

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

**SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO
SUPERHIDROFÓBICO EM RAMPAS DE PILARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DAISIANE MOLINOS LOPES

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO SUPERHIDROFÓBICO EM RAMPAS DE PILARES

por

Daisiane Molinos Lopes

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), com requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: José Carlos Merino Mombach

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

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

A Comissão Examinadora, abaixo e assinada
aprova a Dissertação de Mestrado

**SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO SUPERHIDROFÓBICO EM
RAMPAS DE PILARES**

elaborada por
Daisiane Molinos Lopes

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

José Carlos Merino Mombach, Dr.
(Presidente/Orientador)

Gilberto Lima Thomas, Dr. (UFRGS)

Marcos Antonio Villetti, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 28 de Agosto de 2014

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, José Carlos Merino Mombach, pela confiança desde o início dessa jornada e pelo aprendizado. Aos meus pais e irmão, por todo incentivo, amor incondicional e paciência. A professora Stella Ramos pelo auxílio no projeto. A CAPES pelo financiamento nesse projeto. Aos meus amigos e primos que sempre estiveram ao meu lado. A Luciana de Oliveira por todo o apoio e ensinamento.

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

Simulação do comportamento superhidrofóbico em rampas de pilares

AUTORA: Daisiane Molinos Lopes

ORIENTADOR: José Carlos Merino Mombach

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 28 de Agosto de 2014.

Neste trabalho apresentamos uma simulação bidimensional baseada no modelo celular de Potts (CPM) sobre as propriedades de superfícies hidrofóbicas lisas e estruturada em pilares. Para que uma superfície tenha um comportamento superhidrofóbico, uma gota de água depositada sobre ela deverá ter: (I) alto valor do ângulo de contato ($\theta > 150^\circ$), (II) baixa histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta < 10^\circ$) e (III) alta velocidade de deslize. Utilizando uma superfície lisa com caráter hidrofóbico, modificamos a sua estrutura com o objetivo de obtermos uma superfície com caráter superhidrofóbico. Estruturamos essa superfície com pilares e variamos a distância (b) e a altura dos pilares (h) para analisar como esses parâmetros podem influenciar no fenômeno da superhidrofobicidade. Ainda analisamos como o parâmetro λ (relacionado ao inverso da compressibilidade do líquido) o parâmetro de flutuação (T) e a gravidade interferem no sistema. Observamos que a fração de contato entre o sólido e o líquido (f) tem forte influência sobre a superhidrofobicidade como mencionado nos itens I, II e III acima. Desse estudo foi possível determinar uma região de valores de f , onde o comportamento superhidrofóbico é intensificado, ou seja I, II e III são satisfeitos. No estudo da transição de estados analisamos como a variação dos parâmetros do modelo influenciam na passagem de Cassie para Wenzel. Os resultados obtidos em nossas simulações são coerentes com os resultados experimentais encontrados na literatura.

ABSTRACT

Dissertation

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

Simulation behaviour of superhydrophobic in ramps pillars

AUTHOR: Daisiane Molinos Lopes

ADVISER: José Carlos Merino Mombach

Santa Maria, August 28th, 2014

We present a two-dimensional simulation based on the cellular Potts model (CPM) of the properties of smooth and pillar structured hydrophobic surfaces. For a surface having superhydrophobic behavior, a drop of water deposited on it should have: (I) high-value of contact angle ($\theta > 150^\circ$), (II) low hysteresis ($\Delta\theta < 10^\circ$) and (III) high sliding speed. Using a smooth surface with hydrophobic character we modify its structure for the purpose to obtain a surface with superhydrophobic character. On this structured surface with pillars we varied the distance (b) and the height of the pillars (h) to analyze how these parameters can influence the superhydrophobic phenomenon. We also analyzed how the parameter λ (related to the inverse of the compressibility of the liquid), the parameter fluctuation (T) and gravity interfere in the system. We observed that the contact fraction (f) between the liquid and the solid has strong influence on superhydrophobicity as mentioned in items I, II and III above. This study was able to determine a region of values f , where superhydrophobic behavior is intensified, i.e, I, II and III are satisfied. In the study of state transition we analyze how the variation of the model parameters influence the passage from Cassie to Wenzel states. The results obtained in our simulations are consistent with experimental results found in literature.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Comportamento das gotas de água sobre a folha de Lótus. Devido as propriedades da superfície da folha a gota possui uma pequena área de contato com a mesma. Tendo assim, uma forma quase esférica.....14
- Figura 1.2** – Visão microscópica da superfície da folha de Lótus mostrando as microestruturas presentes, as gotículas de água depositadas sobre essa superfície ficam sobre as extremidades dessas microestruturas.....15
- Figura 1.3** – Diagrama da tensão superficial. Moléculas no interior do líquido: força média resultante nula. Moléculas na divisa com a interface do gás possuem uma força média resultante diferente de zero.....16
- Figura 1.4** – Diagrama mostrando como é realizada a medida da tensão (σ) superficial de um líquido. Uma força $|F|$ é aplicada sobre um fio de comprimento L preso a um filme líquido (a). Considerando que o trabalho realizado pela força em um deslocamento infinitesimal dx causa um aumento de área na membrana do líquido (b). O modulo da tensão superficial é a razão entre o trabalho realizado com a variação da área da membrana do líquido.....17
- Figura 1.5** – Os dois modos de umedecimento, (a) molhagem parcial $S < 0$, onde a gota forma um ângulo de equilíbrio com a superfície lisa e (b) molhagem total $S > 0$18
- Figura 1.6** – 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 o qual une esses três meios é mostrado em (b).....19
- Figura 1.7** Equilíbrio vetorial da gota em repouso sobre uma superfície lisa é dado pelo equilíbrio de três forças, ou seja, as tensões interfaciais, entre sólido e líquido γ_{SL} , entre sólido e gás γ_{LG} e entre líquido e gás γ_{LG} , resultam na equação de Young.....19
- Figura 1.8** – Diagrama de forças que atuam no sistema constituído por uma gota, rodeada de gás em contato com uma superfície sólida.....20
- Figura 1.9** – (a) e (b) Líquido em contato com uma superfície hidrofílica, $\theta < 90^\circ$. (b) Gota de água sobre uma superfície de vidro.....21
- Figura 1.10** – (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 a presença do spray Lotus, fica quimicamente modificado, tendo assim as propriedades de uma superfície hidrofóbica. Spray hidrofóbico criado pela BASF.....22
- Figura 1.11** – Gota de água sobre a superfície superhidrofóbica fabricada com aplicação de OTS (octadeciltrichlorosilane - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) com a presença de monocamadas de silício. Nessa superfície o ângulo de contato entre a gota e o sólido é superior à 150° . Quando depositada sobre uma superfície superhidrofóbica a área de contato entre a gota e o substrato é mínimo, o que resulta na forma quase

perfeitamente	esférica	da
gota.....		23
Figura 1.12 – (a) A figura mostra a variação do volume da gota com o auxílio de uma seringa. O ângulo de avanço quando é aumentado o volume da gota, (b) ângulo de recuo quando é diminuído o volume, a diferença entre esses ângulos é a histerese do ângulo de contato.....		24
Figura 1.13 – Gota depositada sobre uma superfície inclinada. Onde o ângulo de avanço θ_A é a parte frontal da gota o ângulo de recuo θ_R a parte traseira, a diferença entre esses ângulos é a histerese.....		24
Figura 1.14 – Folha de Lótus revestida por fibras, formada a partir da mistura de um polímero hidrofílico (polimetilmetacrilato ou PMMA) e o fluoro POSS (Silésquioxano 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 ($\gamma = 21,7 \text{ mN /m}$).....		26
Figura 1.16 – (a) O estado Wenzel, homogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada de pilares, (b) detalhe mostrando que a gota ocupa o espaço entre os pilares.....		27
Figura 1.17 – Diagrama mostra uma gota no estado Wenzel tendo um deslocamento dx da linha de contato com uma superfície de pilares.....		27
Figura 1.18 – (a) O estado Cassie-Baxter, heterogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada. (b) Detalhe exibindo o ar confinado entre os pilares e o líquido.....		29
Figura 1.19 – Borda da gota sobre um composto quimicamente heterogêneo com um deslocamento dx		30
Figura 2.1 – Diagrama mostra a conexão da rugosidade com mecanismo de autolimpeza. (a) Possuem uma grande área de contato com a superfície lisa, não removendo a sujeira. (b) Ambas, sujeira e água, possuem uma pequena adesão, assim a sujeira é removida.....		33
Figura 2.2 – (a) Gota de água sobre uma superfície superhidrofóbica estruturada em pilares revestida por PMDS (b) (polidimetilsiloxano - $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Devido as propriedades dessa superfície, a gota de água tem um contato mínimo com o substrato e um ângulo de contato elevado, $\theta=150^\circ$		34
Figura 2.3 – Gotícula de água sobre uma superfície revestida por um “spray” (NeverWet).....		34
Figura 2.4 – Ângulo de contato da água em uma superfície estruturada em pilares. (a) Gota no estado Cassie-Baxter, onde possui maior ângulo de contato e (b) no estado Wenzel, o ângulo de contato é menor, devido do líquido adentrar as cavidades entre os pilares.....		35
Figura 2.5 – Ângulo de avanço e recuo de uma gota sobre uma superfície revestida por flúor-carbono, os autores variam a rugosidade dessa superfície, mantendo a sua composição química.....		36
Figura 2.6 – Gota de água no estado Wenzel sobre uma superfície inclinada ($\alpha = 11^\circ$) de Teflon (Politetrafluoretileno – $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2$), a mesma fica presa entre os pilares da superfície e não consegue deslizar.....		37

Figura 2.7 – Diagrama mostra a barreira de energia que separa o estado Cassie-Baxter do estado Wenzel, onde entre eles existe um estado intermediário (estado instável).....	38
Figura 2.8 – 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 a evaporação da água, cada imagem mostra o respectivo raio da gota naquele instante.....	39
Figura 2.9 – Diagrama mostra o esquema do processo de transição do estado CB para o estado Wenzel de uma gota sobre uma superfície estruturada. Esse processo ocorre devido a uma força externa aplicada sobre a gota.....	40
Figura 2.10 – 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.....	40
Figura 2.11 – Ângulo de contato (estático) em função dos parâmetros topológicos da superfície, em (a) a altura dos pilares tem valor de $h=10\mu\text{m}$ e o diâmetro da gota com $5\mu\text{m}$ e em (b) $h=30\mu\text{m}$ com diâmetro da gota com $14\mu\text{m}$. À medida em que distância entre os pilares é aumentado o CA também aumenta, nessa região a gota está no estado Cassie-Baxter. Porém, existe um valor crítico da distância entre os pilares em que mesmo aumentando o seu valor, o CA diminui. Isso ocorre devido a transição de estados CB-Wenzel.....	42
Figura 2.12 – 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 lisa. Em (a) a altura dos pilares tem valor de $h=10\mu\text{m}$ e o diâmetro da gota com $5\mu\text{m}$ e em (b) $h=30\mu\text{m}$ com diâmetro da gota com $14\mu\text{m}$. À medida em 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.....	43
Figura 3.1 – Figura representa uma configuração típica do CPM em 2D. Uma rede quadrada onde são representados os três meios. Os números indicam os valores dos rótulos e as cores os diferentes meios. Os sítios que pertencem ao mesmo meio possuem o mesmo valor de rótulo.....	44
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.....	46
Figura 3.3 – Vizinhos interagentes de um sítio (preto).....	47
Figura 3.4 – Imagem de uma superfície rugosa estruturada por pilares proposta por Patankar.....	47
Figura 3.5 – estado inicial da simulação de uma gota sobre uma superfície estruturada de pilares, onde é apresentado os valores dos rótulos para cada meio. Assim, $\sigma = 0$ ar, $\sigma = 1$ gota e $\sigma = 2$ superfície. Parâmetros utilizados nessa simulação: $h=10$ (altura do pilar), $b=7$ (distância entre os pilares), $T=150$ (parâmetro de flutuação), $\lambda=4$	

(compressibilidade da gota), $R=140$ (raio), $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$, $\gamma_{SL} = 130$ (tensões superficiais), $g=0,05$ (gravidade).....	48
Figura 3.6 – Imagem da medida do ângulo de contato em uma gota líquida no estado inicial sobre uma superfície estruturada no estado Cassie-Baxter. Parâmetros utilizados na simulação: $\lambda = 1$ (compressibilidade da gota), $T=150$ (parâmetro de flutuação), $a=2$ (espessura do pilar), $b=13$ (distância entre os pilares), $h=10$ (altura dos pilares) e $g=0,05$	50
Figura 4.1 – Imagens da simulação de uma gota sobre uma superfície lisa com $g=0$ (a) e $g=0,05$ u.a. (b) Ambas possuem o mesmo tempo de simulação (360000 MCS (Monte Carlo Step)), com os mesmos parâmetros: $T=150$ e $\lambda=1$	53
Figura 4.2 – Imagem de gota líquida sobre uma superfície estruturada no estado Cassie-Baxter.	54
Figura 4.3 – Gota com raio de 50 sítios sobre uma superfície hidrofóbica com inclinação de $4,7^\circ$. (a) Mostra o estado inicial da simulação e (b) o estado final com tempo 8450000 MCS, velocidade de deslize de $2,48 \times 10^{-5}$ sítios/MCS.....	56
Figura 4.4 – Gotas sobre uma superfície estruturada de pilares e com uma inclinação de $4,7^\circ$ no estado Cassie- Baxter (a) e (b), no estado Wenzel (c). Parâmetros utilizados nas simulações: $a=2$ (espessura do pilar), $g=0,05$, $\gamma_{SL}=130$ e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$, onde a distância entre os pilares em (a) $b=15$ e (b) $b=40$	58
Figura 4.5 – Histerese do ângulo de contato em função fração de contato para diferentes tamanhos de gota, intervalo da fração de contato crítico $f \sim 0,2$	61
Figura 4.6 – Variação do ângulo de contato, avanço em preto e recuo em branco, para uma gota de água sobre superfície em função dos diferentes valores de fração de contato. O autor utiliza três valores de espessura do pilar, $a=3,6$ e $9 \mu\text{m}$	63
Figura 4.7 (a) – Diagrama de transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel dos parâmetros topológicos altura dos pilares (h) em função da distância entre os pilares (b). Parâmetros utilizados nas simulações: $\gamma_{SL}=130$ u.e., $\gamma_{SG}=\gamma_{LG}=99$, $T=150$, $\lambda=1$ linha vermelha, $\lambda=4$ linha preta, $g=0$ e $T=150$. Devido à ausência da gravidade os parâmetros topológicos e a compressibilidade da gota são os fatores que influenciam nesse processo. A zona que delimitada cada estado de molhabilidade, a zona de transição, é representada pela cor cinza.....	66
Figura 4.7 (b) – Diagrama de transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel dos parâmetros topológicos altura dos pilares (h) em função da distância entre os pilares (b). Parâmetros utilizados nas simulações: $\gamma_{SL}=130$ u.e., $\gamma_{SG}=\gamma_{LG}=99$, $T=150$, $\lambda=1$ linha vermelha, $\lambda=4$ linha preta, $g=0,05$ e $T=150$. Devido à ausência da gravidade os parâmetros topológicos e a compressibilidade da gota são os fatores que influenciam nesse processo. A zona que delimitada cada estado de molhabilidade, a zona de transição, é representada pela cor cinza.....	66
Figura 4.8 – A influência dos parâmetros topológicos na transição do estado CB para o estado Wenzel, estudo realizado por Guo (2014) e colaboradores. A região entre as linhas pontilhadas de vermelho e azul mostra a região de transição entre o estado Cassie para o estado Wenzel.....	67

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1** – Velocidade de deslize em função dos diferentes valores de fração de contato f para uma gota sobre uma superfície inclinada. Na linha pontilhada temos os valores para $\lambda=1$ e na linha sólida os valores para $\lambda=4$. As barras de erros correspondem a 30 medidas.....60
- Gráfico 2** – Histerese em função dos diferentes valores de fração de contato f para uma gota sobre uma superfície inclinada. Na linha pontilhada temos os valores para $\lambda=1$ e na linha sólida os valores para $\lambda=4$. As barras de erros correspondem a 50 medidas.....60
- Gráfico 3** – Ângulo de contato em função dos diferentes valores de fração de contato f . Na linha pontilhada temos os valores para $\lambda=1$ e na linha sólida os valores para $\lambda=4$. As barras de erros correspondem a 30 medidas.....62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA ÂNGULO DE CONTATO

CB CASSIE-BAXTER

CPM MODELO DE POTTS CELULAR

f FRAÇÃO DE CONTATO ENTRE O SÓLIDO E O LÍQUIDO

TS TENSÃO SUPERFICIAL

λ INVERSO DA COMPRESSIBILIDADE DO LÍQUIDO

T PARÂMETRO DE FLUTUAÇÃO

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Efeito Lótus.....	14
1.2 A tensão superficial.....	15
1.3 Molhabilidade.....	17
1.4 O ângulo de contato aparente e a equação de Young.....	18
1.5 Tipos de superfície.....	20
(I) Superfície hidrofílica.....	21
(II) Superfície hidrofóbica.....	21
(III) Superfície superhidrofóbica.....	22
(IV) Superfície omnifóbica.....	24
1.7 Modelos teóricos.....	26
1.7.1 O modelo de Wenzel.....	26
1.7.2 O modelo Cassie – Baxter.....	28
1.8 Objetivos.....	31
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
2.1 Estudos sobre hidrofobicidade e superhidrofobicidade.....	32
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	44
3.1 Modelo.....	44
3.2 Simulação.....	47
3.3 Método de medida do ângulo de contato.....	49
3.4 Estudo do modelo.....	50
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS.....	52
4.1 Medidas do ângulo de contato da gota sobre uma superfície lisa.....	52
4.2 Medidas do ângulo teórico x ângulo experimental no estado Cassie – Baxter.....	53
4.3 Ângulo de deslize.....	55

4.4 Medidas da histerese do ângulo de contato no estado Cassie - Baxter e no estado Wenzel.....	57
4.5 Influência da fração de contato.....	58
4.6 Aspect ratio da superfície.....	63
4.7 Transição de estados.....	64
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS.....	71
ANEXO A.....	77
ANEXO B.....	91

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos o conceito de molhabilidade que corresponde ao comportamento da forma de um líquido sobre superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas, superhidrofóbicas e omnifóbicas e os principais modelos desenvolvidos sobre a molhabilidade.

1.1 Efeito Lótus

O estudo sobre a superhidrofobicidade teve procedência na natureza, mais especificamente na folha da flor de Lótus (*Nelumbo nucifera*). Gotas de água sobre essa superfície apresentam uma forma diferenciada, pois elas não se espalham sobre a folha, mantendo uma forma quase esférica, como mostra a figura 1.1. O início desse estudo foi estabelecido pelo biólogo alemão Wilhelm Barthlott, devido ao fato da planta manter-se sempre limpa mesmo nascendo em meio a 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, como mostra a figura 1.2. Em virtude da estrutura apresentada na folha, sob a gota de água existe uma camada ar aprisionado. Esse fator combinado com as microestruturas, as ceras da cobertura e de pêlos hidrofóbicos presentes na superfície da folha acabam contribuindo para que haja o mínimo de contato entre a gota e a superfície, figura 1.1. Assim, quando a folha de Lótus quando ligeiramente inclinada as gotas de água deslizam sobre ela e dessa maneira levam consigo as partículas de sujeira. Em virtude dessa propriedade, essa planta apresenta um mecanismo de autolimpeza. Esse efeito foi batizado como Efeito Lótus, em razão de ser observado com grande nitidez nas folhas de Lótus. O fenômeno da superhidrofobicidade, onde uma superfície demonstra uma forte repulsão à água, também é conhecido como Efeito Lótus.



Figura 1.1 – Comportamento das gotas de água sobre a folha de Lótus. Devido as propriedades da superfície da folha a gota possui uma pequena área de contato com a mesma. Tendo assim, uma forma quase esférica. Fonte: [1].

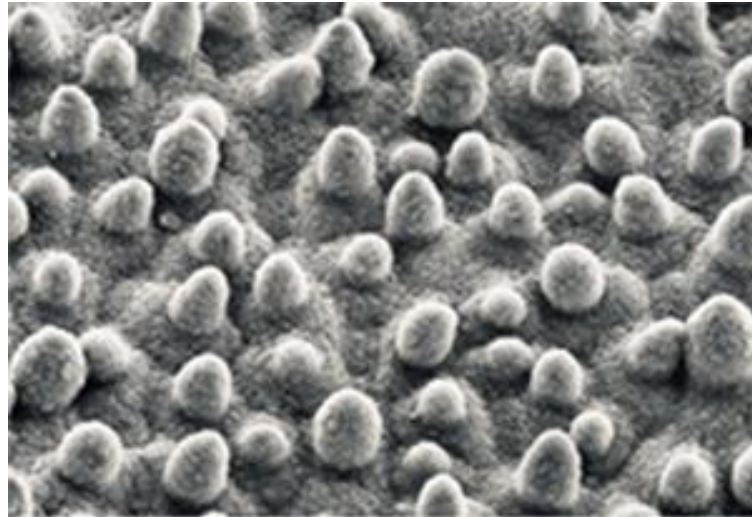


Figura 1.2 – Visão microscópica da superfície da folha de Lótus mostrando as microestruturas presentes, as gotas de água depositadas sobre essa superfície ficam sobre as extremidades dessas microestruturas. Fonte: [9].

Com a descoberta dessa propriedade de autolimpeza, o estudo sobre superhidrofobicidade cresceu, sendo impulsionado pela fabricação de superfícies superhidrofóbicas artificiais. Essas superfícies artificiais são obtidas através de modificações em sua topologia, onde são acrescentados compostos hidrofóbicos, tais como a sílica. Inicialmente essa propriedade atraiu a indústria têxtil, com o intuito da fabricação de tecidos impermeáveis (BLOSSEY, 2003; NAKAJIMA, 2001; QUÉRÉ, 2002; BICO, 1999; LIU, 2006; DODIUK, 2007; RAMDAYAL, 2013). Mas, com o avanço nos estudos foi possível levar esse comportamento de repulsão à água para outros materiais, como por exemplo, elementos de coberturas de dispositivos, revestimento de construções e embarcações, transparência ótica ou antirreflexo para vidros das janelas de edifícios e instrumentos óticos (YAO, 2010). Existem também sprays¹ que possuem um caráter omnifóbico (superfícies que repelem líquidos polares e apolares) produzido por nanopartículas, eles são aplicados em qualquer tipo de superfície, de calçados às áreas públicas com o intuito de impedir pichações, pois as tornam repelentes a qualquer líquido.

1.2 A tensão superficial

Considere uma molécula no interior do líquido, figura 1.3. Nessa situação, cada molécula do líquido é atraída igualmente pelas demais moléculas em todas as direções. Assim essa interação é balanceada, isto é, a força média sobre a molécula é zero. Contudo, uma molécula situada na interface do líquido com o gás terá uma interação diferente. Essas moléculas são fortemente atraídas pelas moléculas que estão no interior do líquido. Esse modo de organização não é favorável do ponto de vista energético. Com a tendência de obter um sistema de menor energia, o líquido procura minimizar sua superfície.

¹ <http://www.ssbrasil.com.br/blog/o-uso-da-superhidrofobia/>

A figura 1.3 mostra um diagrama sobre as forças que atuam sobre as moléculas do líquido no interior e na fronteira com a interface do gás.

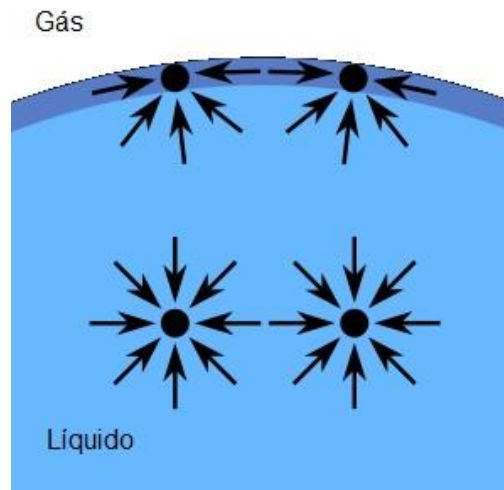


Figura 1.3 – Diagrama da tensão superficial. Moléculas no interior do líquido: força média resultante nula. Moléculas na divisa com a interface do gás possuem uma força média resultante diferente de zero. Fonte: [3].

A tensão superficial é uma energia livre fornecida por um aumento na área da superfície S do líquido:

$$\gamma = \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_{T,v} \quad (1)$$

Podemos mostrar que a tensão superficial e a energia de superfície correspondem a mesma grandeza. Por exemplo, considerando a força em módulo necessária para mover um fio de comprimento $2L$ preso a um filme de líquido (Figura 1.4) seja igual à:

$$F = 2\gamma L \quad (2)$$

O fator 2 é devido a película do líquido ter duas membranas superficiais. Define-se energia de superfície como o trabalho externo necessário para aumentar de um valor A a interface do líquido:

$$\gamma = \frac{W}{A} \quad (3)$$

Sendo expressa em unidades de energia/área. Nessa situação, a energia para mover as moléculas no interior do líquido para a superfície da película é igual ao trabalho realizado pela força externa sobre o fio. Como a película tem duas superfícies, o aumento de sua área é de $2\gamma\Delta xL$. Logo, usando as equações 2 e 3:

$$\gamma = \frac{F\Delta x}{2\Delta xL} \quad (4)$$

$$2\Delta x \gamma L = 2\gamma\Delta x L \quad (5)$$

$$\gamma = \gamma \quad (6)$$

Dessa forma podemos afirmar que a tensão superficial e a energia de superfície correspondem a mesma grandeza (6), sendo assim, expressa por força/comprimento (N/m) ou energia/área (J/m²).

