. 15321-15332, 2014.

GUO, Q. et al. Condensation of droplets on nanopillared hydrophobic substrates. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 8, p. 1182-1188, 2014.

HE, B.; PATANKAR, N. A.; LEE, J. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 19, n. 12, p. 4999-5003, 2003.

IDIART, M. A.; LEVIN, Y. Rupture of a liposomal vesicle. **Physical Review E**, APS, v. 69, n. 6, p. 061922, 2004.

JEEVAHAN, J. et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. **Journal of Coatings Technology and Research**, Springer, p. 1-20.

JR, R. E. J.; DETTRE, R. H. Contact angle hysteresis. iii. study of an idealized heterogeneous surface. **The journal of physical chemistry**, ACS Publications, v. 68, n. 7, p. 1744-1750, 1964.

JUNG, Y.; BHUSHAN, B. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. **Journal of microscopy**, Wiley Online Library, v. 229, n. 1, p. 127-140, 2008.

KIJLSTRA, J.; REIHS, K.; KLAMT, A. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 206, n. 1, p. 521-529, 2002.

KIM, B. et al. Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surface obtained using reactive ion etching and duplication with polydimethylsiloxane mould. **Micro & Nano Letters**, IET, v. 8, n. 10, p. 691-695, 2013.

KOISHI, T. et al. Coexistence and transition between cassie and wenzel state on pillared hydrophobic surface. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 106, n. 21, p. 8435-8440, 2009.

KUBIAK, K. et al. Wettability versus roughness of engineering surfaces. **Wear**, Elsevier, v. 271, n. 3, p. 523-528, 2011.

KUROKI, K. et al. Unconventional pairing originating from the disconnected fermi surfaces of superconducting lafeaso 1- x f x. **Physical Review Letters**, APS, v. 101, n. 8, p. 087004, 2008.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 7, p. 457-460, 2003.

LANDAU, D. P.; BINDER, K. **A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics**. [S.l.]: Cambridge university press, 2014.

LEE, J. S.; LEE, J. S. Multiphase static droplet simulations in hierarchically structured super-hydrophobic surfaces. **Journal of Mechanical Science and Technology**, Springer, v. 30, n. 8, p. 3741-3747, 2016.

LIU, T.; KIM, C.-J. Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids. 2014.

LOPES, D. M.; MOMBACH, J. C. Two-dimensional wetting transition modeling with the potts model. **Brazilian Journal of Physics**, Springer, v. 47, n. 6, p. 672-677, 2017.

LOPES, D. M. et al. Cassie-baxter to wenzel state wetting transition: a 2d numerical simulation. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 46, p. 24530-24534, 2013.

MCHALE, G.; SHIRTCLIFFE, N.; NEWTON, M. Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 20, n. 23, p. 10146-10149, 2004.

MIWA, M. et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 16, n. 13, p. 5754-5760, 2000.

NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of botany**, Annals Botany Co, v. 79, n. 6, p. 667-677, 1997.

NOSONOSKY, M; BHUSHAN, B. Why re-entrant surface topography is needed for robust oleophobicity. **Phil. Trans. R. Soc. A**, The Royal Society, v. 374, n. 2073, p. 20160185, 2016.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Energy transitions in superhydrophobicity: low adhesion, easy flow and bouncing. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 20, n. 39, p. 395005, 2008.

OLIVEIRA, L. R. de et al. Two-dimensional modeling of the superhydrophobic behavior of a liquid droplet sliding down a ramp of pillars. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 8, p. 3763-3765, 2011.

ONDA, T. et al. Super-water-repellent fractal surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 12, n. 9, p. 2125-2127, 1996.

PANTER, J. R.; KUSUMAATMAJA, H. The impact of surface geometry, cavitation, and condensation on wetting transitions: Posts and reentrant structures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 8, p. 084001, 2017.

PATANKAR, N. A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 19, n. 4, p. 1249-1253, 2003.

PATANKAR, N.A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 20, n. 17, p. 7097-7102, 2004.

PATANKAR, N.A. Hysteresis with regard to cassie and wenzel states on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 26, n. 10, p. 7498-7503, 2010.

PIRAT, C. et al. Multiple time scale dynamics in the breakdown of superhydrophobicity. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 81, n. 6, p. 66002, 2008.

RAN, C. et al. Wetting on nanoporous alumina surface: transition between wenzel and cassie states controlled by surface structure. **Langmuir**, ACS Publications, v. 24, n. 18, p. 9952-9955, 2008.

SAS, I. et al. Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Wiley Online Library, v. 50, n. 12, p. 824-845, 2012.

SAVOY, E. S.; ESCOBEDO, F. A. Molecular simulations of wetting of a rough surface by an oily fluid: Effect of topology, chemistry, and droplet size on wetting transition rates. **Langmuir**, ACS Publications, v. 28, n. 7, p. 3412-3419, 2012.

SHAHRAZ, A.; BORHAN, A.; FICHTHORN, K. A. A theory for the morphological dependence of wetting on a physically patterned solid surface. **Langmuir**, ACS Publications, v. 28, n. 40, p. 14227-14237, 2012.

SHAHRAZ, A.; FICHTHORN, K.A. Wetting on physically patterned solid surfaces: the relevance of molecular dynamics simulations to macroscopic systems. **Langmuir**, ACS Publications, v. 29, n. 37, p. 11632-11639, 2013.

SHIBUICHI, S. et al. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 100, n. 50, p. 19512-19517, 1996.

SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 161, n. 1, p. 124-138, 2010.

SUSARREY-ARCE, A. et al. Absence of an evaporation-driven wetting transition on omniphobic surfaces. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 38, p. 9765-9770, 2012.

TIAN-QING, L. et al. Theoretical analysis of droplet transition from cassie to wenzel state. **Chinese Physics B**, IOP Publishing, v. 24, n. 11, p. 116801, 2015.

TUBERQUIA, J. C.; SONG, W. S.; JENNINGS, G. K. Investigating the superhydrophobic behavior for underwater surfaces using impedance-based methods. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 83, n. 16, p. 6184-6190, 2011.

TUTEJA, A. et al. Robust omniphobic surfaces. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 105, n. 47, p. 18200-18205, 2008.

WAGNER, P. et al. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. **Journal of Experimental Botany**, Soc Experiment Biol, v. 54, n. 385, p. 1295-1303, 2003.

WANG, B. et al. Advances in the theory of superhydrophobic surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 38, p. 20112-20127, 2012.

WANG, G.; JIA, Z.-h.; YANG, H.-n. Stability of a water droplet on micropillared hydrophobic surfaces. **Colloid and Polymer Science**, Springer, v. 294, n. 5, p. 851-858, 2016.

WANG, L.; WEI, J.; SU, Z. Fabrication of surfaces with extremely high contact angle hysteresis from polyelectrolyte multilayer. **Langmuir**, ACS Publications, v. 27, n. 24, p. 15299-15304, 2011.

YEH, K.-Y.; CHEN, L.-J.; CHANG, J.-Y. Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 24, n. 1, p. 245-251, 2008.

ZHANG, B.; ZHANG, X. Elucidating nonwetting of re-entrant surfaces with impinging droplets. **Langmuir**, ACS Publications, v. 31, n. 34, p. 9448-9457, 2015.

ZHANG, P.; LV, F. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. **Energy**, Elsevier, v. 82, p. 1068-1087, 2015.