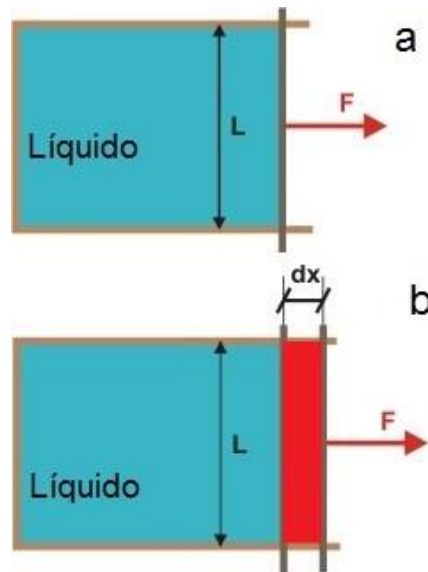


Figura 1.4 – Diagrama mostrando como é realizada a medida da tensão superficial (γ) de um líquido. Uma força $|F|$ é aplicada sobre um fio de comprimento L preso a um filme líquido (a). Considerando que o trabalho realizado pela força em um deslocamento infinitesimal dx causa um aumento de área na membrana do líquido (b). O módulo da tensão superficial é a razão entre o trabalho realizado pela variação da área da membrana do líquido. Fonte: [4].

1.3 Molhabilidade

Quando uma gotícula de água é colocada sobre uma superfície sólida, a mesma terá um espalhamento sobre a superfície. A forma como uma gota de líquido se acomoda sobre a superfície dependerá das propriedades do material e da própria gota (ONDA, 1996; BRENER, 2009), visto que a topologia da superfície sólida e a tensão interfacial entre o líquido e a superfície são os fatores determinantes. É denominado de molhabilidade o estudo do comportamento de um líquido depositado numa superfície. Dessa maneira, modificações nas propriedades topológicas da superfície alteram a forma da gota sobre a mesma.

Na molhabilidade de um líquido numa interface com um sólido e um gás há três tensões interfaciais envolvidas: sólido-líquido, gás-sólido e líquido-gás.

Considerando uma superfície lisa, existem dois regimes de umedecimento: seco e molhado e o parâmetro S (espalhamento) é o que distingue a molhabilidade dessas superfícies. Esse parâmetro mede a diferença entre a energia de superfície do substrato quando seco ou molhado. Onde, o parâmetro S é definido como:

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (7)$$

Onde, γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} representam as tensões superficiais sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente.

Se $S < 0$ (figura 1.5 (a)) a gotícula não se espalha, e no estado de equilíbrio com uma forma semiesférica faz um ângulo de contato (CA) com a superfície, sendo esse estado chamado de molhagem parcial. Mas, se $S > 0$, (figura 1.5 (b)) o líquido espalha-se completamente a fim de diminuir sua energia de superfície, sendo esse estado chamado de molhagem total.

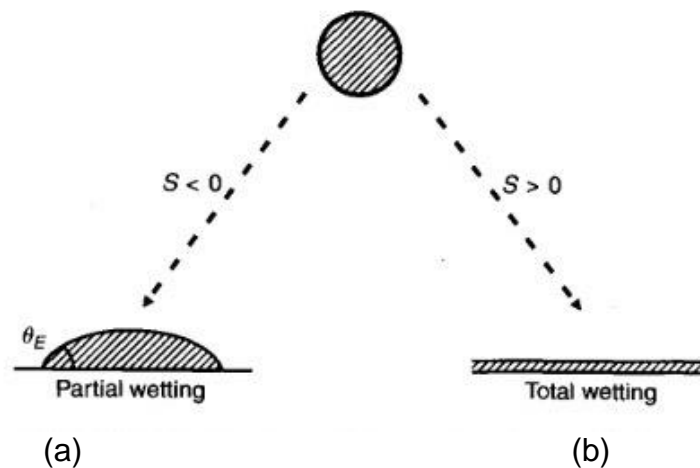


Figura 1.5 – Os dois modos de molhagem, (a) molhagem parcial $S < 0$, onde a gota forma um ângulo de equilíbrio com a superfície lisa e (b) molhagem total $S > 0$. Fonte: [5].

1.4O ângulo de contato aparente e a equação de Young

Quando colocado sobre uma superfície sólida e cercada por gás, o líquido e a superfície sólida reúnem-se sob um mesmo ângulo de equilíbrio, o ângulo de contato (CA), figura 1.6 (a). O ângulo de contato que uma gota apresenta sobre uma superfície é um parâmetro importante para a caracterização da molhabilidade da superfície. Assim, o mesmo é definido pelas tangentes à superfície sólido-líquido e líquido-gás. A intersecção dessas retas ocorre num ponto único que une os três meios: sólido, gás e líquido, como mostra a figura 1.6 (b).

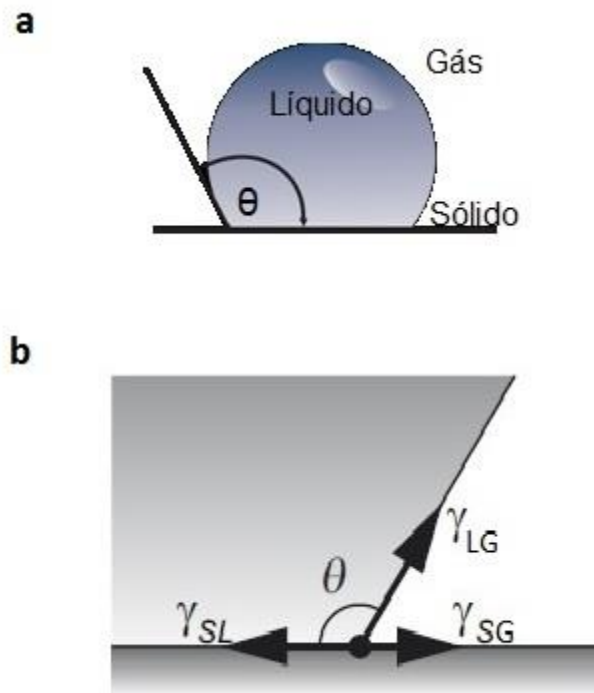


Figura 1.6 – Definição do ângulo de contato aparente para uma gota sobre uma superfície lisa. As retas tangentes às interfaces líquido-gás e sólido-líquido formam o ângulo de contato aparente (a). O ponto único onde ocorre a intersecção das retas tangentes relacionadas com as interfaces e que une esses três meios é mostrado em (b). Fonte: [2].

Na seção anterior foi apresentado o conceito de molhabilidade, onde podemos afirmar que alterando a topologia da superfície sólida a forma do líquido também muda.

Considerando uma gota em repouso sobre uma superfície lisa, como mostra a figura 1.7. O ângulo de equilíbrio é determinado a partir das relações de equilíbrio das tensões superficiais entre o sólido e o líquido, entre o sólido e o gás e entre o líquido e o gás.

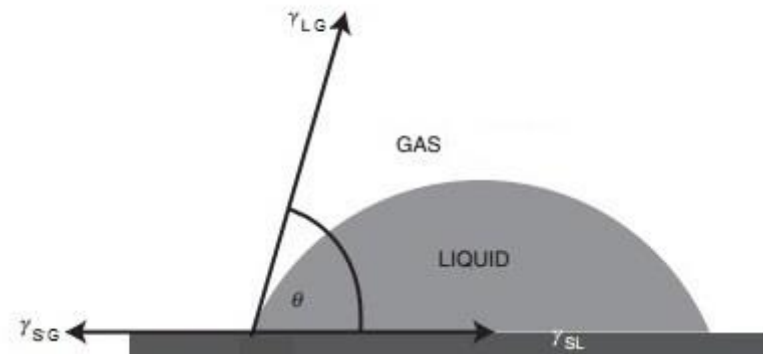


Figura 1.7 – Equilíbrio vetorial da gota em repouso sobre uma superfície lisa é dado pelo equilíbrio de três forças, ou seja, as tensões interfaciais, entre sólido e líquido γ_{SL} , entre sólido e gás γ_{SG} e entre líquido e gás γ_{LG} , resultam na equação de Young. Fonte: [7].

Considerando o diagrama de forças que estão atuando no sistema, como mostra a figura 1.8, em duas dimensões temos que:

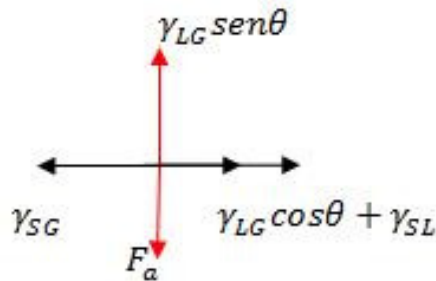


Figura 1.8 – Diagrama de forças que atuam no sistema constituído por uma gota, rodeada de gás em contato com uma superfície sólida.

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

$$\gamma_{LG} \text{sen} \theta - F_a = 0 \quad (8)$$

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

Na horizontal temos que:

$$\gamma_{LG} \text{cos} \theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0 \quad (9)$$

Assim, temos:

$$\text{cos} \theta_e = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (10)$$

A equação de Young (10) estabelece a relação do ângulo de contato com as tensões superficiais. Esta equação é válida apenas para superfícies perfeitamente lisas. Para um substrato com imperfeições na sua superfície, o ângulo de contato é determinado utilizando os modelos de Wenzel ou de Cassie-Baxter (CB), que serão discutidos nas próximas seções.

1.5 Tipos de superfícies

O comportamento que um líquido irá apresentar quando depositado numa superfície é fortemente afetado pelo design da mesma. Em razão disso, é possível classificar uma superfície pela forma como uma gota de água se acomoda nela: (I) superfícies hidrofílicas, (II) superfícies hidrofóbicas e (III) superfícies superhidrofóbicas. Essas superfícies diferem pela forma que a gota de água irá assumir e pelo ângulo de contato que a gota faz com a superfície. Em virtude do avanço nos estudos já existem superfícies que repelem água e óleos, (IV) superfícies omnifóbicas.

(I) Superfície hidrofílica

A gota de água em contato com uma superfície hidrofílica, como mostra a figura 1.9, o líquido tem um maior espalhamento nessa superfície, apresentando uma alta molhabilidade. O valor do ângulo de contato é considerado igual ou inferior à 90° . Essas superfícies têm como características as grandes forças entre as interfaces líquido-sólido. A figura 1.9 mostra uma gota sobre uma superfície hidrofílica, onde em (a) temos uma representação do ângulo de contato dessa superfície. Já em (b) temos uma gota de água sobre uma superfície de vidro, que possui propriedades que facilitam a adesão da água a gota espalha-se sobre a mesma.

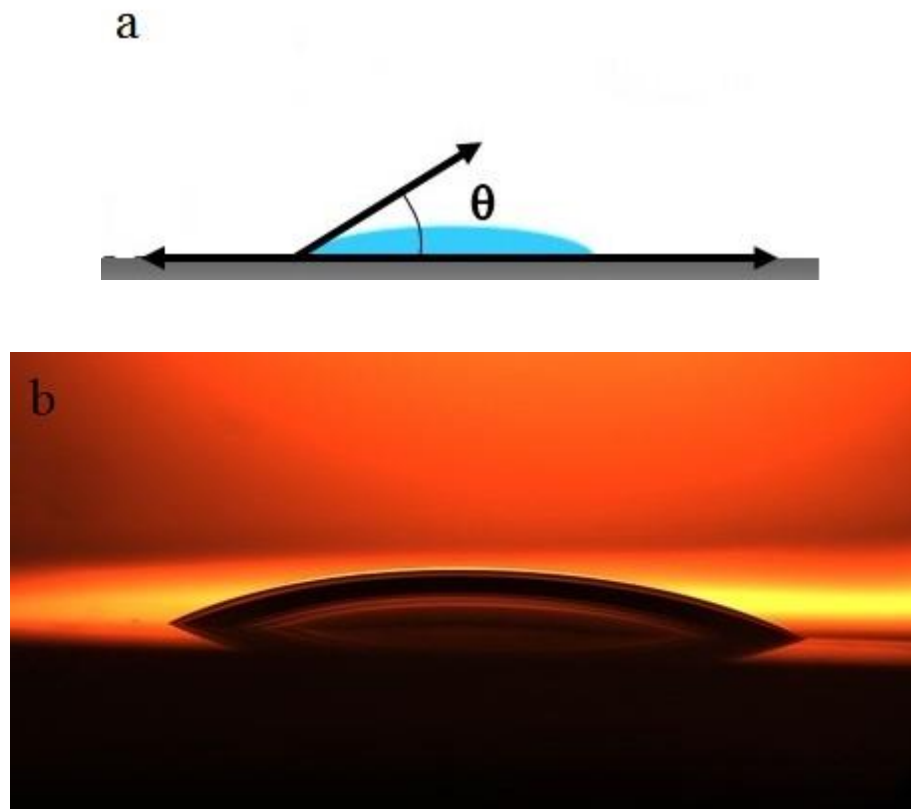


Figura 1.9 – (a) e (b) Líquido em contato com uma superfície hidrofílica, $\theta < 90^\circ$. (b) Gota de água sobre uma superfície de vidro. Fonte: [8].

(II) Superfície hidrofóbica

Uma superfície é classificada como hidrofóbica quando os ângulos de contato estão no intervalo de $90^\circ < \theta$, como mostra a figura 1.10 (a), quanto maior for o ângulo maior será a hidrofobicidade. Já em (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 era uma combinação de nanopartículas de polímeros hidrofóbicos, tais como polipropileno, polietileno e ceras².

² <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/16392#0611102>

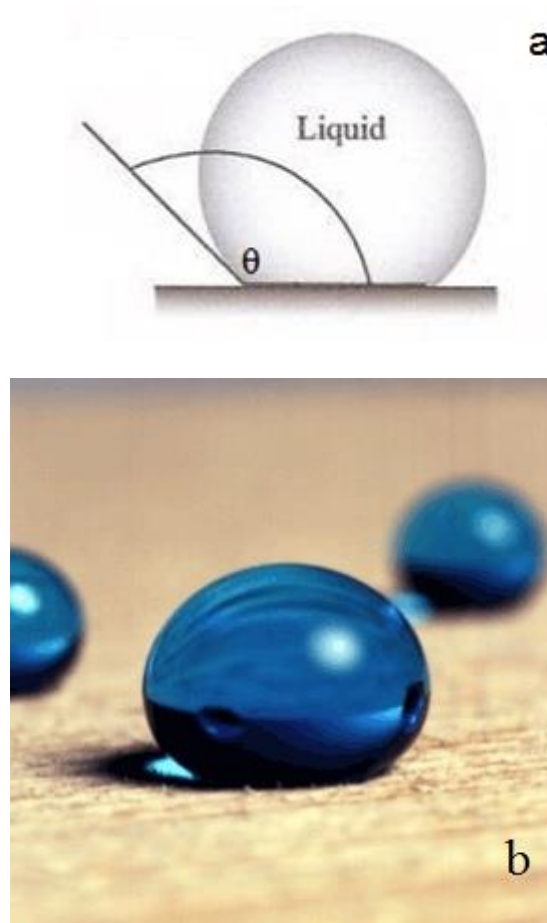


Figura 1.10 – (a) Gota sobre uma superfície hidrofóbica, fazendo um ângulo de contato com a superfície, $90^\circ < \theta$. (b) Gota de água sobre uma superfície de madeira que devido a presença do spray Lotus, fica quimicamente modificado, tendo assim as propriedades de uma superfície hidrofóbica. Spray hidrofóbico criado pela BASF. Fonte: [10] e [11].

(III) Superfície superhidrofóbica

O efeito Lótus além da folha da flor de Lótus é também encontrado em outras plantas, como por exemplo, *Tropaeolum*, *Alchemilla*, e nas patas de alguns insetos (*Gerris lacustres*). As patas desses insetos possuem uma pequena almofada formada por pêlos hidrofóbicos, que consegue formar uma minúscula bolsa de ar sobre a superfície da água.

A característica de autolimpeza desses materiais existe por 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 de Lótus, fazendo com que a folha mantenha-se sempre limpa. Como consequência, podemos notar que as imperfeições (rugosidades) dessa superfície acabam influenciando no ângulo de contato da gota com a superfície. 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 do ângulo de contato, em torno de 120° (ACATAY, 2005). Nessas superfícies o líquido apresenta uma forma quase esférica, com a finalidade de minimizar a energia livre superficial, conseqüentemente apresenta um valor de ângulo de contato superior se comparado com a superfície hidrofílica. O que resulta em uma menor adesão à superfície. Por essa razão, com uma pequena inclinação na superfície, a gota rola facilmente (BARTHLOTT, 1996).

Um material é definido como superhidrofóbico quando a sua superfície é extremamente difícil de ser molhada, ou seja, apresentam uma molhabilidade quase nula. Com isso o valor do ângulo de contato é igual ou superior à 150° , (QUÉRÉ, 2002; KOISHI, 2009; B. WANG, 2012; PATANKAR, 2003) como mostra a figura 1.11. 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 a gota.

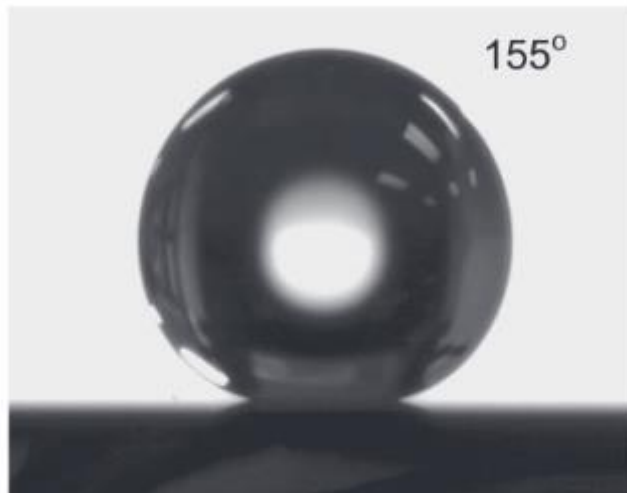


Figura 1.11 – Gota de água sobre a superfície superhidrofóbica fabricada com aplicação de OTS (octadeciltrichlorosilane - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) com a presença de monocamadas de silício. Nessa superfície o ângulo de contato entre a gota e o sólido é superior à 150° . Quando depositada sobre uma superfície superhidrofóbica a área de contato entre a gota e o substrato é mínimo. Fonte: [12].

Outra característica importante de uma superfície superhidrofóbica é o baixo valor da histerese do ângulo de contato (Onda, 1996), a qual definiremos abaixo.

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 ($\Delta\theta$). Este fenômeno foi estudado inicialmente por A. Pockels (1891), Ablett (1923), Frenkel (1948), Bartell e Shepard (1953), Johnson e Dettre (1964). A variação do ângulo de contato pode ser obtida de duas maneiras: (I) variando o volume da gota (KOISHI, 2009; L. WANG, 2011) e (II) depositando a gota sobre uma superfície inclinada (de OLIVEIRA, 2011, McHALE, 2004). As figuras 1.12 e 1.13 mostram como é realizada a medida da histerese no caso (I) e (II), respectivamente.

No caso (I), quando variamos o volume da gota o ângulo de avanço θ_A é a medida de quando o volume da gota é aumentado e o ângulo de recuo θ_R é a medida de quando o volume da gota é diminuído.

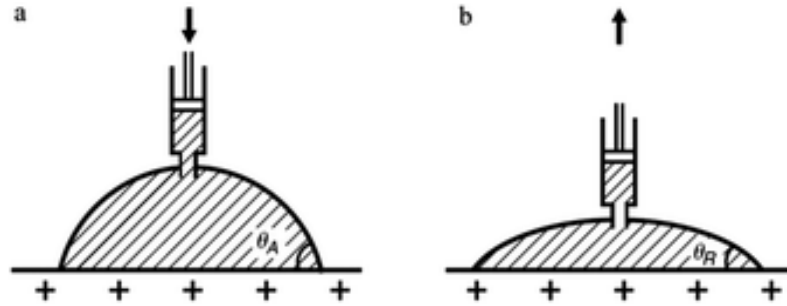


Figura 1.12 – (a) A figura mostra a variação do volume da gota com o auxílio de uma seringa. O ângulo de avanço quando é aumentado o volume da gota, (b) ângulo de recuo quando é diminuído o volume, a diferença entre esses ângulos é a histerese do ângulo de contato. Fonte: [5].

Já no caso (II), a gota é depositada sobre uma superfície inclinada, a parte frontal da gota determina o ângulo de avanço e a parte traseira determina o ângulo de recuo.

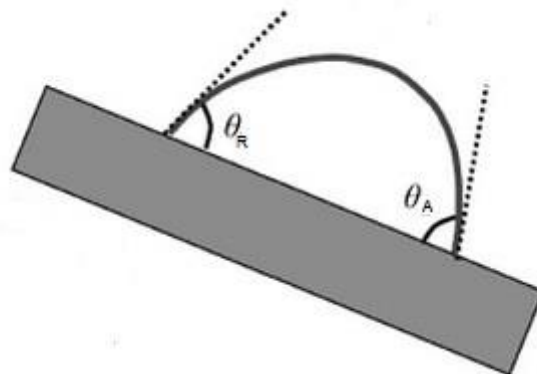


Figura 1.13 – Gota depositada sobre uma superfície inclinada. Onde o ângulo de avanço θ_A é a parte frontal da gota o ângulo de recuo θ_R a parte traseira, a diferença entre esses ângulos é a histerese. Fonte: [14].

O cálculo da histerese do ângulo de contato será mostrado em mais detalhes no próximo capítulo.

(IV) Superfície omnifóbica

Uma gota depositada sobre uma superfície superhidrofóbica apresenta um ângulo de contato (CA) alto (superior à 150°), baixa histerese ($<10^\circ$) e se a superfície for inclinada, a gota rola com facilidade. Porém, essas afirmações são válidas somente para gotas de água ou para líquidos que possuem uma tensão superficial muito próxima da água (72 mN/m). Pois se consideramos óleos e outros líquidos que possuem uma tensão superficial menor que a água, quando depositarmos gotas deles 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 numa 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 tem como significado: “repelir tudo”. Essas superfícies possuem praticamente as mesmas características da superfície superhidrofóbica: ângulo de contato superior à 150° e baixa histerese. Mas com o diferencial de repelir 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 normalmente superfícies que repelem a água atraem o óleo, devido a grande diferença de tensão superficial (TS) entre esses líquidos. A figura 1.14 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, elas possuem uma pequena área de contato com a superfície omnifóbica.



Figura 1.14 – Folha de Lótus revestida por fibras, formada a partir da mistura de um polímero hidrofílico (polimetilmetacrilato ou PMMA) e o fluoro POSS (Silésquioxano 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: [15].

Segundo Tuteja (2009), nessas superfícies são necessárias estruturas com reentrâncias para que seja impedida a molhagem total de líquidos com baixa tensão superficial. A figura 1.15 mostra um exemplo de como deve ser a estrutura dessa superfície. Essas superfícies possuem uma topologia diferenciada, pois é preciso que as gotas mantenham uma forma quase esférica sobre ela.

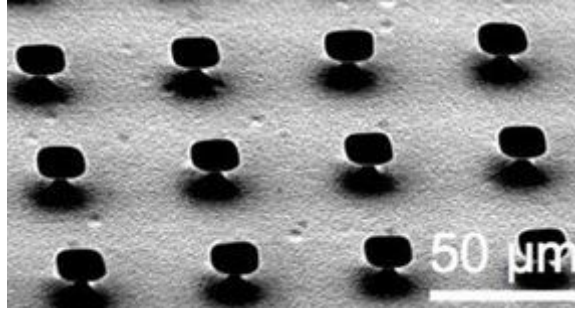


Figura 1.15 – Formato que a superfície omnifóbica, proposta por Tuteja, deve apresentar para repelir líquidos de diferentes tensões superficiais. Superfície com microestruturas de silício. Fonte: [15].

1.6 Modelos teóricos

Uma gota quando depositada sobre uma superfície hidrofóbica estruturada, pode exibir dois estados de molhabilidade. Estes dois estados são diferenciados, principalmente, pela forma em que a gota assume quando em contato com a superfície. São eles: estado Wenzel e o estado Cassie-Baxter. Para o estudo de superfícies heterogêneas, superfícies rugosas e/ou quimicamente heterogêneas, a equação Young (11) torna-se inválida. Devido à rugosidade presente nesse tipo de superfície. Assim, na literatura esses dois modelos descrevem a influência da texturização da molhagem.

1.6.1 O modelo de Wenzel

Em consequência da limitação da equação de Young, que só tem validade para superfícies sólidas perfeitamente lisas, Wenzel (1936) foi o primeiro a introduzir o conceito de rugosidade para o estudo de molhabilidade de superfícies. Ele assume que uma gota sobre uma superfície áspera e quimicamente homogênea com uma rugosidade de escala pequena, se comparada com o tamanho da gota, repousa sobre a superfície como é mostrado na figura 1.16. Nesse modelo a gota está sobre uma superfície estruturada de pilares, e adentra os espaços entre os pilares da superfície, como mostra a figura 1.16 (b). O ângulo de contato que a gota assume nessa superfície é denominado como ângulo de Wenzel θ_w , 1.16 (a).

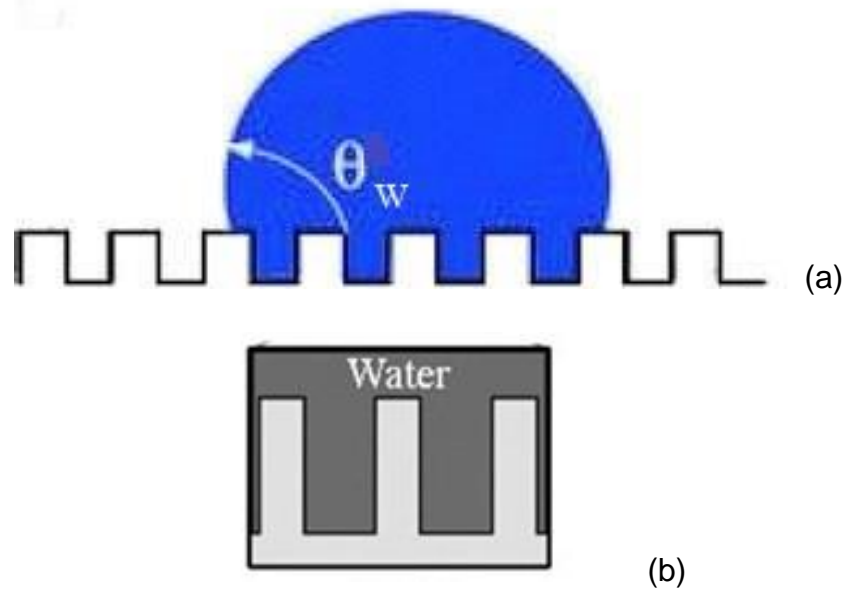


Figura 1.16 – (a) O estado Wenzel, homogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada de pilares, (b) detalhe mostrando que a gota ocupa o espaço entre os pilares. Fonte: [16].

A rugosidade r da superfície é definida pela relação:

$$r = \frac{A_{\text{rugosa}}}{A_{\text{lisa}}} \quad (11)$$

Onde a A_{rugosa} representa a área da superfície que foi medida, enquanto que A_{lisa} representa a área correspondente numa superfície lisa. Portanto, o fator r é um parâmetro adimensional que é sempre maior ou igual à 1. Wenzel propôs uma relação entre o ângulo de contato aparente θ_w medido sobre uma superfície rugosa e o ângulo de Young θ_e medido sobre uma superfície lisa de mesmo material. O ângulo de contato aparente θ_w é determinado por meio do cálculo da variação da energia durante um deslocamento dx da linha de contato do líquido com a superfície, figura 1.17, e é escrito como:

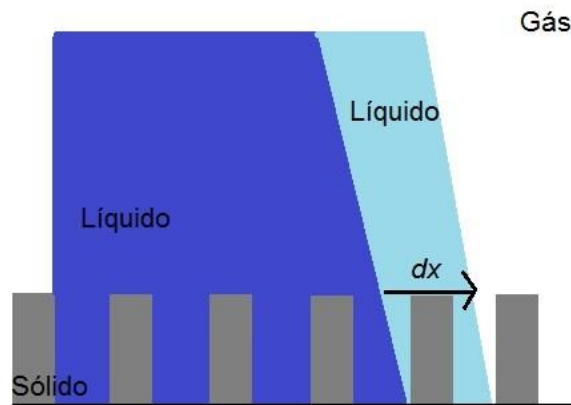


Figura 1.17 – Diagrama mostra uma gota no estado Wenzel tendo um deslocamento dx da linha de contato com uma superfície de pilares.

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dx + \gamma_{LG}dx\cos\theta_w \quad (12)$$

Onde, γ_{SL} , γ_{SG} e γ_{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 E ($dE=0$), tendo assim a expressão,

$$\cos\theta_W = \frac{-r(\gamma_{SL}-\gamma_{SG})}{\gamma_{LG}} \quad (13)$$

Assim, podemos introduzir a equação de Young (10) em (13) e obtemos,

$$\cos\theta_W = r\cos\theta_e \quad (14)$$

Da relação de Wenzel (14), é possível afirmar que:

A rugosidade diminui a forma de molhabilidade, isto é, tanto uma superfície hidrofóbica quanto uma hidrofílica têm suas características acentuadas pela rugosidade. E 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, 2011).

1.6.2 O modelo de Cassie-Baxter

Vimos que uma gota quando depositada sobre uma superfície estruturada pode ocupar os espaços entre as cavidades e ali permanecer, como mostra o modelo de Wenzel. Contudo, ela poderá permanecer sobre as extremidades dos pilares, de modo que haja sob a gota bolsões de ar, figura 1.18 (b). Esse estado é conhecido como Cassie-Baxter (CB). Como consequência dessa configuração, podemos encontrar na literatura alguns autores referindo-se a esse estado como o estado “Faquir” (QUÉRÉ, 2002). A figura 1.18 (a) reproduz uma gota no estado CB e mostra o ângulo de contato formado pela gota nesse estado, definido como o ângulo de Cassie-Baxter, θ_{CB} .

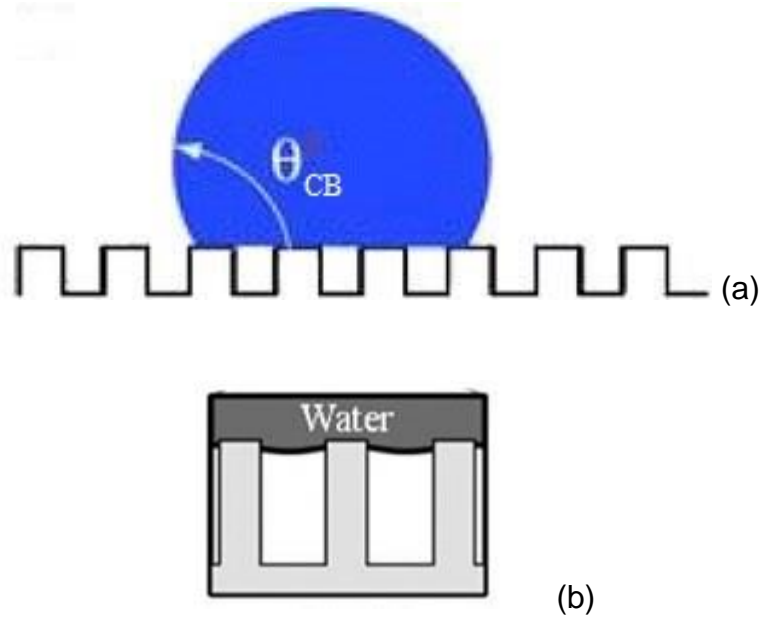


Figura 1.18 – (a) O estado Cassie-Baxter, heterogêneo, para uma gota sobre uma superfície estruturada. (b) Detalhe exibindo o ar confinado entre os pilares e sob o líquido. Fonte: [16].

Contudo, devido as bolsas de ar que estão confinadas entre os pilares, a equação proposta por Wenzel (14) torna-se inválida para descrever a molhabilidade de superfícies sólidas. Assim, em 1944 Cassie e Baxter modificaram a equação definida por Wenzel. Pois a configuração que esse modelo apresenta é como se a superfície lisa fosse formada por dois materiais distintos. Ou seja, a gota está em contato tanto com o sólido quanto com o ar (figura 1.18 (b)). 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 o líquido e o gás, f_{LG} , abaixo da gota. Partindo da equação de Young (10) determinamos o ângulo de contato aparente de CB, θ_{CB} , que é expresso em termos do ângulo de contato $\theta_{sólido}$ e $\theta_{gás}$. Assim, consideramos um deslocamento infinitesimal da linha de contato (figura 1.19), temos que:

$$dE = f_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_{sólido} dx + f_{LG}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_{gás} dx + \gamma_{LG} dx \cos\theta_{CB} \quad (15)$$

Onde, γ_{SL} , γ_{SG} e γ_{LG} são as tensões superficiais das interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, respectivamente.

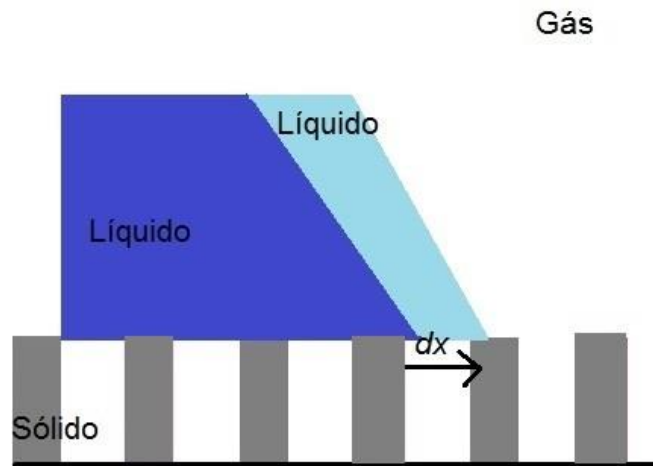


Figura 1.19 – Borda da gota sobre um composto quimicamente heterogêneo com um deslocamento dx .

Na condição de equilíbrio, $dE^*=0$,

$$\cos\theta_{CB} = \frac{f_{SL}(\gamma_{SL}-\gamma_{SG})_1}{\gamma_{LG}} + \frac{f_{LG}(\gamma_{SL}-\gamma_{SG})_2}{\gamma_{LG}} \quad (16)$$

Utilizando a equação de Young (10), teremos a relação para uma superfície heterogênea,

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL}\cos\theta_1 + f_{LG}\cos\theta_2 \quad (17)$$

Uma vez que o ângulo de contato da água no ar é igual à 180° ($\theta_2 = 180^\circ$), temos,

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL}\cos\theta_1 - f_{LG} \quad (18)$$

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

$$\cos\theta_{CB} = -1 + f_{SL}(\cos\theta_1 + 1) \quad (19)$$

Em virtude da presença de ar sob a gota, as imperfeições da superfície são preenchidas por uma “almofada de ar”. Devido a essa configuração, há um grande aumento no valor do ângulo de contato (QUÉRÉ,2003; RAN,2008). E como consequência do ar aprisionado entre os pilares, reduz-se as possíveis variações do ângulo de contato. Isto implica que a histerese do ângulo de contato seja pequena ($\Delta\theta \leq 10^\circ$). Logo, quando deseja-se 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. Porém, algumas modificações nessa superfície podem interferir no comportamento da gota, podendo assim transitar entre esses dois estados distintos.

1.8 Objetivos

Neste trabalho apresentamos uma simulação bidimensional baseada no modelo de Potts celular para uma gota sobre superfícies inclinadas e planas estruturadas em pilares. Analisamos como as modificações na altura (h) e a distância (b) entre os pilares da superfície acabam interferindo no comportamento da gota. Como os parâmetros λ , b , h , gravidade e o parâmetro de flutuação (T) influenciam na estabilidade do estado Cassie-Baxter. E por fim, estudamos a região de transição entre os estados Cassie e Wenzel.

Em virtude disso, buscamos modelar as superfícies estruturadas em pilares com o intuito de que a gota, quando depositada sobre a mesma apresente o comportamento superhidrofóbico.

Organização do trabalho

A dissertação está organizada em cinco capítulos, que inclui uma revisão bibliográfica sobre os principais estudos e resultados sobre a superhidrofobicidade, capítulo 2. A metodologia utilizada em nossos estudos sobre o comportamento de uma gota em contato com superfícies estruturadas em pilares, capítulo 3. Os resultados que obtivemos sobre o estudo de superfícies superhidrofóbicas por meio das nossas simulações computacionais, capítulo 4 e por fim, conclusões sobre o estudo realizado, capítulo 5.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os principais resultados encontrados na literatura sobre a molhabilidade de superfícies hidrofóbicas.

2.1 Estudos sobre hidrofobicidade e superhidrofobicidade

Nos últimos anos superfícies heterogêneas estruturadas chamaram atenção em diferentes campos de pesquisa, tanto que houve um aumento nas publicações sobre esse estudo, especialmente sobre superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas (PATANKAR, 2004; MARMUR, 2003). Devido a característica de autolimpeza que essas superfícies apresentam, elas têm atraído interesse devido as suas aplicações na indústria (BLOSSEY, 2003; NOSONOVSKY, 2011).

A planta de Lótus (*Nelumbo nucifera*) foi uma inspiração encontrada na natureza para o estudo de hidrofobicidade, pois ela nasce em lugares com lama, mas mesmo assim, mantém sempre suas folhas limpas. O efeito Lótus pode ser encontrado em diversas espécies de plantas. Um dos primeiros a desvendar esse efeito de autolimpeza foi o biólogo Wilhelm Barthlott, que mais tarde patenteou o estudo sob o nome de Efeito Lótus. Posteriormente, junto com outro biólogo, Christoph Neinhuis, discutem em seus artigos (1996, 1997) o motivo de repulsão da água em determinadas plantas. Segundo Barthlott e Neinhuis, como é discutido no primeiro momento, as imperfeições na superfície da folha de Lótus fazem com que haja uma repulsão das gotículas de água. Em virtude das microestruturas que constituem a superfície dessa planta, as gotas de água quando estão sobre a folha, têm uma área de contato reduzida. Assim, a gota de água em contato com ela, assume uma forma quase que perfeitamente esférica. Quando a gota de água adere à superfície da folha da planta, e ela tem uma determinada inclinação (GAO, 2006), a mesma irá rolar facilmente pela superfície podendo ou não remover as partículas que estejam sobre a folha (XUE, 2010).

A figura 2.1, mostra duas superfícies inclinadas, onde elas são diferenciadas pela sua topologia. A figura (a) representa uma superfície perfeitamente lisa, nesse caso a gota possui uma maior área de contato com a superfície, mas consegue deslizar sobre ela, porém com uma velocidade menor e não consegue remover as partículas que estão na superfície. Já na figura (b), temos uma representação de uma superfície estruturada e superhidrofóbica. Assim, a gota tem uma área de contato com a superfície mínima, como consequência, acaba rolando com mais facilidade e com maior velocidade (de OLIVEIRA, 2011), removendo as partículas da superfície, como mostra a figura.

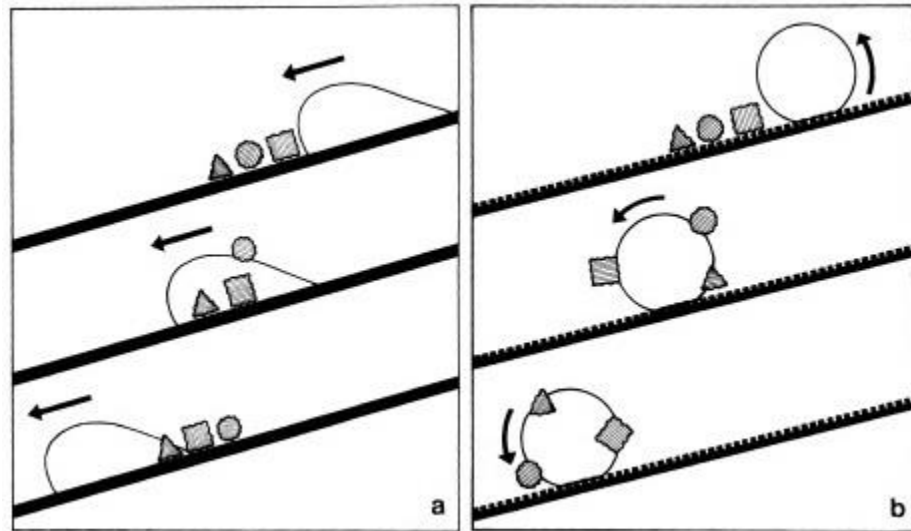


Figura 2.1 – Diagrama mostra a conexão da rugosidade com mecanismo de autolimpeza. (a) Possuem uma grande área de contato com a superfície lisa, não removendo a sujeira. (b) Ambas, sujeira e água, possuem uma pequena adesão, assim a sujeira é removida. Fonte: [17].

A principal conexão entre repelir a água e uma superfície heterogênea foi trabalhado inicialmente por Cassie e Baxter em 1944 e mais tarde, as propriedades de molhabilidade dessas superfícies foram objetos de estudos na física e na biologia (HOLLOWAY, 1970; de GENNES, 1985 ; ADAMSON, 1990). Em consequência dos estudos realizados foi possível criar superfícies artificiais com propriedades hidrofóbicas ou superhidrofóbicas, com o intuito de reproduzir superfícies com características autolimpantes (LIU, 2007; NYSTRÖM, 2009; ROACH, 2008). Em virtude disso, a topologia da superfície é um importante parâmetro a ser configurado e estudado para a criação de uma superfície superhidrofóbica. Pois, segundo Bico (2002): “A única maneira de obter superfícies superhidrofóbicas de fato consiste em desenhar texturas em uma superfície (hidrofóbica)”. Segundo a literatura (WANG, 2012; NOSONOVSKY, 2009; KOISH, 2009; BARRAT, 2003; YOSHIMITSU, 2002; ZHENG, 2005; LEE, 2005; PATANKAR, 2003), a configuração da topologia de uma superfície superhidrofóbica deve ser tal que quando depositada uma gota sobre a mesma, a gota deverá possuir um ângulo de contato aparente igual ou superior à 150° . É possível obter esse comportamento fazendo modificações na topologia da superfície, acrescentando as microestruturas. Segundo é descrito na literatura, essas microestruturas devem ser formadas por micropilares, pois essa formação acabará intensificando o comportamento superhidrofóbico, ou seja, haverá um aumento no ângulo de contato, um declínio na histerese e a velocidade de deslizamento aumenta (PATANKAR, 2003). A figura 2.2 mostra uma gota de água sobre uma superfície quimicamente modificada, revestida por silício (BICO, 1999). Devido a essa configuração a gota quase não adere a superfície, tendo assim um formato esférico e o ângulo de contato superior à 150° . Essa superfície superhidrofóbica foi construída pelo grupo de José Bico.

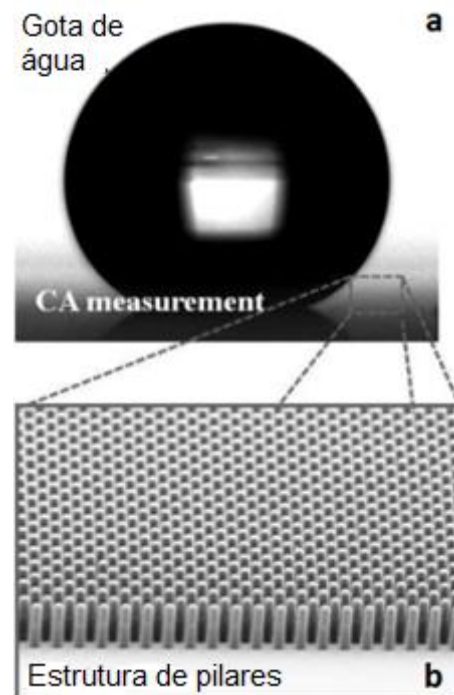


Figura 2.2 – (a) Gota de água sobre uma superfície superhidrofóbica estruturada em pilares revestida por PMDS (b) (polidimetilsiloxano - $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Devido as propriedades dessa superfície, a gota de água tem um contato mínimo com o substrato e um ângulo de contato elevado, $\theta=150^\circ$. Fonte: [18].

A figura 2.3 exibe uma gotícula de água sobre uma superfície de um tecido que foi revestida por um spray de nanopartículas. Após o uso do “spray” a superfície passa a possuir as características de superhidrofobicidade.



Figura 2.3 – Gotícula de água sobre uma superfície revestida por um “spray” (NeverWet). Fonte: [19].

Sobre as formas de molhabilidade que a gota poderá assumir, Cassie-Baxter (CB) ou Wenzel, conforme encontramos na literatura (J. LEE,2005; PIRAT, 2008) o estado Cassie-Baxter é o estado onde a gota possui maior ângulo de contato aparente (CA). A figura 2.4 mostra o ângulo de contato entre uma gota e uma superfície estruturada, em (a) no estado Wenzel e em (b) no estado CB.

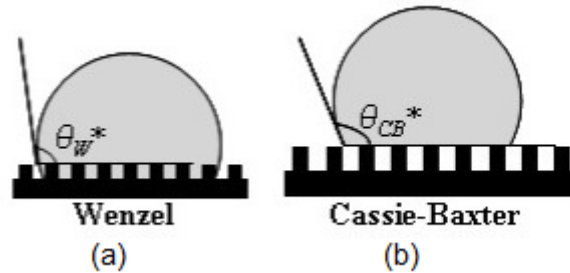


Figura 2.4 – Ângulo de contato da água em uma superfície estruturada em pilares. (a) Gota no estado Wenzel, o ângulo de contato é menor, devido do líquido adentrar as cavidades entre os pilares e em (b) gota no estado Cassie-Baxter, onde possui maior ângulo de contato. Fonte: [20].

Segundo os resultados obtidos por Bormashenko (2007), uma gota sobre uma superfície rugosa, que nesse caso foi revestida por poliestireno (PS), apresenta um valor do ângulo de contato maior no estado Cassie-Baxter se comparado com o estado Wenzel. Segundo o autor a gota depositada sobre essa superfície apresenta valores do CA de $104 \pm 3^\circ$ e $58 \pm 2^\circ$ no estado CB e Wenzel, respectivamente.

O ângulo de contato aparente (CA) possui um valor alto no estado Cassie-Baxter devido a presença do ar contido entre os pilares e a gota. Segundo Ran (2008): “No estado Cassie-Baxter, o líquido só está em contato com as pontas das asperezas, e existem bolsas de ar entre a superfície e o líquido. A rugosidade da superfície aumenta sempre o CA aparente devido à existência de ar sob a gota, independentemente da molhabilidade original do substrato sólido”.

Outro parâmetro importante utilizado para o estudo da caracterização de uma superfície superhidrofóbica está relacionada com a variação no ângulo de contato. Nessas superfícies devido a presença da rugosidade, há uma variação do ângulo de contato aparente. Essa variação é o que denominamos de histerese do ângulo de contato, e é calculada da seguinte forma:

$$\Delta\theta = \theta_{avanço} - \theta_{recuo} \quad (20)$$

É encontrado na literatura que $\Delta\theta$ deve ser inferior à 10° (DE GENNES, 1985; FORSBERG,2009, PATANKAR, 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 variada e a composição química do substrato se mantém constante. A figura 2.5 mostra o resultado encontrado pelos autores.

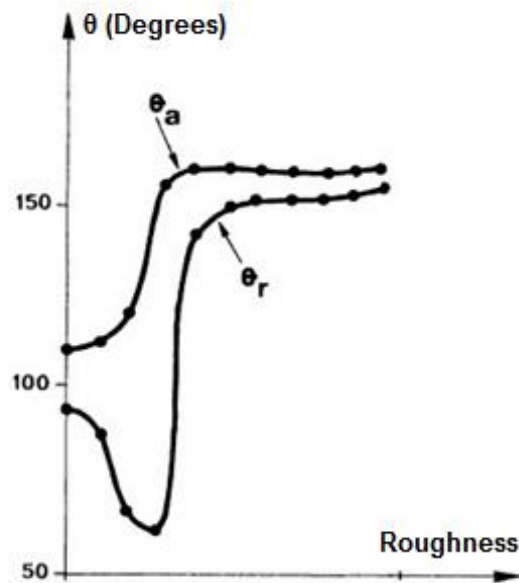


Figura 2.5 – Ângulo de avanço e recuo de uma gota sobre uma superfície revestida por flúor-carbono, os autores variaram a rugosidade dessa superfície, mantendo a sua composição química. Fonte: [20].

Com base em seus resultados, Johnson e Dettre observaram que à medida em que a rugosidade era aumentada, o ângulo de avanço aumentava e o ângulo de recuo diminuía. Logo, a histerese do CA também aumentava. Porém, para um determinado valor de rugosidade, o ângulo de avanço e de recuo aumentavam e se aproximavam. Como consequência, a histerese do CA diminuiu. Essa mudança abrupta nos valores da histerese do ângulo de contato indica uma transição do estado de molhabilidade. Logo, foi possível concluir que existem dois modos de molhabilidade:

- Para valores pequenos de rugosidade a histerese é grande.
- Para um valor grande de rugosidade a histerese é pequena.

Em consequência dos resultados encontrados por Johnson e Dettre e o que temos na literatura (PATANKAR, 2009; QUÉRÉ, 2003), é possível concluir que o estado Cassie-Baxter possui a menor histerese de CA se comparado com o estado de Wenzel e o maior ângulo de contato. 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 do ângulo de contato (FORSBERG, 2010).

É sabido que superfícies superhidrofóbicas apresentam um mecanismo de autolimpeza. Logo, quando uma gota é depositada nessa superfície com uma determinada inclinação, a gota desliza sobre ela com facilidade e alta velocidade. Podemos definir o ângulo de deslize tal como o ângulo crítico onde uma gota de água começa a deslizar em um plano inclinado. Assim sendo, é a mínima inclinação que o plano deve ter para que uma gota comece a deslizar sobre a superfície. Conforme encontrado na literatura, (MIWA, 2000) a topologia da superfície tem uma forte influência sobre o ângulo de deslize da gota. *“Os resultados experimentais mostram que tanto ângulo de contato como ângulo de deslize é afetado pela estrutura da*

superfície". Essa dependência com a topologia faz com que a gota tenha comportamentos distintos quando está sobre uma superfície lisa ou sobre uma superfície estruturada. Os resultados experimentais demonstram que a gota estando no estado Wenzel, mesmo se for aumentado o ângulo de inclinação da superfície, ela não consegue rolar pela superfície. A figura 2.6 mostra esse resultado encontrado por Liu (2009), onde a gota de água está no estado Wenzel e posteriormente, a superfície estruturada de Teflon é colocada com uma inclinação de 11° . Mesmo assim a gota fica presa entre as cavidades e não desliza sobre a superfície.

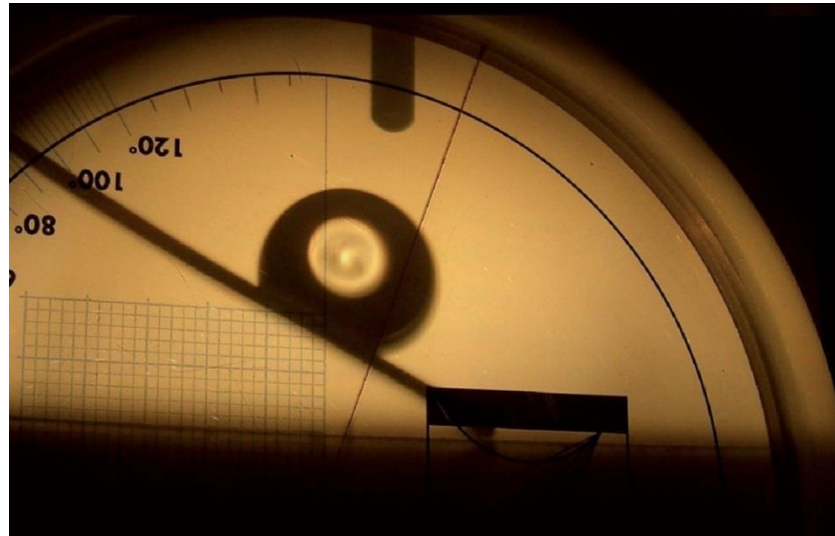


Figura 2.6 – Gota de água no estado Wenzel sobre uma superfície inclinada ($\alpha = 11^\circ$) de Teflon (Politetrafluoretileno – $(CF_2-CF_2)_n$), a mesma fica presa entre os pilares da superfície e não consegue deslizar. Fonte: [21].

Nas superfícies em que a gota fica sobre os pilares, no estado Cassie-Baxter, ela consegue rolar pela superfície, deslizando com maior facilidade. Em virtude do ar preso entre as cavidades, a área de contato da gota com a superfície é minimizada, podendo assim deslizar com maior facilidade.

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

Sabemos que o estado Cassie-Baxter apresenta as características citadas acima:

- Alto CA aparente ($\theta \sim 130^\circ - 160^\circ$);
- Baixa histerese ($\Delta\theta < 10^\circ$);
- Deslize fácil numa superfície inclinada.

Sendo assim, Cassie-Baxter é tipicamente empregado para repelir a água em superfícies autolimpantes. Logo, quando deseja-se construir um substrato que tenha as características superhidrofóbicas, o estado Cassie-Baxter é o indicado. Porém, sabe-se que existe uma instabilidade entre os estados Cassie-Baxter e Wenzel. Ou

seja, do ponto de vista termodinâmico Wenzel corresponde a um mínimo global de energia, onde é possível existir, pelo menos um estado intermediário instável. Segundo Koishi (2009), Pirat (2008), D’Urso (2007), Chamakos (2013) e B. Wang (2012) os estados CB e Wenzel estão separados por uma barreira de energia, que quando superada ocorre o que chamamos de transição de estados.

A figura 2.7 apresenta um esquema da barreira de energia para a transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel. Visto que, para a gota passar do estado CB para o estado Wenzel é necessário “vencer” a barreira de energia que separa esses dois estados. Entre eles existe um estado de molhabilidade que é instável (estado definido como intermediário). É possível notar que o estado de molhabilidade Wenzel é o que possui a menor energia (LUO, 2012; PATANKAR, 2004; PIRAT, 2008; KOISHI, 2009), logo para qualquer variação no sistema a transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel ocorre espontaneamente. O que não acontece no caso de uma possível transição de Wenzel – CB. Segundo Wang (2012) a transição oposta, Wenzel – CB, ainda não foi observada em circunstâncias naturais. Embora seja mais difícil de ocorrer, já que Wenzel é o estado mais estável energeticamente, a transição pode ser induzida.

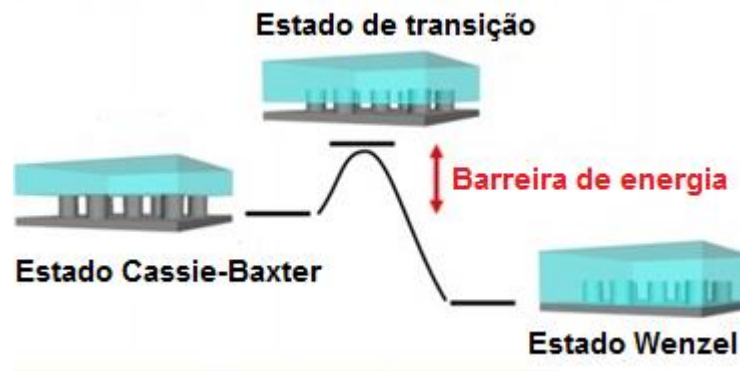


Figura 2.7 – Diagrama mostra a barreira de energia que separa o estado Cassie-Baxter do estado Wenzel, onde entre eles existe um estado de transição (estado instável). Fonte: [22].

A figura 2.8 mostra o resultado da transição de estados (fig.2.8 (5)) realizado por Jung (2008), onde a gota de água está sobre uma superfície de silício com micropilares revestidos com Trifluoreto de fósforo (PF_3) no estado Cassie- Baxter (1-4) até chegar no estado Wenzel (6). Devido a evaporação do líquido o volume da gota vai diminuindo, como é mostrado na figura 2.8 1-6. Assim, essa redução do raio a gota acaba penetrando entre as cavidades dos micropilares, passando do estado CB para o estado Wenzel.

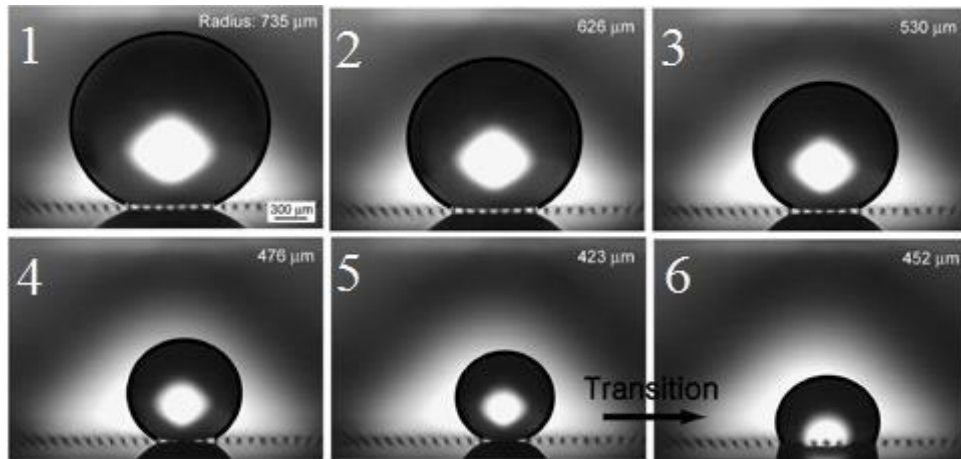


Figura 2.8 – Gota de água sobre uma superfície de micropilares. As imagens 1-6 mostram o processo de transição (4-5) do estado Cassie (1-3) para o estado Wenzel (6). Essa transição ocorre devido a evaporação da água, cada imagem mostra o respectivo raio da gota naquele instante. Fonte: [23].

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

A figura 2.9 mostra como funciona esse processo de transição entre os estados CB – Wenzel, por exemplo, quando uma força externa é aplicada sobre a gota, fazendo assim ela adentrar entre os pilares. A gota é depositada sobre uma superfície estruturada de modo que permaneça no estado Cassie (fig. 2.9 (a)). No primeiro passo aplica-se uma força, uma parcela da área da gota ocupa o espaço onde existia o ar (b). No segundo passo, à medida em que o tempo passa a gota vai ocupando as cavidades entre os pilares (c) até ocupar todas as cavidades entre os pilares, estando assim, no estado Wenzel (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 esses estados pode ser suficientemente grande para impedir que ocorra uma transição espontânea (NOSONOVSKY, 2008; LOPES, 2013).

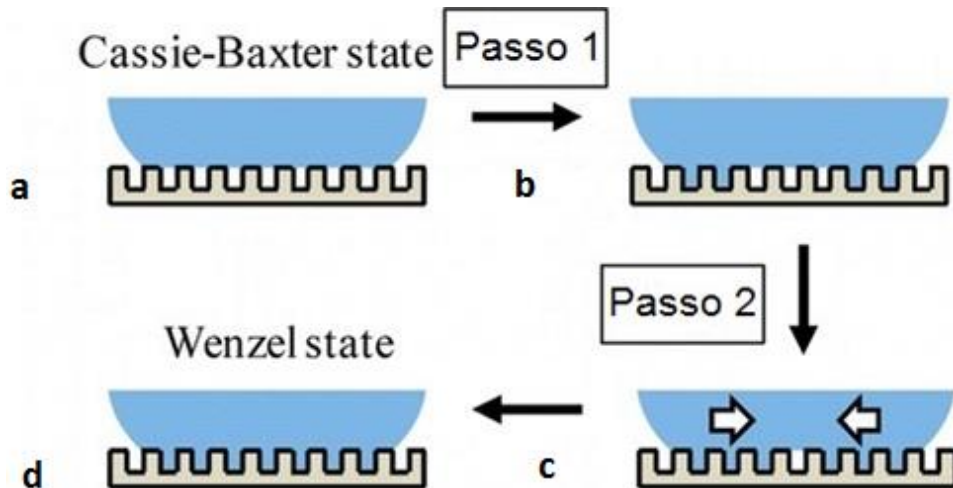


Figura 2.9 – Diagrama mostra o esquema do processo de transição do estado CB para o estado Wenzel de uma gota sobre uma superfície estruturada. Esse processo ocorre devido a uma fora externa aplicada sobre a gota. Fonte: [22].

Ainda segundo um estudo realizado por Patankar (2010), quanto maior for a altura dos pilares maior será a estabilidade apresentada pelo estado Cassie-Baxter. Pois, devido ao aumento da altura do pilar maior é a interface líquido – ar e dificilmente a gota irá tocar o fundo do substrato, o que resultaria em um possível estado de transição, como mostra a figura 2.10. Em (a) a altura dos pilares é maior que em (b), logo, é mais provável que ocorra uma transição do estado Cassie para o estado Wenzel na situação apresentada em (b) do que em (a).

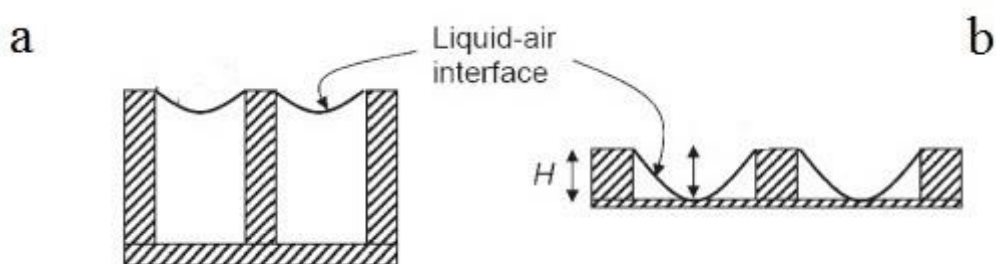


Figura 2.10 – Diagrama mostrando a influência da altura do pilar sobre a transição de estados. (a) Para uma superfície com pilares mais altos a gota não encosta no fundo do substrato, assim dificilmente ocorrerá a transição. (b) Para pilares com uma altura menor é mais fácil de ocorrer a transição do estado Cassie para o estado Wenzel. Fonte: [25].

Para uma altura menor do pilar (H), tal que a gota consiga tocar o fundo do substrato, figura 2.10 (b), faz com que essa configuração torne-se um ponto de instabilidade do estado CB. Mas, para pilares muito longos, a transição torna-se mais difícil de ocorrer (BORMASHENKO, 2011), figura 2.10 (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 afim de fazê-la retornar ao topo dos pilares, pois o estado Wenzel é um estado termodinamicamente estável. Sabe-se que devido a transição de estados as condições físicas da gota são fortemente afetadas, como o aumento da histerese do ângulo de contato e a diminuição do ângulo de contato (CA) (PIRAT, 2008). Esse resultado é discutido no artigo de Bhushan (2007), como mostram as figuras 2.11 e 2.12. O experimento é realizado com gotas de água sobre uma superfície de silício com micropilares revestidos com Trifluoreto de fósforo (PF_3). A figura 2.11 mostra o gráfico do ângulo de contato em função da distância entre os pilares (Pitch). O valor inicial é dado para a superfície lisa e o ângulo de contato tem valor de 109° (pitch=0), e à medida em que aumentasse a distância entre os pilares o ângulo de contato também aumenta. Onde o ângulo de contato varia entre os valores de 150° - 170° . O aumento do CA ocorre em circunstâncias do aumento do fator da rugosidade, e o aumento adicional do CA ocorre por causa do aumento da interface entre ar-líquido. Podemos observar que existe um valor crítico da distância entre os pilares (Pitch) que a partir dele o CA começar a decrescer. Para a figura (a) é próximo de $50\mu\text{m}$ e para (b) é em torno de $140\mu\text{m}$, os gráficos (a) e (b) diferem-se pela altura dos pilares e pelo volume da gota. Onde em (a) a gota possui um diâmetro de $5\mu\text{m}$ e os pilares têm altura de $10\mu\text{m}$, já em (b) o diâmetro é de $14\mu\text{m}$ e a altura dos pilares de $30\mu\text{m}$. Devido ao volume da gota manter-se constante os autores denominam o CA como estático. É observado que quanto mais próximo dos valores de "pitch" que delimitam o estado Cassie do estado Wenzel, isto é, a zona de transição entre os estados de molhabilidade, maior será o valor do ângulo de contato. 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 alcança o estado Wenzel, onde apresenta valores do ângulo de contato inferior se comparado com o estado Cassie.

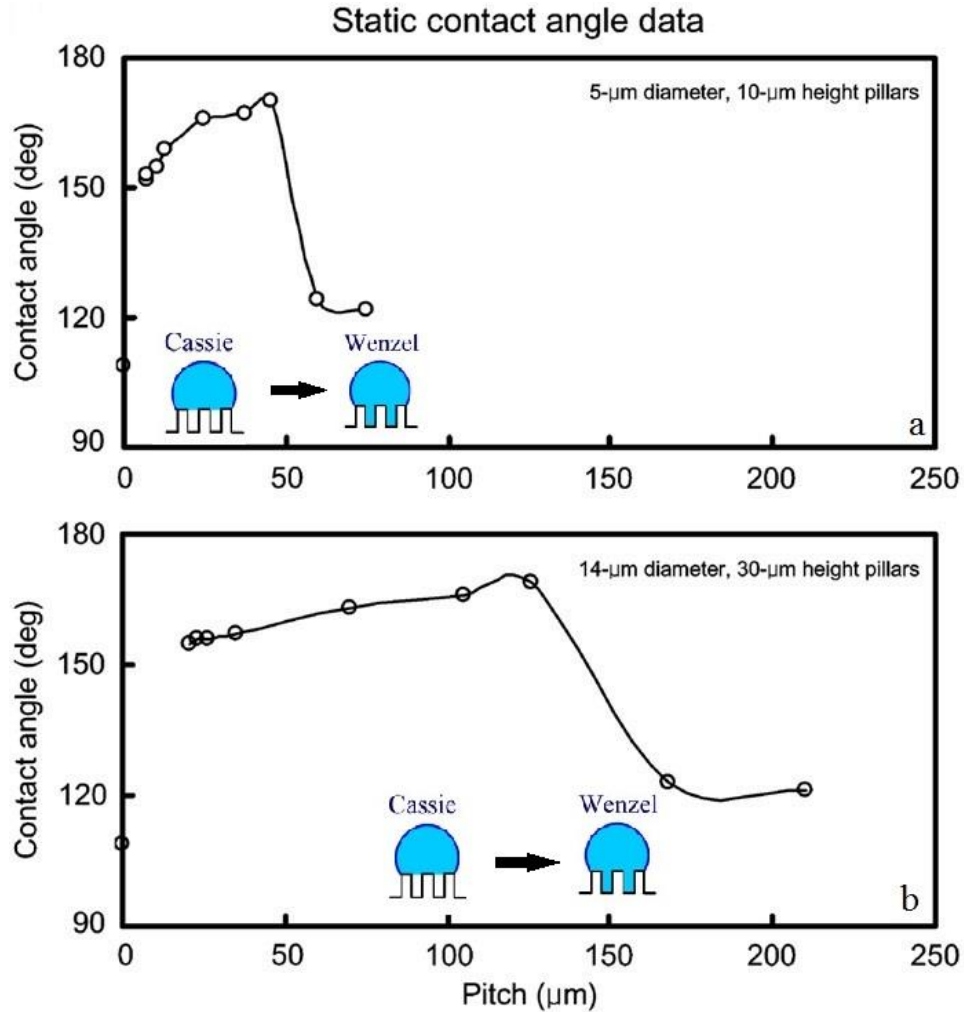


Figura 2.11 – Ângulo de contato em função dos parâmetros topológicos da superfície, em (a) a altura dos pilares tem valor de $h=10\mu\text{m}$ e o diâmetro da gota com $5\mu\text{m}$ e em (b) $h=30\mu\text{m}$ com diâmetro da gota com $14\mu\text{m}$. À medida em que distância entre os pilares é aumentado o CA também aumenta, nessa região a gota está no estado Cassie-Baxter. Porém, existe um valor crítico da distância entre os pilares em que mesmo aumentando o seu valor, o CA diminui. Isso ocorre devido a transição de estados CB-Wenzel. Fonte: [26].

Como o CA é afetado durante esse processo de transição, a histerese também é afetada por ele. A figura 2.12 mostra a histerese do ângulo de contato e o ângulo de inclinação em função da distância entre os pilares, onde à medida em que a distância entre os pilares aumenta a histerese e o ângulo de inclinação diminuem, até esse ponto a gota está no estado Cassie-Baxter. A histerese e o ângulo de inclinação começam a aumentar novamente devido a diminuição das bolsas de ar entre os pilares. No ponto crítico onde temos a histerese mínima e o CA máximo (fig. 2.11) ocorre a transição de estados, assim, a gota passa para o estado Wenzel e sua histerese aumenta e o seu CA diminui, como é previsto e encontrado na literatura.

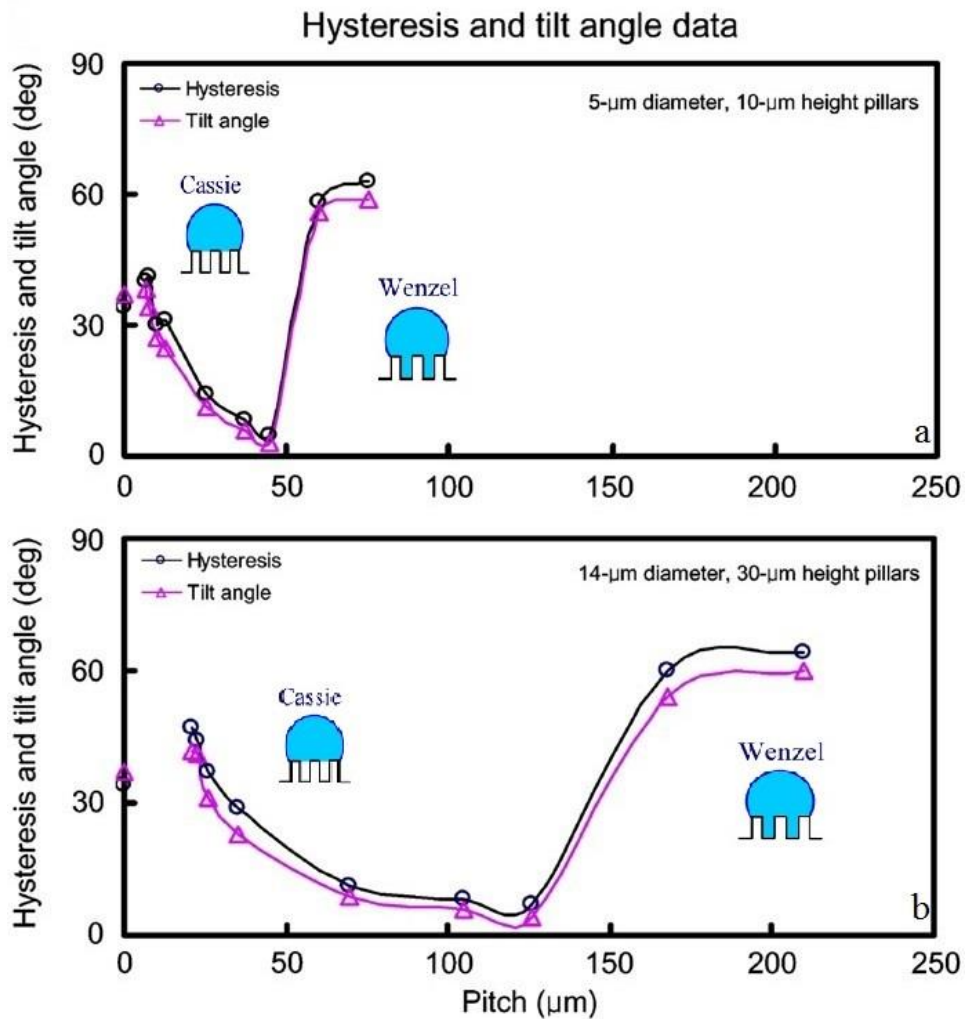


Figura 2.12 – Histerese do ângulo de contato e ângulo de inclinação em função da distância entre os pilares, o valor que intercepta o eixo da histerese corresponde a uma superfície lisa. Em (a) a altura dos pilares tem valor de $h=10\mu\text{m}$ e o diâmetro da gota com $5\mu\text{m}$ e em (b) $h=30\mu\text{m}$ com diâmetro da gota com $14\mu\text{m}$. À medida em 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 Cassie –Wenzel. Fonte: [26].

No próximo capítulo será apresentado o modelo que utilizamos em nossos estudos sobre superhidrofobicidade.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Nesse capítulo descrevemos o modelo computacional utilizado em nossas simulações.

3.1 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 de comunicação (GLAZIER, 1993).

Esse modelo descreve o sistema numa rede quadrada, onde cada sítio da rede, i , recebe um valor de rótulo, σ . A figura 3.1 reproduz um típico sistema descrito pelo CPM. Uma rede com 36 sítios, 3 diferentes rótulos 0,1,2, associados a 3 diferentes meios, vermelho, azul e verde. Para nosso estudo consideramos ar, líquido e sólido, respectivamente. A área de cada meio é a soma do número de sítios, i , da rede com mesmo valor de σ 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.

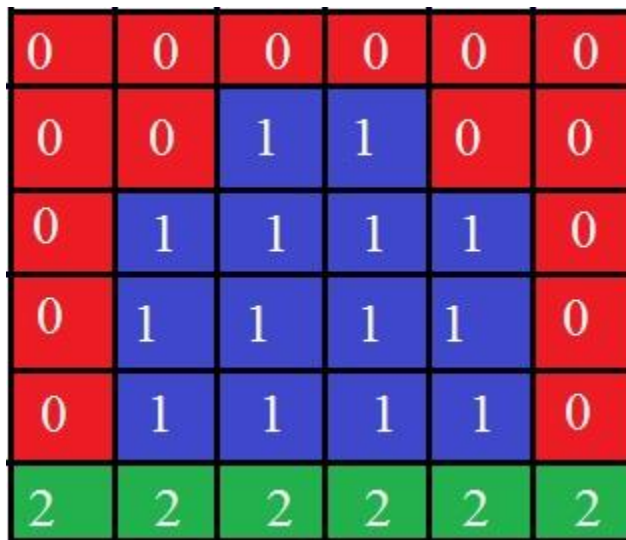


Figura 3.1 – Figura representa uma configuração típica do CPM em 2D. Uma rede quadrada onde são representados três meios. Os números indicam os valores dos rótulos, $\sigma=1,2$ e 3, e as cores os diferentes meios. Os sítios que pertencem ao mesmo meio possuem o mesmo valor de rótulo.

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

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle ij, i'j' \rangle} E_{\sigma_{ij}\sigma'_{i'j'}} \left(1 - \delta_{\sigma_{ij}\sigma'_{i'j'}} \right) + \lambda (A_{\sigma=1} - A_T)^2 \quad (21)$$

Onde σ_{ij} é o rótulo no sítio (i,j) e δ é o delta de Kroneker, $E_{\sigma_{ij}\sigma'_{i'j'}}$ é a energia interfacial entre os sítios vizinhos distintos σ_{ij} e $\sigma'_{i'j'}$. O primeiro termo do lado esquerdo do Hamiltoniano determina a energia interfacial entre os diferentes meios, porque se $\sigma_{ij} = \sigma'_{i'j'}$, a contribuição a energia é nula, uma vez que, neste caso, ambos os sítios pertencem ao mesmo meio. O segundo termo corresponde a energia elástica, $A_{\sigma=1}$ é área da gota, A_T é área alvo e λ é um multiplicador de Lagrange que é relacionado com o inverso da compressibilidade do líquido.

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:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle ij, i'j' \rangle} E_{\sigma_{ij}\sigma'_{i'j'}} \left(1 - \delta_{\sigma_{ij}\sigma'_{i'j'}} \right) + \lambda (A_{\sigma=1} - A_T)^2 + g \sum_h h_{(\sigma_{ij=1})} \quad (22)$$

onde o termo $g \sum_h h_{(\sigma_{ij=1})}$ é a contribuição da energia potencial gravitacional, g é a aceleração da gravidade usada na simulação e $h_{(\sigma_{ij=1})}$ 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, 2005) 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 σ_{alvo} .
2. Sorteia-se aleatoriamente um dos seus 8 primeiros sítios vizinhos, que é definido como sítio probatório e representado $i_{probatório}$, com rótulo $\sigma_{probatório}$. Se o valor de σ_{alvo} for igual ao valor de $\sigma_{probatório}$, 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 teste, H_{final} .
4. Calcula-se a diferença que essa mudança causaria na energia total,

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

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

$$p(\Delta H) = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta H \leq 0 \\ e^{-\Delta H/k_B T} & \text{se } \Delta H > 0 \end{cases}$$

onde T é um parâmetro de flutuação da simulação, não relacionado à temperatura, e a constante de Boltzmann é definida com o valor de $k_B \equiv 1$, 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 ($\sigma = 0$).

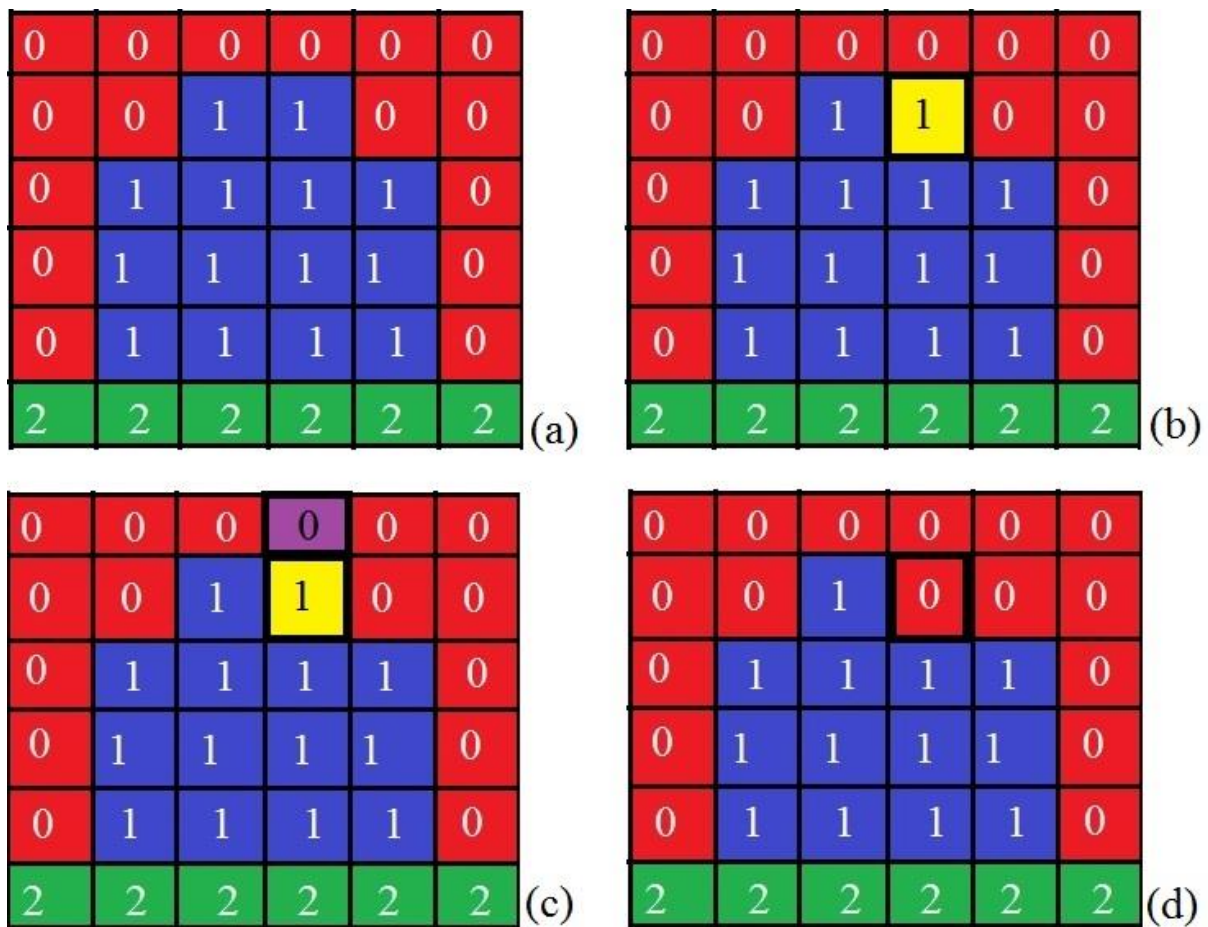


Figura 3.2 – (a) Representação do sistema com os três meios: sólido (verde, $\sigma = 2$), líquido (azul, $\sigma = 1$) e gás (vermelho, $\sigma = 0$). (b) Primeiro passo, o sorteio aleatório de um sítio da rede (em amarelo). (c) Segundo, terceiro e quarto passo, um dos 8 vizinhos do sítio é sorteado (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.

Para a determinação dos vizinhos, deve ser considerada a anisotropia energética da rede. Estudos revelam que quanto maior for o número de vizinhos considerados no cálculo da energia menor será a anisotropia. Porém, essa escolha faz com que o tempo computacional aumente. Normalmente é considerado somente

até os quartos vizinhos no cálculo da energia, no passo três, pois isso faz com que diminua a anisotropia da rede sem aumentar o tempo computacional. A figura 3.3 mostra um sítio e seus vizinhos interagentes.

	4	3	4	
4	2	1	2	4
3	1		1	3
4	2	1	2	4
	4	3	4	

Figura 3.3 – Vizinhos interagentes de um sítio (preto).

3.2 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 ela tem grande influência no comportamento do líquido. Nosso interesse é voltado para simulações de superfícies que apresentem propriedades hidrofóbicas e superhidrofóbicas. Definimos inicialmente uma superfície lisa hidrofóbica de referência, pela a qual pode ser modificada e estruturada de maneira que podemos obter superhidrofobicidade. 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) onde é proposta uma superfície superhidrofóbica de pilares, figura 3.4, nós simulamos uma estrutura similar. Nessa superfície os principais parâmetros são: a altura dos pilares (H), sua espessura (a) e a distância entre eles (b). Esses parâmetros topológicos determinam se a superfície poderá ser mais ou menos hidrofóbica.

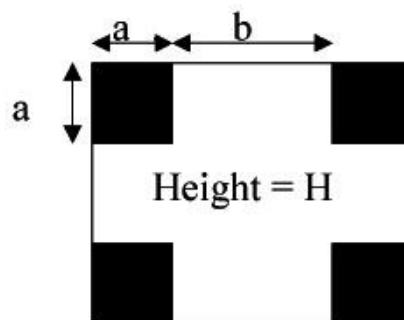


Figura 3.4 – Imagem de uma superfície rugosa estruturada por pilares proposta por Patankar [27].

Com base no trabalho de Patankar (2003) simulamos superfícies hidrofóbicas lisas e estruturadas com 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. Essas flutuações são comparáveis ao tamanho do mesmo o que não é muito realístico. Para minimizar esse efeito é necessário usar redes maiores que por sua vez maximizam o tempo de simulação e regular o T de maneira que ele seja pequeno o suficiente para que a forma da gota se aproxime de uma superfície suave como a de uma gota real. Porém não muito, pois este Hamiltoniano gera muitos mínimos locais de energia que podem tornar a evolução muito lenta. O valor adequado do T é determinado comparativamente aos valores das tensões superficiais escolhidas. O parâmetro λ serve para ajustar a compressibilidade da gota que deve possuir um valor consideravelmente pequeno por que o líquido é praticamente incompressível. Ele deve ser estipulado de modo que não torne a gota muito rígida, como um sólido, e nem muito compressível, como um gás.

Utilizamos uma matriz quadrada ($L^2=600$ sítios) e usamos dois algoritmos, um que gera o estado inicial e outro que faz a evolução temporal, ambos estão no anexo B. Os algoritmos foram desenvolvidos em Fortran, o compilador utilizado foi o G95 (www.g95.org).

O algoritmo do estado inicial gera uma gota circular em contato com uma superfície de pilares cercada pelo gás. A espessura do pilar ($a=2$) e o tamanho da matriz ($L^2=600$ sítios²) são mantidos fixos, mas utilizamos dois raios para a gota ($R=50$ sítios e $R=140$ sítios). A distância entre os pilares (b) e a altura dos pilares (h) foram variados. A figura 3.5 mostra o estado inicial da simulação de uma gota sobre uma superfície de pilares. As simulações duram em média 24 horas.

Nosso sistema representa, conforme o CPM, os diferentes meios com a seguinte divisão dos rótulos. A figura 3.6 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.

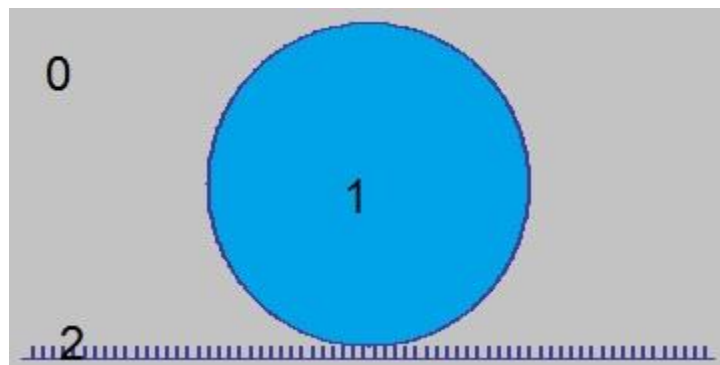


Figura 3.5 – Estado inicial da simulação de uma gota sobre uma superfície estruturada de pilares, onde é apresentado os valores dos rótulos para cada meio. Assim, $\sigma = 0$ ar, $\sigma = 1$ gota e $\sigma = 2$ superfície. Parâmetros utilizados nessa simulação: $h=10$ (altura do pilar), $b=7$ (distância entre os pilares), $T=150$ (parâmetro de flutuação), $\lambda=4$ (compressibilidade da gota), $R=140$ (raio), $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$, $\gamma_{SL} = 130$ (tensões superficiais), $g=0,05$ (gravidade).

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

$$\cos\theta_e = 1 - \frac{\gamma_{SL}}{\gamma} \quad (23)$$

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 da 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. Pois para valores de λ maiores que 6, a gota começa a possuir um comportamento rígido.

3.3 Método de medida do ângulo de contato

Determinamos o valor do ângulo de contato da gota diretamente das imagens produzidas a partir das simulações. As medidas do ângulo são realizadas com o auxílio do software ImageTool. Através dessas imagens podemos observar se a gota está no estado Cassie ou no estado Wenzel. A figura 3.9 mostra uma imagem da nossa simulação onde está sendo medido o valor do ângulo no programa.

Determinamos que o sistema está estabilizado quando verificamos que os ângulos de contato não se alteram mais (em média fazemos essa medida em cinco imagens). Dependendo do estudo realizado, são feitas uma média de 20-30 simulações e medidas para determinarmos o valor do ângulo. O ângulo interno formado pela reta tangente as interfaces líquido/sólido e da reta paralela à superfície do sólido, como pode ser visto na figura 3.9, nos dá o ângulo de contato da gota com a superfície.

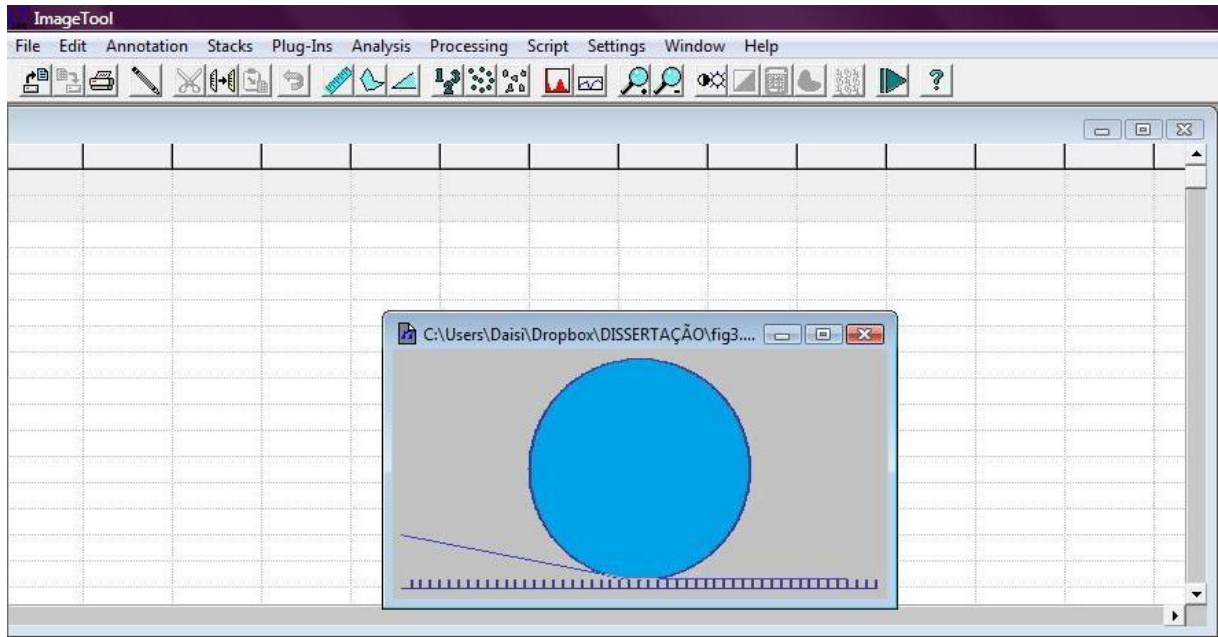


Figura 3.6 – Imagem da medida do ângulo de contato em uma gota líquida no estado inicial sobre uma superfície estruturada no estado Cassie-Baxter. Parâmetros utilizados na simulação: $\lambda = 1$ (compressibilidade da gota), $T=150$ (parâmetro de flutuação), $a=2$ (espessura do pilar), $b=13$ (distância entre os pilares), $h=10$ (altura dos pilares) e $g=0,05$.

3.4 Estudo do modelo

Selecionamos diferentes situações físicas para estudar o modelo, essas escolhas foram baseadas na revisão bibliográfica precedente. Também analisamos o efeito de λ e da gravidade. Os estudos são: (1) o valor do ângulo Young da gota sobre a superfície lisa, (2) a comparação dos ângulos simulado e o teórico nos regimes Cassie e Wenzel, (3) a diferença nas histereses do ângulo nos regimes Cassie e Wenzel; (4) o ângulo crítico de deslize da gota sobre a superfície lisa, (5) a relação entre a histerese e velocidade de deslize da gota e (6) a transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel. A seguir são apresentados os detalhes de cada análise dessas simulações. Os resultados serão apresentados no capítulo 4.

1. O valor do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície lisa

O objetivo é confirmar se as nossas simulações obedecem à equação de Young (11) e ajustar o valor do parâmetro T da simulação. A metodologia utilizada é a comparação entre os valores do ângulo de contato utilizando a equação de Young e os valores medidos diretamente das imagens geradas pelas nossas simulações. O valor do parâmetro T utilizado foi feito através de comparações das medidas dos ângulos de contato. O valor do parâmetro de flutuação é escolhido em termos dos valores das tensões superficiais utilizadas no modelo.

2. Ângulo de contato teórico x ângulo de contato simulado no estado Cassie-Baxter

Esse estudo visa comparar o valor proposto teoricamente por Cassie e Baxter (1944) com os valores dos ângulos de contato medidos diretamente em nossas simulações e investigamos a influência do λ em nossos resultados.

3. Histerese do ângulo de contato no estado Wenzel e no estado Cassie

Realizamos essas simulações com o objetivo de averiguar se os resultados de histerese do ângulo de contato obtidos em nossas simulações estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (PATANKAR, 2004). Observamos se existe uma diferença dos valores da histerese do ângulo de contato de gotas no estado Cassie e no estado Wenzel. Escolhemos fazer o estudo da histerese usando o método da gota sobre uma superfície inclinada.

4. Ângulo de inclinação crítico para uma superfície

O objetivo desse estudo é determinar qual a inclinação mínima que uma superfície lisa hidrofóbica deverá ter para que a gota deslize sobre ela. E investigar se a gota é capaz de deslizar sobre uma superfície estruturada, com a mesma inclinação da lisa.

5. Relação da histerese do ângulo de contato com a velocidade de deslize da gota

Esse estudo tem como objetivo conferir se há uma relação entre a histerese e a velocidade de deslize da gota sobre uma superfície inclinada. Segundo consta na literatura a baixa histerese corresponde à alta velocidade de deslize (PATANKAR, 2004). Simulamos diferentes configurações de superfície estruturada e medimos a histerese que a gota apresenta nessa superfície e a velocidade adquirida por ela.

6. Transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel

Essas simulações foram realizadas com o objetivo de construir um diagrama de transição entre os estados Cassie e Wenzel. É sabido que a transição é influenciada pelos parâmetros topológicos da superfície, logo, variamos alguns parâmetros para que houvesse a transição para identificarmos essa zona de transição. Ainda nesse estudo investigamos a influência do campo gravitacional na transição, e utilizamos os parâmetros de flutuação $T=150$ e $T=200$ determinadas no estudo anterior.

Para verificar em qual valor dos parâmetros da superfície ocorre a transição de estados, variamos a altura dos pilares, h , e distância entre eles, b . A espessura dos pilares, a , foi mantida constante. O estado da gota é verificado a partir das imagens geradas pela simulação.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados das nossas simulações sobre a molhabilidade de uma superfície estruturada de pilares.

4.1 Medidas do ângulo de contato da gota sobre uma superfície lisa

Inicialmente, decidimos utilizar como ponto de partida superfícies lisas hidrofóbicas, os seguintes valores arbitrários de TS são $\gamma_{SL} = 130$ (unidades de energia - u.e) e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ u.e.

Substituindo esses valores de TS na equação de Young (10) obtemos o valor do ângulo de contato $\theta_e = 108,2^\circ$, o que corresponde a um comportamento hidrofóbico. Assim, esses valores de TS serão mantidos fixos para os demais estudos sobre superhidrofobicidade.

A influência do parâmetro de flutuação (T) também foi estudada, com quinze simulações da gota em contato com a superfície lisa para cada valor de T. Os valores dos parâmetros utilizados são descritos na tabela 4.1.

Parâmetro de flutuação (T) (u.e)	λ	Gravidade (unidades de aceleração - u.a)	Raio da gota (sítios da rede)
50,100,150 e 200	1 e 4	0 e 0,05	140

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros utilizados para ajustar o parâmetro de flutuação T.

As simulações tiveram duração média de 3-4 horas para estabilizar. Com as imagens geradas pela simulação, medimos os valores médios do ângulo de contato para cada parâmetro utilizado. As tabelas 4.2 e 4.3 mostram os valores médios do ângulo de contato medidos nas simulações, para distintos parâmetros.

T (u.e)	50	100	150	200
$\theta (\lambda=1)$	$90,1^\circ \pm 2,2$	$106,7^\circ \pm 2,1$	$107^\circ \pm 2$	$109,4^\circ \pm 1,1$
$\theta (\lambda=4)$	$92,6^\circ \pm 1,5$	$107,8^\circ \pm 1,9$	$108,4^\circ \pm 1,3$	$109,9^\circ \pm 1,7$

Tabela 4.2 – Resultados da média dos ângulos de contato de uma gota sobre uma superfície lisa com $g=0$ para diferentes valores de T e de λ .

T	50	100	150	200
$\theta (\lambda=1)$	$90,4 \pm 2$	$103,4 \pm 1,9$	$104^\circ \pm 2$	$107,7^\circ \pm 1,1$
$\theta (\lambda=4)$	$91,3 \pm 2,9$	$103,9 \pm 1,3$	106 ± 2	$107,9^\circ \pm 1,7$

Tabela 4.3 – Resultados da média dos ângulos de contato de uma gota sobre uma superfície lisa com $g=0,05$ para diferentes valores de T e de λ .

Em relação ao valor de T, nossos resultados mostram que para o menor valor do parâmetro de flutuação ($T=50$) o ângulo difere do CA de referência. Isso ocorre, porque o sistema fica preso em mínimos locais de energia. Assim, os demais valores de T apresentam resultados satisfatórios, mas para os estudos iniciais utilizaremos somente um valor do parâmetro de flutuação, $T=150$ e os seguintes valores de $\lambda=1$ e 4. Nas simulações onde gravidade é não nula os valores de CA são menores se comparados com os resultados das simulações onde $g=0$. Isso ocorre devido à existência da força externa que atua sobre a gota, fazendo-a ter uma forma mais achatada, como mostra a figura 4.1 (b) para $g=0,05$, logo com $g=0$, 4.1 (a), a gota possui uma forma mais esférica o que resulta num ângulo maior.

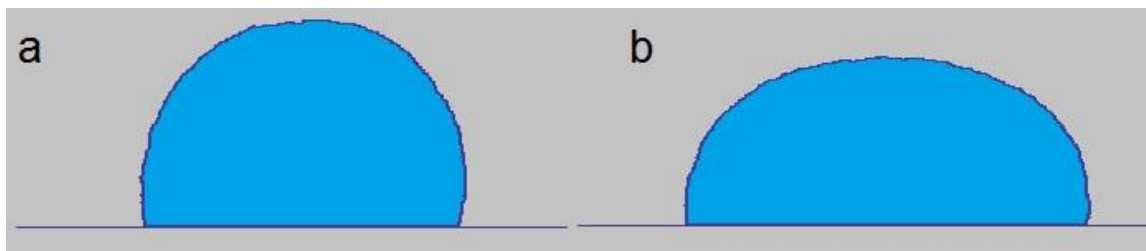


Figura 4.1 – Imagens da simulação de uma gota sobre uma superfície lisa com $g=0$ (a) e $g=0,05$. (b) Ambas possuem o mesmo tempo de simulação (360000 MCS (Monte Carlo Step)), com os mesmos parâmetros: $T=150$ e $\lambda=1$.

4.2 Medidas do ângulo teórico x ângulo experimental no estado Cassie- Baxter

Temos como objetivo deste estudo comparar o ângulo teórico obtido pelo modelo de Cassie-Baxter (CB), utilizando sua respectiva equação, com os valores dos ângulos medidos em nossas simulações.

Para determinar o valor do ângulo de contato teórico de uma gota no estado Cassie-Baxter usamos a equação (seção 1.6.2):

$$\cos\theta_{CB} = -1 + f(\cos\theta_e + 1) \quad (19)$$

Onde f é definida como a razão entre o comprimento de contato do sólido com a gota (S) e a soma dos comprimentos de contato entre a gota e o gás (G). Os parâmetros utilizados para o cálculo do ângulo de CB para a figura 4.2 são apresentados na tabela 4.4.

Tensão superficial (u.e)	λ	Gravidade (u.a)	Altura dos pilares (sítios)	b (sítios)	Ângulo de Young	a (sítios)
$\gamma_{SL}=130$ $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$	1	0	10	16	$\theta_e=108,2^\circ$	2

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados para o cálculo do ângulo de CB da figura 4.2.

Para o cálculo de f contamos o comprimento total dos pilares em contato com a gota, por exemplo, na figura 4.2, temos 6 pilares em contato com a gota, onde cada um tem uma espessura de 2 sítios ($a=2$). Logo, a parte sólida tem o seguinte valor: $S=6 \times 2=12$. Como há 5 cavidades com 16 sítios ($b=16$) de largura na região de contato com a gota, assim a fração gasosa é: $G=80$. Então, temos que a área de contato será: $A=S+G=92$. Portanto, a fração de contato é: $f = \frac{S}{A} = 0,13$.

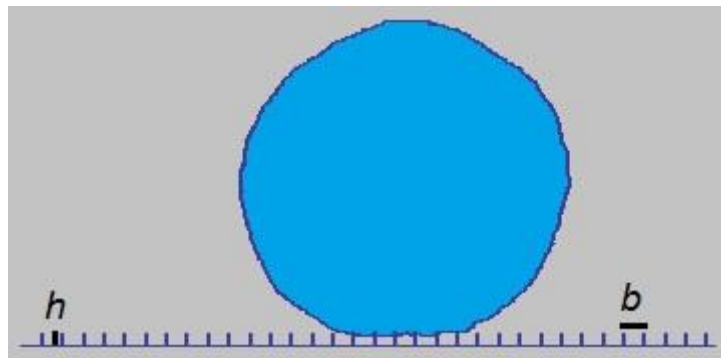


Figura 4.2 – Imagem de gota líquida sobre uma superfície estruturada no estado Cassie-Baxter.

Assim, colocando em (19) o ângulo de contato teórico é:

$$\theta_{CB}=155,5^\circ$$

Os valores dos ângulos teóricos e medidos são apresentados nas próximas tabelas, de modo que analisamos o efeito dos parâmetros topológicos, altura dos pilares (h), a distância entre eles (b), a influência de λ e da gravidade sobre o ângulo de contato. As gotas estão sobre uma superfície estruturada de pilares, os parâmetros utilizados nas simulações estão descritos na tabela 4.5.

Tensão superficial (u.e)	Raio da gota (sítios)	λ	Gravidade (u.a)	Altura dos pilares (sítios)
$\gamma_{SL}=130$ $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$	140	1 e 4	0 e 0,05	10

Tabela 4.5 – valores dos parâmetros utilizados para a comparação do ângulo teórico com os ângulos medidos nas simulações para gotas no estado CB.

Para cada valor de b foram realizadas dez simulações. Onde em média cada simulação levou 6-7 horas para se estabilizar, ou seja, os valores do CA não estavam mais variando. A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos com $g=0$ e a tabela 4.7 com $g=0,05$.

b ($g=0$)	Ângulo de contato médio ($^{\circ}$) - $\lambda=1$	Ângulo de contato médio ($^{\circ}$) - $\lambda=4$	Ângulo de contato teórico ($^{\circ}$)	Estado de molhabilidade
16	$150,4 \pm 1,1$	$154,3 \pm 0,7$	155,5	CB
20	$154,3 \pm 0,7$	$154,4 \pm 1,8$	156	CB

Tabela 4.6 – Comparação dos valores obtidos nas nossas simulações computacionais, com gravidade nula, com os valores dos ângulos de contato teóricos obtidos a partir da equação de cada modelo para dois valores de λ .

b ($g=0,05$)	Ângulo de contato médio ($^{\circ}$) - $\lambda=1$	Ângulo de contato médio ($^{\circ}$) - $\lambda=4$	Ângulo de contato teórico ($^{\circ}$)	Estado de molhabilidade
7	$140,5 \pm 0,5$	$144 \pm 1,4$	143,1	CB
15	$150 \pm 0,8$	$154,3 \pm 1,1$	154,4	CB

Tabela 4.7 – Comparação dos valores obtidos nas nossas simulações computacionais, para $g=0,05$, com os valores dos ângulos de contato teóricos obtidos a partir da equação de cada modelo para dois valores de λ .

Os resultados encontrados em nossas simulações são satisfatórios e concordam com o previsto pela teoria, visto que, é possível observar que as medidas do CA nas simulações aproximam-se do valor do CA determinado pela equação (19).

4.3 Ângulo de deslize

Sabemos que uma das características de superfícies que repelem a água está relacionada com o fato de que quando gotas são depositadas sobre a mesma, tendo ela uma inclinação, a gota desliza com facilidade. Assim, temos como objetivo desse estudo determinar uma inclinação mínima para uma superfície lisa hidrofóbica, de modo que quando uma gota depositada sobre essa superfície possa deslizar.

Utilizamos as tensões superficiais que correspondem a um comportamento hidrofóbico, os valores dos parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na tabela 4.8.

Tensão superficial (u.e)	Raio da gota (sítios)	λ	Gravidade (u.a)	Ângulo de inclinação da superfície (α)
$\gamma_{SL}=130$ $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$	50	1	0,05	1,81° 3,61° 4,7°

Tabela 4.8 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para determinar o ângulo de inclinação da superfície tal que a gota possa deslizar.

Cada simulação levou aproximadamente 10 horas para estabilizar e realizamos para cada valor de inclinação dez simulações. A velocidade final determinada representa a média dessas dez simulações e o erro foi determinado com o cálculo do desvio padrão da média.

Para determinarmos a velocidade de deslize precisamos do tempo de descida e da posição onde encontra-se a gota. A posição da gota é determinada na imagem gerada pela simulação, pois conhecemos a distância total da superfície. Usando a figura 4.3 como exemplo, na primeira imagem a gota encontra-se na posição de $x_0=530$ sítios no tempo de $t_0=1000$ MCS e a última imagem temos a posição final $x_f=320$ sítios e $t_f= 8450000$ MCS. Assim, a velocidade de deslize para essa simulação é de $2,48 \times 10^{-5}$ sítios/MCS. A última imagem da simulação é determinada quando a gota não desce mais a superfície. A figura 4.3 mostra o deslocamento da gota sobre a superfície lisa (a) no estado inicial e no estado (b) final para a inclinação $\alpha=4,7^\circ$.

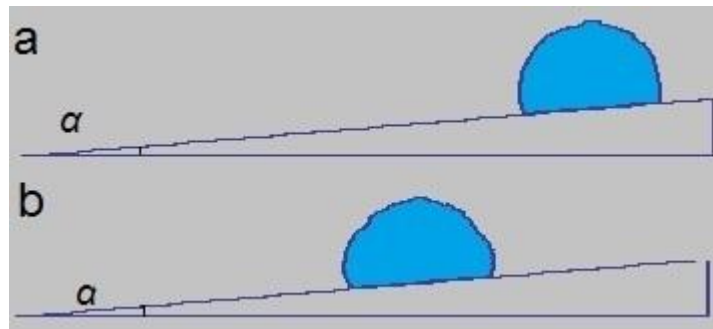


Figura 4.3 – Gota com raio de 50 sítios sobre uma superfície hidrofóbica com inclinação $\alpha=4,7^\circ$. (a) Mostra o estado inicial da simulação e (b) o estado final com tempo 8450000 MCS, velocidade de deslize de $2,48 \times 10^{-5}$ sítios/MCS.

A tabela 4.9 mostra os resultados das velocidades para as três inclinações da superfície lisa.

Ângulo de inclinação da superfície lisa (α)	Média da velocidade de deslize (10^{-5} sítios/MCS)
4,7 °	2,1 \pm 1,43
3,61°	0
1,81°	0

Tabela 4.9 - Valores das inclinações da superfície lisa analisadas com suas respectivas velocidades. A média foi realizada sobre 10 simulações com seu desvio padrão.

Visto que para valores $\alpha < 4,7^\circ$ a gota não desliza, usaremos $\alpha = 4,7^\circ$ como valor mínimo para os demais estudos. Temos na literatura um trabalho experimental de Xue (2009) que mostra o deslizamento de uma gota sobre uma superfície revestida por PMMA (polimetilmetacrilato) e fluoro POSS (Silsequioxano poliédrico oligomérico) com inclinação de $6,3^\circ$.

4.4 Medidas da histerese do ângulo de contato no estado Cassie- Baxter e no estado Wenzel

Devido ao que consta na literatura, por exemplo, segundo Patankar (2004): “Gotas que estão no estado Cassie apresentam uma histerese muito menor se comparadas com gotas no estado Wenzel”. Analisamos se em nossas simulações existe diferença nos valores da histerese do ângulo de contato entre os estados Cassie – Baxter e Wenzel, colocando gotas sobre superfícies estruturadas e inclinadas com distintos conjuntos de parâmetros, mostrados na tabela 4.10.

Tensão superficial (u.e)	Raio da gota (sítios)	λ	Gravidade (u.a)	Inclinação da superfície (α)	Espessura do pilar (a - sítios)	Distância entre os pilares (b – sítios)
$\gamma_{SL}=130$ $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$	50	1	0,05	4,7°	2	CB b=15 Wenzel b=40

Tabela 4.10 - Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para a comparação entre as histereses dos estados CB e Wenzel.

A figura 4.4 mostra as imagens das nossas simulações para os dois estados de molhabilidade. Em (a) e (b) a gota no estado CB e em (c) no estado Wenzel. Foram realizadas doze simulações para cada estado para que pudéssemos calcular a histerese média do ângulo, a tabela 4.11 mostra os valores médios para os ângulos de avanço, θ_A , ângulos de recuo, θ_R , e da histerese do ângulo, $\Delta\theta$.

A figura 4.4 (a) e (b) mostra a gota deslizando na superfície, logo para esse estado os ângulos de avanço e de recuo são medidos no instante anterior ao

deslizamento da gota sobre a superfície, para as gotas consideradas na figura 4.4 o ângulo de histerese, no caso Cassie-Baxter é medido na figura (a). Já no estado Wenzel, 4.4 (c), a gota fica presa nas cavidades, assim, medimos os ângulos quando a simulação estabiliza.

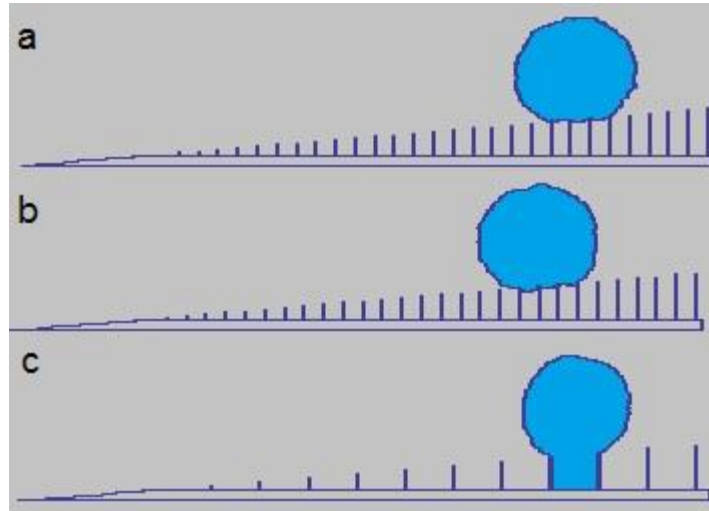


Figura 4.4 – Gotas sobre uma superfície estruturada de pilares e com uma inclinação de $4,7^\circ$ no estado Cassie- Baxter (a) e (b), no estado Wenzel (c). Parâmetros utilizados nas simulações: $a=2$ (espessura do pilar), $g=0,05$, $\gamma_{SL}=130$ e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$, onde a distância entre os pilares em (a) $b=15$ e (b) $b=40$.

Estado de molhabilidade	Ângulo de avanço médio (θ_A)	Ângulo de recuo médio (θ_R)	Histerese do média do ângulo ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$)
Cassie – Baxter	$156,7^\circ \pm 0,87$	$153,25^\circ \pm 1,1$	$3,45^\circ$
Wenzel	$155,2^\circ \pm 1,32$	$137,25^\circ \pm 1,54$	$17,95^\circ$

Tabela 4.11 - Valores médios dos ângulos de avanço, de recuo e da histerese para gotas no estado CB e Wenzel sobre uma superfície inclinada e estruturada.

Os resultados obtidos em nossas simulações mostram que existe uma diferença de $14,5^\circ$ entre as histereses nos estados Cassie e Wenzel.

4.5 Influência da fração de contato

Estamos interessados em analisar como a fração de contato influencia grandezas como a velocidade de deslize, a histerese e o ângulo de contato. Por que esses parâmetros estão relacionados com o comportamento superhidrofóbico da gota.

Para esta análise foram realizadas cinquenta simulações para cada valor do parâmetro λ , onde as gotas estão sobre superfícies inclinadas ($\alpha=4,7^\circ$) e estruturadas por pilares. A tabela 4.12 mostra os parâmetros nas simulações: raio da gota (R),

espessura do pilar (a), distância entre os pilares (b), λ , tensão superficial (TS) e o parâmetro de flutuação (T).

R (sítios)	a (sítios)	b (sítios)	λ	TS	Gravidade (u.a)	T (u.e)
50	2	5,12,15 e 21	1 e 4	$\gamma_{SL}=130$ u.e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ u.e	0,05	150

Tabela 4.12 - Parâmetros utilizados nas simulações para o estudo sobre a influência da fração de contato sobre a velocidade de deslize e da histerese.

Nós determinamos os valores da velocidade, do ângulo e da histerese como mostrado na seção anterior. A tabela 4.13 apresenta os valores obtidos.

f (Fração de contato)	$\Delta\theta$ (°) $\lambda=1$	$\Delta\theta$ (°) $\lambda=4$	Velocidade (10^{-5} sítios/MCS) $\lambda=1$	Velocidade (10^{-5} sítios/MCS) $\lambda=4$	θ (°) $\lambda=1$	θ (°) $\lambda=4$
0,13	6,2	9,9	$2,2 \pm 1,01$	$2,18 \pm 0,8$	$149,7 \pm 0,6$	$149,1 \pm 0,7$
0,15	3,5	3,5	$3,8 \pm 4,5$	$3,23 \pm 1,2$	$147 \pm 0,5$	$147,3 \pm 0,8$
0,18	3,3	3,2	$5,23 \pm 4,5$	$4,23 \pm 1,2$	$146,8 \pm 0,45$	$146 \pm 0,3$
0,31	3,9	8,2	$3,7 \pm 2,1$	$4,1 \pm 3,2$	$145,4 \pm 0,9$	$145 \pm 0,9$
1	14,5	9,7	$1,7 \pm 0,9$	$1,6 \pm 1,1$	$105 \pm 0,35$	$105 \pm 0,35$

Tabela 4.13 – Valores da histerese e da velocidade de deslize para diferentes valores da fração de contato e de $\lambda=1$ e 4.

A partir desses resultados construímos os gráficos 1, 2 e 3, onde analisamos como a fração de contato influencia a velocidade, a histerese e o ângulo de contato.

I. Velocidade de deslize x fração de contato

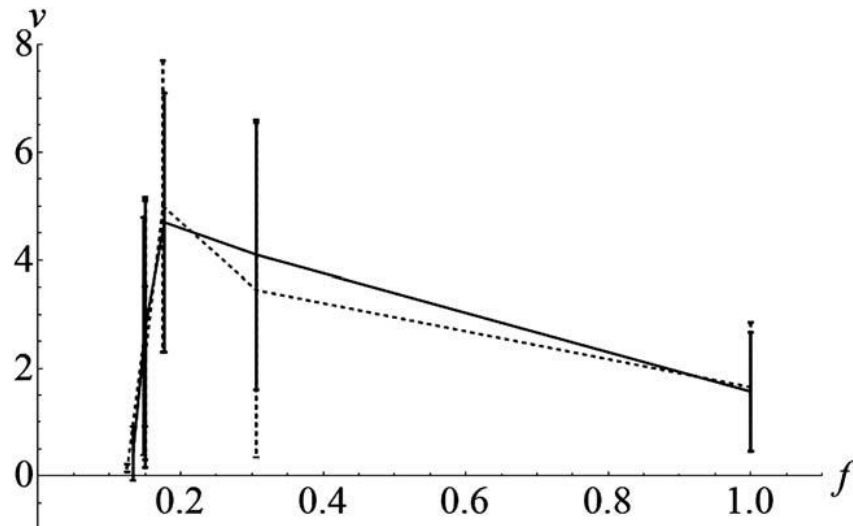


Gráfico 1 – Velocidade de deslizamento em função dos diferentes valores de fração de contato f para uma gota sobre uma superfície inclinada ($\alpha=4,7^\circ$). Na linha pontilhada temos os valores para $\lambda=1$ e na linha sólida os valores para $\lambda=4$. As barras de erros correspondem a 30 medidas.

II. Histerese x fração de contato

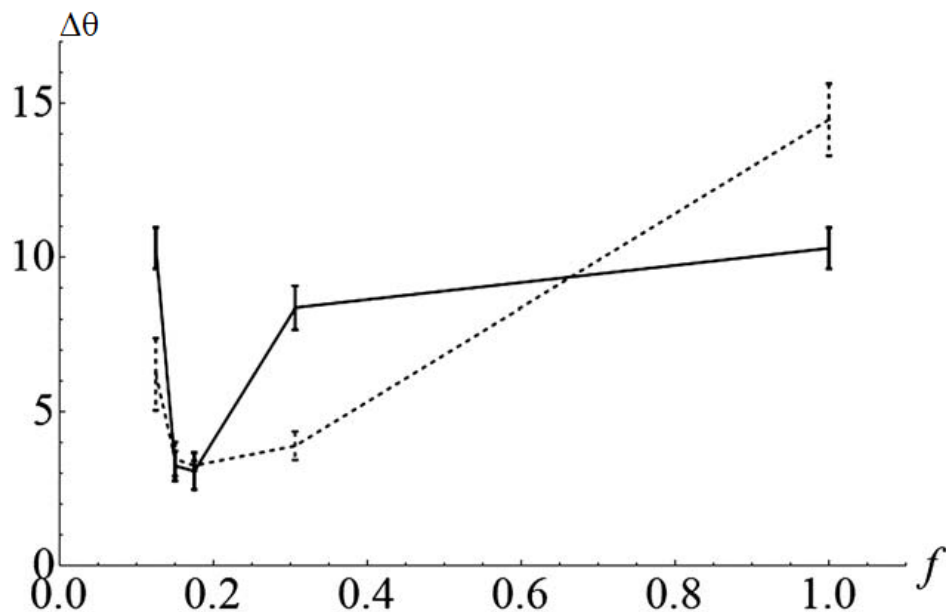


Gráfico 2 – Histerese em função dos diferentes valores de fração de contato f para uma gota sobre uma superfície inclinada ($\alpha=4,7^\circ$). Na linha pontilhada temos os valores para $\lambda=1$ e na linha sólida os valores para $\lambda=4$. As barras de erros correspondem a 50 medidas.

De acordo com o gráfico (1) podemos observar que existe um valor crítico da fração de contato (f) que delimita dois tipos de comportamento para ambos valores de λ : (1) no intervalo de $f \sim 0,13$ à $f \sim 0,2$ a velocidade aumenta com o aumento de f , atingindo o máximo valor para $f \sim 0,2$. (2) Enquanto no intervalo $f \sim 0,2$ à $f = 1$ a velocidade diminui. Já no gráfico (2) vemos que os dois valores de λ têm comportamentos similares. E o valor $f \sim 0,2$ é associado à um mínimo de histerese.

Comparando o gráfico (1) com o gráfico (2), podemos observar que onde começa o intervalo de $f \sim 0,2$, a velocidade de deslize é máxima e a histerese é mínima. Isto é, nesse intervalo f é a região onde a superfície apresenta um comportamento superhidrofóbico. Com baixa histerese ($\Delta\theta < 5^\circ$), a gota desliza sobre a superfície com velocidade duas vezes maior do que na superfície lisa (PATANKAR, 2004).

Nossos resultados obtidos no gráfico (2) estão de acordo com o resultado obtido por Mortazavi (2013), onde são realizadas simulações computacionais de uma gota sobre uma superfície inclinada. A figura 4.5 mostra a histerese em função da fração de contato, onde cada cor representa o raio adotado para a gota.

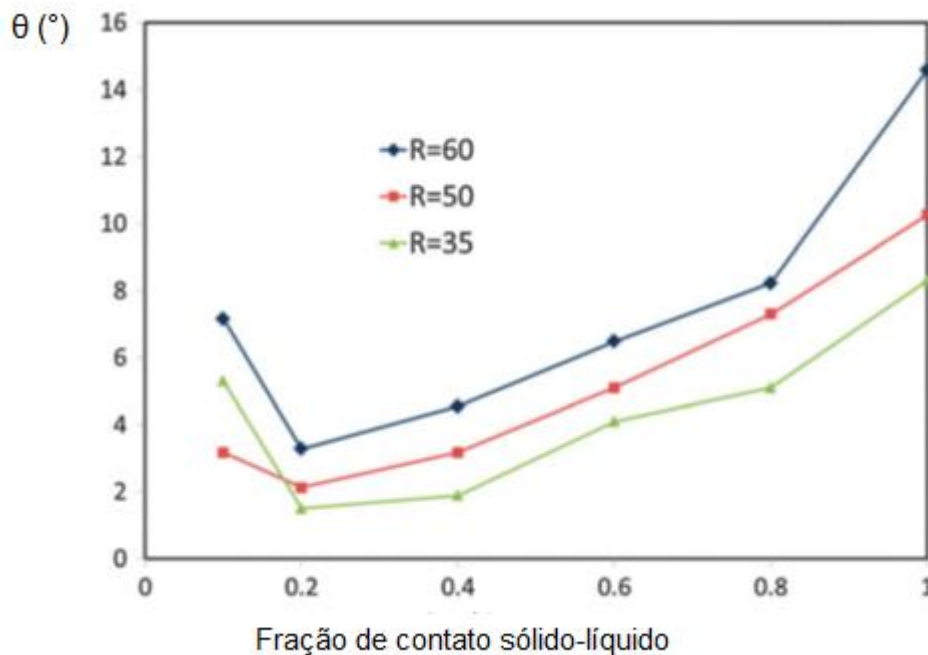


Figura 4.5 – Histerese do ângulo de contato em função fração de contato para diferentes tamanhos de gota, intervalo da fração de contato crítico $f \sim 0,2$ nas simulações de Mortazavi [29].

Esse intervalo crítico da fração de contato divide dois comportamentos que são associados à zona de transição dos estados de molhabilidade (LOPES, 2013). No primeiro caso temos uma configuração favorável ao estado Cassie, que minimizam a histerese fazendo assim a gota rolar com maior facilidade. Porém, passando do valor crítico de f , o líquido começa a ocupar espaço entre os pilares ocasionando um aumento na histerese e uma diminuição da velocidade de deslize, sendo essa uma configuração mais favorável ao estado Wenzel.

III. Ângulo de contato x fração de contato

O gráfico 3 mostra a influência da fração de contato sobre o ângulo. Como foi explicado anteriormente, devido ao aumento da fração de contato a camada de ar que fica sob a gota vai diminuindo, pois o líquido começa a ocupar o espaço entre os pilares e a gota fica mais próxima do estado Wenzel, que apresenta um valor de CA menor se comparado com uma gota no estado CB.

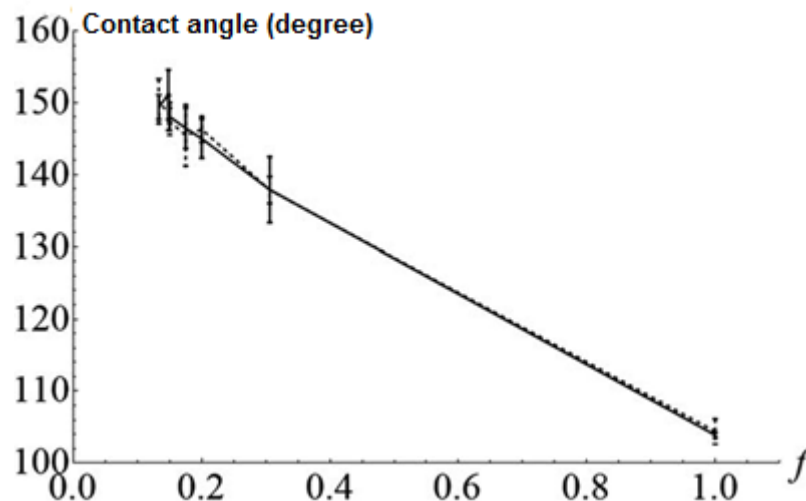


Gráfico 3 – Ângulo de contato em função dos diferentes valores de fração de contato f . Na linha pontilhada temos os valores para $\lambda=1$ e na linha sólida os valores para $\lambda=4$. As barras de erros correspondem a 30 medidas. Parâmetros da simulação: $R=140$ sítios e $g=0,05$ u.a. e $T=150$ u.e.

Como foi mostrado no capítulo 2, a velocidade de deslize e a histerese em função do ângulo de contato são importantes para a caracterização de uma superfície superhidrofóbica. Os resultados obtidos no estudo para esses parâmetros, gráficos (1) e (2), combinados com os resultados obtidos nesse estudo, gráfico (3), são consistentes com um comportamento superhidrofóbico, pois, o intervalo dos valores de fração de contato, onde a histerese é a menor, é o mesmo intervalo que apresenta os maiores valores do ângulo de contato e de velocidade de deslize.

Nossos resultados são coerentes também com os resultados experimentais apresentados por Yeh (2008), figura 4.6, onde os pontos em preto mostram o ângulo de avanço e os pontos em branco o ângulo de recuo.

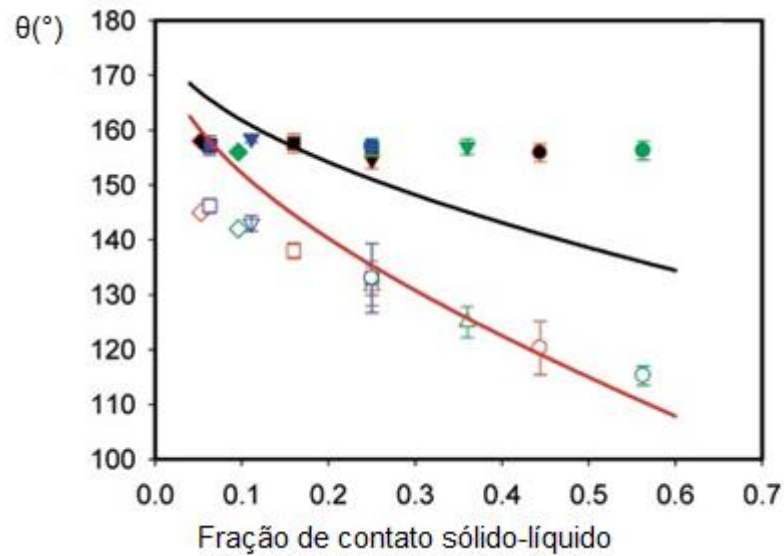


Figura 4.6 – Variação do ângulo de contato, avanço em preto e recuo em branco, para uma gota de água sobre superfície em função dos diferentes valores de fração de contato. O autor utiliza três valores de espessura do pilar, $a=3,6$ e $9 \mu\text{m}$. Fonte: [30].

Dessa maneira, nossos resultados confirmam o que é apresentado na literatura (MIWA, 2000) ou seja, que tanto o ângulo de contato como ângulo de deslizamento são influenciados pela estrutura da superfície.

4.6 Razão de aspecto

O objetivo dessa seção é analisar como a razão de aspecto (A) atua sobre a histerese. Devemos considerar também essa medida devido a sua importância como parâmetro para o controle da superhidrofobicidade nas superfícies estruturadas (RAMOS, 2009). A razão de aspecto é definida como,

$$A = \frac{h}{b-a} \quad (20)$$

onde, h é a altura dos pilares, b a distância entre eles e a é sua espessura. Nas nossas medidas a espessura do pilar foi mantida constante com valor de $a=2$ e como estamos interessados na medida da histerese, consideramos aqui uma superfície inclinada. Sendo assim, temos que a altura dos pilares é variável, para calcular o valor de A devemos calcular a altura média dos pilares, que neste caso é $\bar{h}=33$. A tabela 4.14 mostra os resultados obtidos para $\lambda=1$.

Fração de contato (f)	Histerese ($\Delta\theta$)	Aspect ratio (A)
1	14,5	0
0,31	3,9	11
0,18	3,3	3,3
0,15	3,5	2,5
0,13	6,2	1,8

Tabela 4.14 - Comparação entre a fração de contato, a histerese e a razão de aspecto para $\lambda=1$.

É possível observar que o aumento da histerese ocorre em superfícies que possuem baixo valor da razão de aspecto ($A < 10$). Isto se explica pelo fato de que em tal configuração, a tensão superficial acaba puxando o líquido para dentro das cavidades entre os pilares, fazendo o líquido tocar o fundo do sólido, tendo assim um grande contato entre o líquido e o sólido, o que resulta em uma molhabilidade com alto valor da histerese do ângulo de contato, configuração do estado Wenzel. Mas, para um alto valor da razão de aspecto, segundo Ramos (2009) esse valor de A deve ser aproximadamente 10. Devido a essa configuração ($A \geq 10$), a tensão superficial faz com que a gota não entre nas cavidades e deslize mais rapidamente, nesse caso a gota está no estado CB.

Baseando-se nos resultados encontrados na literatura (RAMOS, 2009; D'URSO, 2007), a gota no estado Cassie-Baxter tem o maior valor da razão de aspecto ($A \geq 10$) se comparado com uma gota no estado Wenzel. Nossos resultados estão de acordo com a literatura mostrando esse comportamento no valor de fração de contato $f=0,31$, onde a gota está no estado CB e possui uma histerese pequena, $\Delta\theta=3,9^\circ$, o *aspect ratio* $A=11$ e com ângulo de contato $\theta=145,4^\circ$.

4.7 Transição de estados

Sabemos que o estado mais favorável ao comportamento superhidrofóbico é o estado Cassie. Assim, para o estudo de superfícies superhidrofóbicas é necessário reconhecer quais são os fatores que façam a gota permanecer nesse estado, ou que ocasionem a transição para o estado Wenzel. Temos como objetivo deste estudo avaliar quais os parâmetros que favorecem essa transição.

Para determinarmos a faixa de transição desses estados, realizamos trezentas e dez simulações, onde variamos os seguintes parâmetros da superfície estruturada: altura do pilar (h) e a distância entre os pilares (b). E analisamos a influência de λ sobre a transição de estados. Os valores desses parâmetros são apresentados no anexo A. A tabela 4.15 mostra os valores dos parâmetros utilizados na simulação.

Tensão superficial (u.e)	Raio da gota (sítios)	Compressibilidade da gota (λ)	Gravidade (u.a)	Espessura dos pilares (a - sítios)
$\gamma_{SL}=130$ $\gamma_{SG}=\gamma_{LG}=99$	140	1 e 4	0 e 0,05	2

Tabela 4.15 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações de transição do estado Cassie para o estado Wenzel.

A figura 4.7 apresenta dois diagramas de transição do estado CB para o estado Wenzel, em função da altura do pilar (h) e da distância entre os pilares (b), onde os valores de h e b são dados como a razão com o raio da gota ($R=140$ sítios). Previamente podemos notar a forte influência dos parâmetros topológicos na transição dos estados, aumentando b a gota é empurrada para o fundo da superfície, passando para o estado Wenzel. Para cada um dos dois diagramas é possível observar que existe um valor de b e h onde ocorre a transição do estado Cassie para o estado Wenzel.

No diagrama 4.7 (a) nossas simulações são desenvolvidas com a ausência de gravidade, $g=0$. A transição do estado CB – Wenzel demora um período maior para ocorrer (em média cada simulação teve uma duração de 24-36 horas), tendo desta forma mais gotas no estado Cassie. Mas, no diagrama 4.7 (b) inserimos um valor de gravidade diferente de zero, $g=0,05$, assim a transição de CB – Wenzel ocorre mais rapidamente (em média cada simulação durou 6-8 horas para alturas superiores à 0.15 e 2-4 horas para alturas inferiores à 0.15), deste modo o estado Wenzel se torna predominante.

Os resultados apresentados em nossas simulações mostram que a influência dos parâmetros topológicos sobre a transição é semelhante ao resultado encontrado por Guo (2014), obtido por meio de simulações computacionais. A figura 4.8 mostra o diagrama da altura dos pilares (h) x espaço entre os pilares (s) construído por Guo e colaboradores, que mostra que a transição de estados ocorre devido a variação dos parâmetros topológicos.

Além da forte influência dos parâmetros topológicos sobre a transição, segundo consta na literatura, a aplicação de uma força externa também pode influenciar nessa transição. Nas nossas simulações nós também consideramos como diferentes valores da gravidade podem interferir nesse processo de transição. É possível constatar que a presença da gravidade acaba pressionando a gota para o fundo da superfície, como era esperado, ocasionando assim a passagem da gota no estado Cassie para o estado Wenzel.

Outra quantidade investigada em nossos estudos foi o parâmetro λ . Utilizamos dois valores de λ nas simulações, $\lambda=1$ e 4. Dos nossos resultados podemos observar que para o maior valor de λ , maior é a resistência da gota no estado Cassie de passar para o estado Wenzel. Então $\lambda=4$ torna a gota mais “rígida” se comparada com $\lambda=1$.

Investigamos dois valores de T para constatar sua influência sobre a transição de estados. Em nossas simulações usamos $T=150$ e 200. Foi observado que T tem um efeito no deslocamento da zona de transição, aumentando T a zona de transição diminui o número de gotas no estado CB. Porém, como utilizamos valores de T muito próximos a zona de transição de estados pouco variou. Assim, para a construção final do diagrama de transição utilizamos somente o valor de $T=150$.

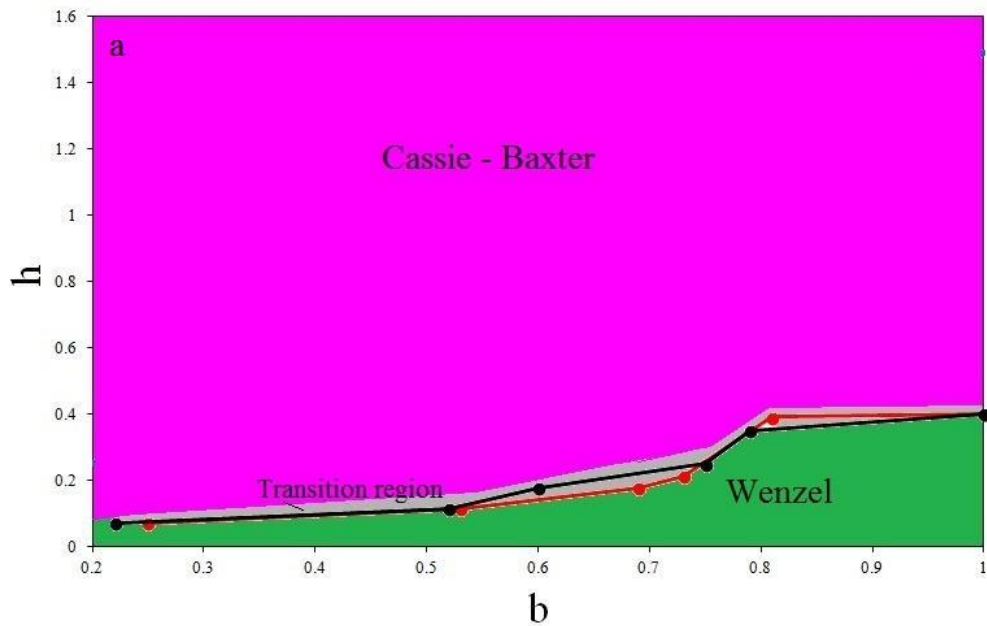


Figura 4.7 (a) – Diagrama de transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel dos parâmetros topológicos altura dos pilares (h) em função da distância entre os pilares (b). Parâmetros utilizados nas simulações: $\gamma_{SL}=130$ u.e., $\gamma_{SG}=\gamma_{LG}=99$, $\lambda=1$ linha vermelha, $\lambda=4$ linha preta, $g=0$ e $T=150$. Devido à ausência da gravidade os parâmetros topológicos e a compressibilidade da gota são os fatores que influenciam nesse processo. A zona que delimitada cada estado de molhabilidade, a zona de transição, é representada pela cor cinza.

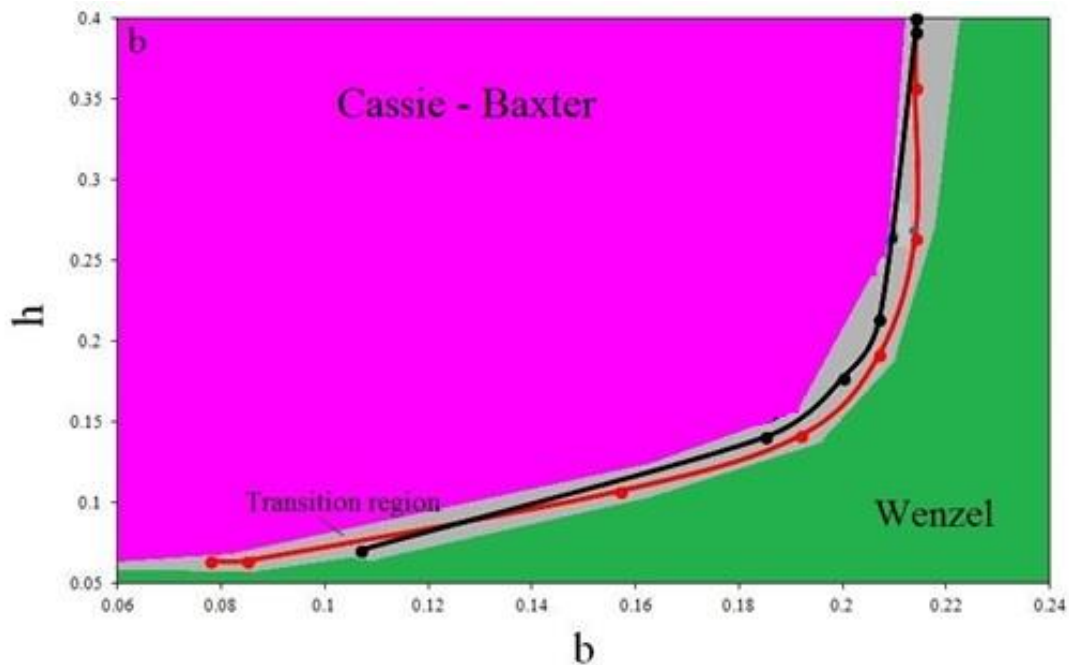


Figura 4.7 (b) – Diagrama de transição do estado Cassie-Baxter para o estado Wenzel dos parâmetros topológicos altura dos pilares (h) em função da distância entre os pilares (b). Parâmetros utilizados nas simulações: $\gamma_{SL}=130$ u.e., $\gamma_{SG}=\gamma_{LG}=99$, $\lambda=1$ linha vermelha, $\lambda=4$ linha preta, $g=0,05$ e $T=150$. Para essas simulações, além dos parâmetros topológicos e de λ , a gravidade diferente de zero muda drasticamente a zona de transição. A zona que delimitada cada estado de molhabilidade, a zona de transição, é representada pela cor cinza.

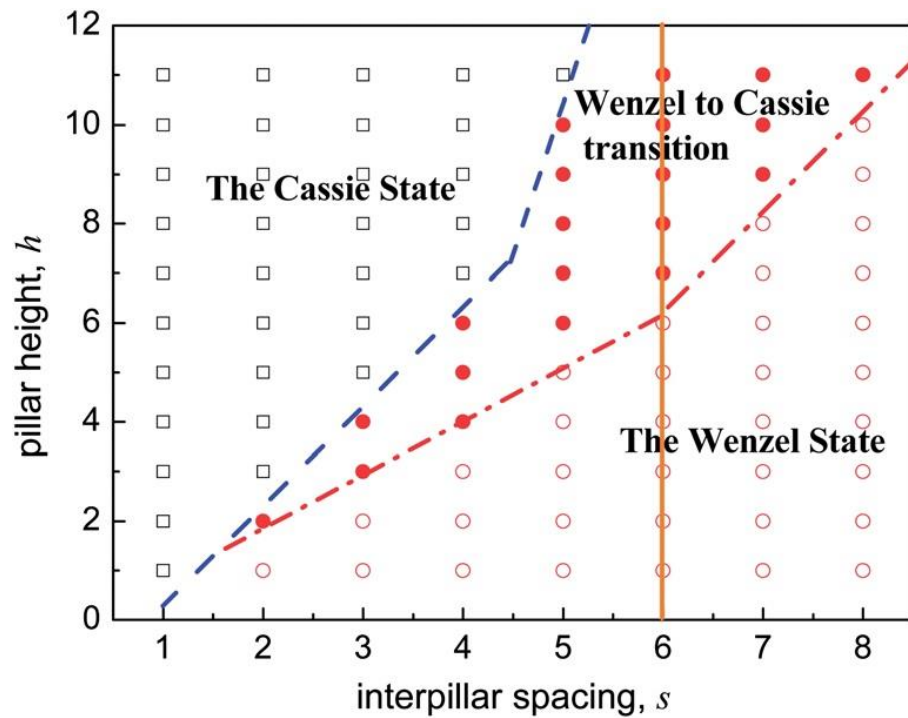


Figura 4.8 – A influência dos parâmetros topológicos na transição do estado CB para o estado Wenzel, estudo realizado por Guo (2014) e colaboradores. A região entre as linhas pontilhadas de vermelho e azul mostra a região de transição entre o estado Cassie para o estado Wenzel. Fonte: [28].

Diante dos resultados encontrados em nossas simulações e o que consta na literatura é possível afirmar que os parâmetros topológicos e energéticos exercem uma forte influência sobre a transição do estado Cassie para o estado Wenzel.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos um modelo bidimensional baseado no modelo de Potts celular (CPM) para sistemas compostos por superfícies planas e inclinadas, em contato com uma gota, com o intuito de estudar o comportamento superhidrofóbico. Com base nos resultados encontrados na literatura utilizamos uma superfície lisa com caráter hidrofóbico como referência. Desse modo fazendo modificações nessa superfície, acrescentando pilares, transformamos a superfície lisa com CA de 104° com comportamento hidrofóbico para uma superfície estruturada em pilares com CA de $150,5^\circ$ com caráter superhidrofóbico.

Sabendo que a superfície deve ser estruturada em pilares, para o nosso modelo, determinamos quais os parâmetros que intensificam o comportamento superhidrofóbico. Para as superfícies inclinadas estruturadas em pilares esse fenômeno é observado para o valor crítico da fração de contato $f_c=0,2$, onde obtemos os maiores valores de ângulo de contato e da velocidade de deslize e o menor valor da histerese do ângulo de contato. Nas superfícies planas estruturadas em pilares o comportamento superhidrofóbico é observado para valores de $b<0,22$ quando $g=0,05$ e com $\lambda=4$. Porque nessa região temos a gota no estado Cassie e para $\lambda=4$ nossos resultados assemelham-se dos resultados encontrados na literatura e apresentaram os maiores valores do CA.

Como nossos estudos são voltados para superfícies superhidrofóbicas, torna-se necessário conhecer quais os parâmetros que favorecem na transição de estados. Então, no estudo sobre a transição do estado Cassie para o estado Wenzel analisamos como as modificações na estrutura da superfície poderia influenciar nesse processo. Examinamos os seguintes parâmetros da superfície estruturada em pilares: h e b para a construção do diagrama de transição, o parâmetro λ e a gravidade. Para ambos os diagramas de transição, os parâmetros da superfície exercem uma forte influência na transição de estados. O que observamos é que à medida que aumentamos b , a gota acaba sendo empurrada para o fundo da superfície, facilitando a transição para o estado Wenzel. Porém, para h ocorre o inverso, pois com o aumento de h a camada de ar que existe sob a gota é aumentada e dificilmente ela conseguirá tocar no fundo do substrato. Logo, esse fator favorece a estabilidade do estado Cassie. Assim, é possível concluir que existe um valor crítico de b e h , onde acontece a transição do estado CB para o estado Wenzel. Em relação à gravidade, é perceptível que para $g=0$ a transição de CB para Wenzel é dificultada. Assim, torna-se necessário aumentar o valor de b para haver a transição, forçando o estado Cassie tornar-se instável. Mas para $g=0,05$, devido a força externa que empurra a gota para o fundo da superfície, a transição ocorre com maior facilidade. O termo λ , assim como g , também acaba afetando o comportamento da linha de transição. Logo, para o maior valor de λ , maior é a resistência da gota no estado Cassie passar para o estado Wenzel.

Em virtude dos resultados que obtivemos em nossas simulações, podemos afirmar que o modelo de Potts celular mostrou ser um bom modelo para o estudo do fenômeno de superhidrofobicidade, pois nossos resultados são coerentes com o previsto pela literatura.

Temos como objetivos futuros estudar o comportamento físico da gota em regiões próximas e distantes da linha de transição de estados, como a tensão superficial e o λ afetam os parâmetros relacionados com a superhidrofobicidade e na

linha de transição de estados e desenvolver simulações em 3D usando o modelo para superfícies com reentrâncias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABLETT, R. An investigation of the angle of contact between paraffin wax and water, **Philos. Mag.** 46, 224, 1923.

ADAMSON, A.W. **Physical chemistry of surfaces.** 1990.

ACATAY, K. Simsek, E. Yang, C. and Menceloglu, Y. Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process. **Polymer Preprints.** 46, 399400, 2005.

BARRAT, J. L. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. **Nature Materials**, v.2, p. 237-240, 2003.

BARTELL, F. Shepard, J. Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angles, **J. Phys. Chem.** 57, 455–458, 1953.

BARTHLOTT, W. Neinhuis, C. Purity of the sacred Lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta.** 202:1-8, 1996.

BICO, J.; Marzolin, C., Quéré, D. Pearl drops. **Europhys. Lett.** v.47 (2), p. 220-226, 1999.

BICO, J. Thiele, U. Quéré, D. Wetting of textured surfaces. **Colloids and Surfaces A** 206,41–46, 2006.

BHUSHAN, B., & Chae Jung, Y. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. **Ultramicroscopy**, 107(10-11), 1033–41, 2007.

BLOSSEY, R. **Nature Materials**, Vol. 2, 301-306, 2003.

BORMASHENKO, E., Pogreb, R., Whyman, G., Bormashenko, Y., & Erlich, M. (2007). Vibration-induced Cassie-Wenzel wetting transition on rough surfaces. **Applied Physics Letters**, 90(20), 201917, 2007.

CHAMAKOS, N. Kavousanakis, E. Papathanasiou, A. Enabling efficient energy barrier computations of wetting transitions on geometrically patterned surfaces. **Soft Matter.** 9,9624-9632, 2013.

DE GENES, P. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, Vol. 57, No. 3, Part I, 1985.

DE OLIVEIRA, L. Lopes, D. Ramos, S. and Mombach, J.C. Two-dimensional modeling of the superhydrophobic behavior of a liquid droplet sliding down a ramp of pillars. **Soft Matter.** 2011.

Dodiuk, H., Rios, P. F., Dotan, A., Kenig, S., & Gan, R. Hydrophobic and self-cleaning coatings, **Polymers for advanced technologies**, 746–750, 2007.

D'URSO, B. Simpson, J.T. Emergence of superhydrophobic behavior on vertically aligned nanocone arrays. **Applied Physics Letters**. 90, 2007.

FORSBERG, P. S. H., Priest, C., Brinkmann, M., Sedev, R., & Ralston, J. Contact line pinning on microstructured surfaces for liquids in the Wenzel state. **Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids**, 26(2), 860–5, 2010

FRENKEL, Y. On the Behavior of Liquid Drops on a Solid Surface. 1. The Sliding of Drops on an Inclined Surface. **J. Exp. Theor. Phys.** 18, 659, 1948.

GAO L., McCarthy T., The “Lotus Effect” Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important. **Langmuir** 2006, 22, 2966-2967.

GUO, Q., Liu, Y., Jiang, G., & Zhang, X. (2014). Condensation of droplets on nanopillared hydrophobic substrates. **Soft Matter**, 10(8), 1182.

GRANER, F.; Glazier, J. A. Simulation of Biological Cell Sorting Using a Two-Dimensional Extended Potts Model, **Physical Review Letters** v.69, p.2013-2017, 1992.

Glazier, J.A. Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells. **Physical Review Letters**, 70, 2170–2173, 1993.

HOLLOWAY, P.J. Surface factors affecting the wetting of leaves. **Pesticide Science**. 156-163, 1970.

JOHNSON Jr, R. Dettre, R. Contact Angle Hysteresis. **Advances in Chemistry**. 43, 112–135, 1964.

JOLY, L. Biben T. Wetting and friction on superoleophobic surfaces. **Soft Matter**, 5, 2549, 2557, 2009.

JUNG, Y.C. Bhushan, B. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. **Journal of Microscopy**, 229, 127–140, 2008.

Kandasubramanian, B., & Ramdayal, M. Advancement in Textile Technology for Defence Application. **Defence Science Journal**, 63(3), 331–339, 2013.

KOISHI, T. Yasuoka, K. Fujikawa, S. Ebisuzaki, T. and Zenge, X.C. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. **PNAS**. vol. 106 , 21, 8435–8440, 2009.

KUBIAK, K. J., Wilson, M. C. T., Mathia, T. G., Carval, P. Wettability versus roughness of engineering surfaces, **Colloids and surfaces A** , 271, 523–528, 2011.

LANDAU, D. Binder, K, A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics. **Cambridge University Press**, 2005.

LAFUMA, A., Quéré, D. Superhydrophobic states. **Nature Materials**, 2(7), 457–60, 2003.

LEE, J. HE, B. PATANKAR, N. A. A roughness-based wettability switching membrane device for hydrophobic surfaces **J. Micromech. Microeng.** v.15, p.591–600, 2005.

LIU, Y. Tang, J. Wang, R. Lu, H. Li, L. Kong, Y. Qi, K. and Xin, J.H. Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles. **Joural Materials Chemistry.** 17, 1071-1078,2007.

LOPES, D. M., Ramos, S. M. M., Oliveira, L. R. De. Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: A 2D numerical simulation, **RSC Advances.** 2013, 3, 24530–24534, 2013.

MARMUR, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? **Langmuir.** 19 (20), 8343–8348, 2003.

McHALE, G. Shirtcliffe,N. Newton,M. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. **Langmuir** . 20 (23), 10146–10149, 2004.

MIWA M. et al. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. In: **Langmuir** v.16,p.5754-5760, 2000.

NEINHUIS, C. Barthlott, W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. **Annals of Botany Company.** 79: 667-677, 1997.

NOSONOVSKY, M. Rohatgi, P. Biomimetics in Materials Science: Self-Healing, Self-Lubricating and self-cleaning Materials. **Springer.** 2011.

NOSONOVSKY, M. Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. **Current Opinion in Colloid & Interface Science.** 14, 270–280, 2009.

NOSONOVSKY, M., Bhushan, B. Energy transitions in superhydrophobicity: low adhesion, easy flow and bouncing. **Journal of Physics: Condensed Matter,** 20(39), 395005, 2008.

NYSTRÖM , D. Lindqvist ,J. Östmark ,E. Antoni ,P. Carlmark , A. Hulte, A. Malmström, E. Superhydrophobic and Self-Cleaning Bio-Fiber Surfaces via ATRP and Subsequent Postfunctionalization. **Applied Materials & interfaces.** Vol. 1, 4, 816–823, 2009.

ONDA, T. Shibuichi,S. Satoh, N. Tsujii, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. **Langmuir,** Vol. 12, No. 9, 1996.

PATANKAR, N. a.. Hysteresis with regard to Cassie and Wenzel states on superhydrophobic surfaces. **Langmuir** : The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 26(10), 7498–503, 2010.

PATANKAR, N. A. Consolidation of Hydrophobic Transition Criteria by Using an Approximate Energy Minimization Approach, **Langmuir** .26(16), 8941–8945, 2010.

PATANKAR, N. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. **Langmuir**. 20 (17), 7097–7102, 2004.

PATANKAR, N. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces. **Langmuir**. 19 (4),1249–1253,2003.

PIRAT, C. Sbragaglia, M. Peters, A.M. Borkent, B.M. Lammertink, R.G. Wessling, M. and Lohse, D. Multiple time scale dynamics in the breakdown of superhydrophobicity. **EPL (Europhysics Letters)**. Vol. 81, 2008.

POCKELS, A. Surface tension. **Nature**. 43, 437–439, 1891.

RAN, C. Ding, G. Liu, W. Deng, Y. Hou, W. Wetting on nanoporous alumina surface: transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure. **Langmuir**. 16; 24(18):9952-5, 2008

ROACH, P. Shirtcliffe, N. and Newton, M. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**. 4, 224-240, 2008.

TUBERQUIA, J. C., Song, W. S., & Jennings, G. K. Investigating the superhydrophobic behavior for underwater surfaces using impedance-based methods. **Analytical Chemistry**, 83(16), 6184–90, 2011.

TUTEJA, A. Choib, W. Mabryc, J. McKinley ,G. Cohen, R. Robust omniphobic surfaces. **PNAS**. 18200–1820 , vol. 105, 2008.

YAO, C. W., Garvin, T. P., Alvarado, J. L., Jacobi, a. M., Jones, B. G., & Marsh, C. P. Droplet contact angle behavior on a hybrid surface with hydrophobic and hydrophilic properties. **Applied Physics Letters**, 101(11), 111605, 2012.

YAO, X. Song, Y, Jiang, L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces. **Advanced Materials**. 23, 719–734, 2011.

YEH, K.-Y., Chen, L.-J., Chang, J.-Y. Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces. **Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids**, 24(1), 245–51, 2008.

YOUNG, T. Na essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Vol.95 , 65-87, 1805.

YOSHIMITSU, Z., Nakajima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. **Langmuir**, 18(15), 5818–5822, 2002.

WENZEL, R. **Ind. Eng. Chem**. 28, 988–994, 1936.

WANG, L. Wei, J. Su, Z. Fabrication of Surfaces with Extremely High Contact Angle Hysteresis from Polyelectrolyte Multilayer. **Langmuir**. 27 (24), 15299–15304, 2011.

WANG, B. Zhang, Y. Shi, L. Li, J. and Guo, Z. Advances in the theory of superhydrophobic surfaces. **Journal of Materials Chemistry**. 22, 20112, 2012.

XUE, C. Jia, S. Zhang, J. Ma, J. Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. **Science and Technology of Advanced Materials**. 11, 1-15, 2010.

ZHENG, Q. S.; ZHAO, Z. H. Effects of Hydraulic Pressure on the Stability and Transition of Wetting Modes of Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir** v. 21, p. 2207-12212, 2005.

REFERÊNCIAS DAS FIGURAS

- [1] <http://cienciasetecnologia.com/efeito-lotus-superficie-que-nao-molha/>
- [2] <http://www.aquaplaning.com.br/teste.html>
- [3] http://pt.wikipedia.org/wiki/Tensão_superficial
- [4] http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm
- [5] Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls and waves. P. de Gennes, F. Brochard-Wyart e D. Quéré, Springer, 2004.
- [6] http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-9132008000200007
- [7] Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Erbil, H., Blackwell Publishing, 2006.
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki/Wetting>
- [9] W. Barthlott, C. Neinhuis, **Planta** (1997) 202: 1-8
- [10] <http://f5atudia.com/2011/11/22/never-wet-un-aerosol-que-impide-la-penetracion-del-agua/>
- [11] <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/16392#0611102>
- [12] Song Y. et al, Superhydrophobic Surfaces Produced by Applying a Self-Assembled Monolayer to Silicon Micro/Nano-Textured Surfaces, **Nano Research**, (2009) 2: 143 150.
- [14] Superhydrophobic surfaces. Carré, A. Mittal, K. **CRC Press**, 2009.
- [15] Robust omniphobic surfaces, A. Tuteja, W. Choi, J. Mabry, G. McKinley R. **PNAS**, 2008.
- [16] On water repellency, M. Callies e D. Quéré, **Softer Mater**, 2005.
- [17] Purity of the sacred Lotus, or escape from contamination in biological surfaces. W. Barthlott e C. Neinhuis, **Planta** 1997.
- [18] Shahsavan H., Arunbabu D., Zhao B. Biomimetic Modification of Polymeric Surfaces: A Promising Pathway for Tuning of Wetting and Adhesion. **Macromolecular Materials and Engineering**. 2012,297,743–760.
- [19] <http://www.gmcavalheiro.com/2011/11/neverwet/>
- [20] <http://physics.stackexchange.com/questions/44842/lotus-effect-dust-removal>
- [21] Can superhydrophobic surfaces repel hot water? , Y. Liu et al, **J. Mater. Chem**, 2009.
- [22] Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces, D. Murakami et al, **Langmuir**, 2014.

- [23] Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. Y. C. Jung, B. Bhushan, **Journal of Microscopy**, 229, 127–140, 2008.
- [24] Energy transitions in superhydrophobicity: low adhesion, easy flow and bouncing, autores M. Nosonovsky e B. Bhushan, **J. Phys.: Condens. Matter** 20 (2008) 395005.
- [25] Consolidation of Hydrophobic Transition Criteria by Using an Approximate Energy Minimization Approach, Neelesh A. Patankar, **Langmuir**, 2010.
- [26] Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity , B. Bhushan, Y. Chae Jung, **Ultraicroscopy**,2007.
- [27] Patankar, N. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces, **Langmuir**, 2003.
- [28] GUO, Q., Liu, Y., Jiang, G., & Zhang, X. (2014). Condensation of droplets on nanopillared hydrophobic substrates. **Soft Matter**, 10(8), 1182.
- [29] MORTAZAVI, V., D'Souza, R. M., & Nosonovsky, M. (2013). Study of contact angle hysteresis using the Cellular Potts Model. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, 15(8), 2749–56.
- [30] YEH, K.-Y., Chen, L.-J., Chang, J.-Y. Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces. **Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids**, 24(1), 245–51, 2008.

ANEXOS

A – Parâmetros utilizados nas simulações

(1) Valor do ângulo de contato da gota sobre uma superfície lisa.

Raio (sítios)	<i>a</i> (sítios)	<i>b</i> (sítios)	<i>h</i> (sítios)	Tensão superficial	Temperatura	λ
140	-	-	-	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ <i>Unidades de energia</i> $\gamma_{SL} = 130$ <i>Unidades de energia</i>	150	1

(2) Parâmetros utilizados no estudo da transição de estados CB – Wenzel

b	ESTADO	$g=0, T=150, \lambda=1, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99, \gamma_{SL} = 130$
		<i>h = 18</i>
b=70	CASSIE	
b=74	CASSIE	
b=75	CASSIE	
b=76	TRANSIÇÃO	
b=77	WENZEL	
b=78	WENZEL	
b	ESTADO	<i>h = 20</i>
b=78	CASSIE	
b=79	TRANSIÇÃO	
b=80	WENZEL	
b=81	WENZEL	
b=82	WENZEL	
b	ESTADO	<i>h = 25</i>
b=93	CASSIE	
b=94	CASSIE	
b=95	CASSIE	
b=96	CASSIE	
b=97	TRANSIÇÃO	
b=99	WENZEL	
b=100	WENZEL	

<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
b=100	CASSIE	
b=101	CASSIE	
b=102	CASSIE	
b=103	TRANSIÇÃO	
b=104	WENZEL	
b=105	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=35</i>
b=104	CASSIE	
b=105	CASSIE	
b=106	CASSIE	
b=107	TRANSIÇÃO	
b=108	WENZEL	
b=110	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=40</i>
b=108	CASSIE	
b=109	CASSIE	
b=110	TRANSIÇÃO	
b=111	WENZEL	
b=112	WENZEL	
b=113	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=55</i>
b=111	CASSIE	
b=112	CASSIE	
b=113	CASSIE	
b=114	TRANSIÇÃO	
b=115	WENZEL	
b=116	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	$g=0, T=150, \lambda =4, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99, \gamma_{SL} = 130$
		<i>h=10</i>
b=110	CASSIE	
b=111	CASSIE	
b=112	TRANSIÇÃO	
b=113	WENZEL	
b=114	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=18</i>
b=74	CASSIE	
b=75	TRANSIÇÃO	
b=76	WENZEL	
b=77	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=20</i>
b=81	CASSIE	

b=82	CASSIE	
b=83	TRANSIÇÃO	
b=84	WENZEL	
b=85	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=25</i>
b=98	CASSIE	
b=110	CASSIE	
b=112	TRANSIÇÃO	
b=113	WENZEL	
b=115	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
b=96	CASSIE	
b=105	CASSIE	
b=110	TRANSIÇÃO	
b=111	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=45</i>
b=114	CASSIE	
b=115	CASSIE	
b=116	TRANSIÇÃO	
b=114	WENZEL	
b=115	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=55</i>
b=114	CASSIE	
b=115	CASSIE	
b=116	TRANSIÇÃO	
b=117	WENZEL	
b=118	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=80</i>
b=114	CASSIE	
b=115	TRANSIÇÃO	
b=116	WENZEL	
b=117	WENZEL	
b=118	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	$g=0, T=200, \lambda =4, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99, \gamma_{SL} = 130$ <i>h=6</i>
b=1	CASSIE	
b=2	TRANSIÇÃO	
b=3	WENZEL	
b=4	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=15</i>

b=45	CASSIE	
b=50	CASSIE	
b=55	TRANSIÇÃO	
b=76	WENZEL	
b=77	WENZEL	
b=78	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h =20</i>
b=74	CASSIE	
b=75	TRANSIÇÃO	
b=76	WENZEL	
b=78	WENZEL	
b=80	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
b=107	CASSIE	
b=108	TRANSIÇÃO	
b=109	WENZEL	
b=110	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=35</i>
b=103	CASSIE	
b=104	CASSIE	
b=105	CASSIE	
b=106	TRANSIÇÃO	
b=107	WENZEL	
b=110	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=40</i>
b=110	CASSIE	
b=111	CASSIE	
b=112	CASSIE	
b=113	TRANSIÇÃO	
b=114	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=50</i>
b=110	CASSIE	
b=111	TRANSIÇÃO	
b=112	WENZEL	
b=116	WENZEL	
b=117	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=80</i>
b=111	CASSIE	
b=112	TRANSIÇÃO	
b=115	WENZEL	
b=116	WENZEL	
b=117	WENZEL	

<i>b</i>	ESTADO	$g=0, T=200, \lambda =1, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99, \gamma_{SL} = 130$
		<i>h=18</i>
b=69	CASSIE	
b=70	CASSIE	
b=71	TRANSIÇÃO	
b=72	WENZEL	
b=73	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=20</i>
b=80	CASSIE	
b=82	CASSIE	
b=83	TRANSIÇÃO	
b=84	WENZEL	
b=85	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=25</i>
b=80	CASSIE	
b=81	TRANSIÇÃO	
b=82	WENZEL	
b=83	WENZEL	
b=84	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
b=95	CASSIE	
b=98	CASSIE	
b=99	TRANSIÇÃO	
b=100	WENZEL	
b=101	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=35</i>
b=105	CASSIE	
b=107	CASSIE	
b=108	TRANSIÇÃO	
b=109	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=40</i>
b=106	CASSIE	
b=108	TRANSIÇÃO	
b=109	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=45</i>
b=109	CASSIE	
b=110	CASSIE	
b=111	TRANSIÇÃO	
b=112	WENZEL	

<i>b</i>	ESTADO	<i>h=70</i>
b=110	CASSIE	
b=112	CASSIE	
b=113	TRANSIÇÃO	
b=114	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=80</i>
b=111	CASSIE	
b=112	TRANSIÇÃO	
b=113	WENZEL	
b=114	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	$g=0,05, T=150, \lambda =1, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 .\gamma_{SL} = 130$
		<i>h=6</i>
b=1	CASSIE	
b=2	TRANSIÇÃO	
b=3	WENZEL	
b=4	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=8</i>
b=5	CASSIE	
b=6	CASSIE	
b=7	CASSIE	
b=8	TRANSIÇÃO	
b=10	WENZEL	
b=12	TRANSIÇÃO	
b=13	WENZEL	
b=15	WENZEL	
b=20	WENZEL	
b=21	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=9</i>
b=5	CASSIE	
b=6	CASSIE	
b=8	CASSIE	
b=10	CASSIE	
b=11	TRANSIÇÃO	
b=12	TRANSIÇÃO	
b=13	WENZEL	
b=14	WENZEL	
b=38	WENZEL	
b=40	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=13</i>
b=6	CASSIE	
b=7	CASSIE	
b=10	CASSIE	

b=15	CASSIE	
b=20	TRANSIÇÃO	
b=23	WENZEL	
b=25	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=15</i>
b=8	CASSIE	
b=10	CASSIE	
b=13	CASSIE	
b=16	CASSIE	
b=20	CASSIE	
b=22	TRANSIÇÃO	
b=27	WENZEL	
b=30	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=22</i>
b=19	CASSIE	
b=22	CASSIE	
b=25	CASSIE	
b=28	TRANSIÇÃO	
b=30	WENZEL	
b=33	WENZEL	
b=37	WENZEL	
b=40	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=31</i>
b=22	CASSIE	
b=24	CASSIE	
b=26	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	CASSIE	
b=30	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=37	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=37</i>
b=20	CASSIE	
b=24	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=30	TRANSIÇÃO	
b=37	WENZEL	
b=39	WENZEL	
b=42	WENZEL	
b=44	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=40</i>
b =24	CASSIE	
b =25	CASSIE	
b =28	CASSIE	

b =29	TRANSIÇÃO	
b=31	WENZEL	
b =35	WENZEL	
b =37	WENZEL	
b =44	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=55</i>
b=20	CASSIE	
b=23	CASSIE	
b=27	CASSIE	
b=29	CASSIE	
b=30	TRANSIÇÃO	
b=40	WENZEL	
b=44	WENZEL	
b=47	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=60</i>
b=25	CASSIE	
b=30	CASSIE	
b=31	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=33	WENZEL	
b=35	WENZEL	
b=36	WENZEL	
b=37	WENZEL	
b=40	WENZEL	
b=44	WENZEL	
b=47	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=80</i>
b=28	CASSIE	
b=29	CASSIE	
b=30	CASSIE	
b=31	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=33	WENZEL	
b=34	WENZEL	
b=35	WENZEL	
b=37	WENZEL	
b=40	WENZEL	
b=45	WENZEL	
b=50	WENZEL	
b=55	WENZEL	
b=60	WENZEL	
b=65	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	g=0,05, T=200 ,$\lambda =1$, $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$, $\gamma_{SL} = 130$ <i>h=6</i>

b=2	CASSIE	
b=3	CASSIE	
b=4	TRANSIÇÃO	
b=5	WENZEL	
b=6	WENZEL	
b=7	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=10</i>
b=9	CASSIE	
b=10	CASSIE	
b=11	CASSIE	
b=13	CASSIE	
b=15	TRANS	
b=16	WENZEL	
b=17	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=15</i>
b=18	CASSIE	
b=20	CASSIE	
b=22	CASSIE	
b=23	TRANS	
b=24	WENZEL	
b=25	WENZEL	
b=30	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=20</i>
b=23	CASSIE	
b=24	CASSIE	
b=25	CASSIE	
b=26	CASSIE	
b=27	TRANSIÇÃO	
b=28	TRANSIÇÃO	
b=29	WENZEL	
b=30	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
b=25	CASSIE	
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	TRANS	
b=30	WENZEL	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=35</i>
b=26	CASSIE	
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	CASSIE	

b=30	TRANS	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
b=33	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=45</i>
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	TRANS	
b=30	WENZEL	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=50</i>
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	TRANS	
b=30	WENZEL	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=55</i>
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	CASSIE	
b=30	TRANS	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=70</i>
b=28	CASSIE	
b=29	CASSIE	
b=30	TRANS	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=80</i>
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	TRANS	
b=30	WENZEL	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	$g=0,05, T=150, \lambda =4, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99, \gamma_{SL} = 130$
		<i>h=6</i>
b=1	CASSIE	

b=2	TRANSIÇÃO	
b=3	WENZEL	
b=4	WENZEL	
b=6	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=10</i>
b=3	CASSIE	
b=4	CASSIE	
b=5	CASSIE	
b=6	CASSIE	
b=7	CASSIE	
b=10	CASSIE	
b=13	TRANSIÇÃO	
b=16	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=15</i>
b=13	CASSIE	
b=15	CASSIE	
b=21	CASSIE	
b=25	CASSIE	
b=26	TRANSIÇÃO	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=20</i>
b=18	CASSIE	
b=22	CASSIE	
b=25	CASSIE	
b=27	CASSIE	
b=30	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=33	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=25</i>
b=17	CASSIE	
b=19	CASSIE	
b=21	CASSIE	
b=23	CASSIE	
b=28	TRANSIÇÃO	
b=30	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
b=27	CASSIE	
b=28	CASSIE	
b=29	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=35	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=35</i>
b=27	CASSIE	

b=29	CASSIE	
b=30	TRANSIÇÃO	
b=31	WENZEL	
b=32	WENZEL	
b=42	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=40</i>
b=27	CASSIE	
b=30	CASSIE	
b=31	TRANSIÇÃO	
b=33	WENZEL	
b=35	WENZEL	
b=43	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=45</i>
b=27	CASSIE	
b=29	CASSIE	
b=30	TRANSIÇÃO	
b=31	WENZEL	
b=35	WENZEL	
b=43	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=50</i>
b=29	CASSIE	
b=30	CASSIE	
b=31	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=35	WENZEL	
b=37	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=55</i>
b=29	CASSIE	
b=30	CASSIE	
b=31	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
b=37	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=60</i>
b=29	CASSIE	
b=30	CASSIE	
b=31	TRANSIÇÃO	
b=32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	$g=0,05, T=200, \lambda =4, \gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99, \gamma_{SL} = 130$
		<i>h=6</i>
1	WENZEL	
2	WENZEL	

3	WENZEL	
4	WENZEL	
6	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=10</i>
8	CASSIE	
10	CASSIE	
11	TRANSIÇÃO	
12	TRANSIÇÃO	
13	TRANSIÇÃO	
14	WENZEL	
15	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=15</i>
20	CASSIE	
21	CASSIE	
22	TRANSIÇÃO	
23	WENZEL	
24	WENZEL	
25	WENZEL	
26	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=20</i>
24	CASSIE	
25	CASSIE	
26	TRANSIÇÃO	
27	WENZEL	
28	WENZEL	
29	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=25</i>
26	CASSIE	
27	CASSIE	
28	TRANSIÇÃO	
29	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=30</i>
27	CASSIE	
28	CASSIE	
29	TRANSIÇÃO	
30	WENZEL	
31	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=35</i>
27	CASSIE	
28	CASSIE	
29	TRANSIÇÃO	
30	WENZEL	

31	WENZEL	
b	ESTADO	<i>h=40</i>
29	CASSIE	
30	TRANSIÇÃO	
31	WENZEL	
32	WENZEL	
33	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=45</i>
28	CASSIE	
29	CASSIE	
30	TRANSIÇÃO	
31	WENZEL	
32	WENZEL	
33	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=55</i>
28	CASSIE	
29	CASSIE	
30	TRANSIÇÃO	
31	WENZEL	
32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=65</i>
28	CASSIE	
29	CASSIE	
30	TRANSIÇÃO	
31	WENZEL	
32	WENZEL	
<i>b</i>	ESTADO	<i>h=80</i>
28	CASSIE	
29	TRANSIÇÃO	
30	TRANSIÇÃO	
31	WENZEL	
32	WENZEL	

B – Códigos Fortran

Estado inicial

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
c          Program lisa600.f          c
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

```

```

integer mt(0:600,0:600)
integer aa1(10),p(10),ta(10)
real mc,xx1(10),y(10),temp,ecc
character*15 tec,param

```

```

common /par/ mc,ncels
common /sim/ temp,lim,xx1,y,zero,mt,aa1,p,ta
common /out/ param,tec

```

```

lim=600
ncels=10

```

```
200 format(a15)
```

```

param="pe600.t"
tec="te600.t"

```

```
call gota          !Cria estado inicial
```

```
call escdata
```

```

stop
end

```

```

c*****
c Subrotina gota          *
c*****

```

```
subroutine gota
```

```

integer mt(0:600,0:600)
integer p(10),aa1(10),ta(10)
real xx1(10),y(10),temp,meio

```

```

common /sim/ temp,lim,xx1,y,zero,mt,aa1,p,ta
common /par/ mc,ncels

```

```
meio = lim/2.
```

```
c zera matriz
```

```

do i=0, lim-1
do j=0, lim-1

```

```

    mt(i,j)=0
  enddo
enddo

```

c gera superfície

```

  do i=0, lim-1
    do j=0, 6
      mt(i,j)=2
    enddo
  enddo

```

c gera buracos

```

  do k=0, lim-1, 3
    if(k.ge.600) goto 100
    do i=k, k+1
      do j=1, lim-1
        mt(i,j)=0
      enddo
    enddo
  enddo

```

c gera base lisa p/ fractal

```

c    do i=0,600
c    do j=0, 0
c    mt(i,j)=2
c    enddo
c    enddo

```

c gera gota

```

100  aa1(1)=0
    do i=0, lim-1
      do j=0, lim-1
        if(((i-meio)**2+(j-meio+154)**2).le.140**2) then
          mt(i,j)=1
          aa1(1)=aa1(1)+1
        endif
      enddo
    enddo

```

```

print*, aa1(1)

```

```

  xx1(1)=meio
  y(1)=meio
  ta(1)=aa1(1)
  return
end

```

```

c*****
c Escreve matriz e dados em disco

```

*

subroutine escdata

```

integer mt(0:600,0:600)
integer aa1(10),p(10),ta(10)
real xx1(10),y(10),mc,q
real temp,time,mper
character*15 param,tec

common /par/ mc,ncels
common /sim/ temp,lim,xx1,y,zero,mt,aa1,p,ta
common /out/ param,tec
common /rec/ time,mper

```

500 format(i5,2(i5))

q=0.

c Salva arquivos

```

open(1,file=param)
write(1,*)time,mc,temp,lim,ncels

```

```

do i=1, ncels
  write(1,*)aa1(i),xx1(i),y(i),ta(i)
enddo
open(2,file=tec)
do i=0, lim-1
  do j=0, lim-1
    write(2,*) mt(i,j)
  enddo
enddo

```

```

open(3, file="mfig600.t")
open(4, file="comprim600.t")
do i = 0, lim-1
  ia=mod(i+1,lim)
  ib=mod(i-1+lim,lim)
  do j = 0, lim-1
    ja=mod(j+1,lim)
    jb=mod(j-1+lim,lim)
    if (mt(i,j).ne.0) then
      if(mt(i ,ja).ne.mt(i,j).or.
c      *   mt(ia,j).ne.mt(i,j)) then
*         mt(ia,j ).ne.mt(i,j).or.
*         mt(ib,j ).ne.mt(i,j).or.
*         mt(i, jb).ne.mt(i,j))then
        write(3,500) i,j
        q=q+1.
      endif
    endif
  enddo
enddo

```



```

        enddo
        open(2,file=tec)
        do i=0, lim-1
            do j=0, lim-1
                read(2,*) mt(i,j)
            enddo
        enddo
        close(1)
        close(2)

        print*, encc,encm,mper
c
        ISEED=secnds(t)
        CALL SRAND (ISEED)

c Gera tabela de probabilidades
        do i=1, 10000
            pt(i)=exp(-1.*float(i)/temp)
        enddo

c Monte Carlo
45    call cresc
        time=time+1

        if (amod(time,mper).eq.0.) then

            print*, time,mc,temp,lim,ncels,encc,encm,mper

c
            stop

            call escdata
        endif

        goto 45

    end

c*****
c Monte Carlo (e crescimento)
c*****
        subroutine cresc

        integer mt(0:600,0:600),dir,lim2,e,encc,encm
        integer aa1(10),p(10),ta(10),vv1(20)
        real xx1(10),y(10),mstep,mc
        real pt(10000),raioc2,meio,c
        real temp, RAND,g

```

```

common /par/ mc,ncels
common /sim/ temp,lim,xx1,y,zero,mt,aa1,p,ta,g
common /dir/ vv1,i,j,dir
common /exp1/ pt
common /energies/ encc,enclm

```

```

tim=0.
meio=lim/2.

```

c definicao de 1MCS

```

mstep=lim*(meio+130)

```

2001 e=0

```

flag = 0

```

```

i = lim*RAND()
j = (meio+130)*RAND()

```

```

if(mt(i,j).eq.2)goto 2001

```

```

tim = tim + 1.
if (tim.gt.mstep) return

```

c Escolhe vizinho. Só vai pra 1000 se vizinho for diferente.

```

dir=int(8.*RAND()+1)
goto (1,2,3,4,5,6,7,8) dir

```

```

1   ia=i+1
    if(mt(ia, j).eq.mt(i,j).or.mt(ia,j).eq.2)goto 2001
    ib=i-1
    ic=i+2
    id=i-2
    ja=j+1
    jb=j-1
    jc=j+2
    jd=j-2
    goto 1000

```

```

2   ja=j+1
    if(mt(i, ja).eq.mt(i,j).or.mt(i,ja).eq.2)goto 2001
    ia=i+1
    ib=i-1
    ic=i+2
    id=i-2
    jb=j-1
    jc=j+2
    jd=j-2
    goto 1000

```

```

3   ib=i-1

```



```
if(mt(ib, j).eq(mt(i,j).or(mt(ib,j).eq.2)goto 2001
ia=i+1
ic=i+2
id=i-2
ja=j+1
jb=j-1
jc=j+2
jd=j-2
goto 1000

4   jb=j-1
    if(mt(i, jb).eq(mt(i,j).or(mt(i,jb).eq.2)goto 2001
    ia=i+1
    ib=i-1
    ic=i+2
    id=i-2
    ja=j+1
    jc=j+2
    jd=j-2
    goto 1000

5   ia=i+1
    ja=j+1
    if(mt(ia,ja).eq(mt(i,j).or(mt(ia,ja).eq.2)goto 2001
    ib=i-1
    ic=i+2
    id=i-2
    jb=j-1
    jc=j+2
    jd=j-2
    goto 1000

6   ib=i-1
    ja=j+1
    if(mt(ib,ja).eq(mt(i,j).or(mt(ib,ja).eq.2)goto 2001
    ia=i+1
    ic=i+2
    id=i-2
    jb=j-1
    jc=j+2
    jd=j-2
    goto 1000

7   ib=i-1
    jb=j-1
    if(mt(ib,jb).eq(mt(i,j).or(mt(ib,jb).eq.2)goto 2001
    ia=i+1
    ic=i+2
    id=i-2
    ja=j+1
```

```

jc=j+2
jd=j-2
goto 1000

```

```

8   ia=i+1
   jb=j-1
   if(mt(ia,jb).eq.mt(i,j).or.mt(ia,jb).eq.2)goto 2001
   ib=i-1
   ic=i+2
   id=i-2
   ja=j+1
   jc=j+2
   jd=j-2

```

c determina os outros vizinhos

```

1000 vv1( 1)= mt(ia, j)
     vv1( 2)= mt(i, ja)
     vv1( 3)= mt(ib, j)
     vv1( 4)= mt(i, jb)
     vv1( 5)= mt(ia,ja)
     vv1( 6)= mt(ib,ja)
     vv1( 7)= mt(ib,jb)
     vv1( 8)= mt(ia,jb)
     vv1( 9)= mt(ic, j)
     vv1(10)= mt(ic,ja)
     vv1(11)= mt(ia,jc)
     vv1(12)= mt(i, jc)
     vv1(13)= mt(ib,jc)
     vv1(14)= mt(id,ja)
     vv1(15)= mt(id, j)
     vv1(16)= mt(id,jb)
     vv1(17)= mt(ib,jd)
     vv1(18)= mt(i, jd)
     vv1(19)= mt(ia,jd)
     vv1(20)= mt(ic,jb)

```

```

if (mt(i, j).eq.0) flag = 1.

```

c Usar energia sempre com valor inteiro pela tabela de probs!!

```

if (flag.ne.1) then
do 2100 n= 1, 20
  if (mt(i, j).ne.vv1(n).and.vv1(n).ne.0) e = e - encc
  if (mt(i, j).ne.vv1(n).and.vv1(n).eq.0) e = e - encm
  if (vv1(dir).ne.0) then
    if (vv1(dir).ne.vv1(n).and.vv1(n).ne.0) e = e + encc
    if (vv1(dir).ne.vv1(n).and.vv1(n).eq.0) e = e + encm
  else
    if (vv1(dir).ne.vv1(n).and.vv1(n).ne.0) e = e + encm
  endif
2100 continue

```

```

else
do 2200 n=1, 20
  if (mt(i, j).ne.vv1(n)) e = e - encm
  if (vv1(dir).ne.vv1(n).and.vv1(n).ne.0) e = e + encc
  if (vv1(dir).ne.vv1(n).and.vv1(n).eq.0) e = e + encm
2200 continue
endif

c Cálculo da energia gravitacional
if (g.ne.0) then
  if (flag.eq.1) then
    e = e + j*g
    goto 1500
  else
    e = e - j*g
  endif
endif

c atualiza a energia de target area
1500 if (vv1(dir).ne.0) e=e+1*(2*(aa1(vv1(dir))-ta(vv1(dir)))+1)
    if (flag.ne.1) e=e-1*(2*(aa1(mt(i,j))-ta(mt(i,j)))-1)

c          stop

    if (e.gt.0) then
      if (temp.eq.0) goto 2001
      c=RAND()
      if (pt(e).ge.c) then

c          print*, exp(-e/temp), c

          goto 2300
        else
          goto 2001
        endif
      else
c          if (e.eq.0) then
c            if (RAND().gt.0.5) then
c              goto 2300
c            else
c              goto 2001
c            endif
c          endif
c        endif

2300 if(vv1(dir).eq.0) then
  goto 2400
else

```

```

aa1(vv1(dir))=aa1(vv1(dir))+1
endif

c não precisa corrigir cm para o vazio
2400 if (mt(i,j).eq.0.) then
      goto 2500
    else
      aa1(mt(i,j))=aa1(mt(i,j))-1
    endif

2500 mt(i,j) = vv1(dir)
      goto 2001

end

c*****
c Escreve matriz e dados em disco e calcula momento de inércia *
c*****

      subroutine escdata

      integer mt(0:600,0:600)
      integer aa1(10),p(10),ta(10),encc,encm
      real xx1(10),y(10),mc
      real time,mper
      character*15 param,tec,nome1,ext,ag1
      real temp,g

      common /par/ mc,ncels
      common /sim/ temp,lim,xx1,y,zero,mt,aa1,p,ta,g
      common /out/ param,tec
      common /rec/ time,mper
      common /energies/ encc,encm

500  format(2(i5))
600  format(f7.0,1x,i5,1x,f6.2,1x,f6.2)

      ext='3000'
      ag1='a.'

c Salva arquivos
      open(1,file=param)
      write(1,*)time,mc,temp,lim,ncels,encc,encm,mper,g
      do i=1, ncels
        write(1,*)aa1(i),xx1(i),y(i),ta(i)
      enddo
      open(2,file=tec)
      do i=0, lim-1
        do j=0, lim-1
          write(2,*) mt(i,j)
        enddo
      enddo

```

```

        enddo
    enddo

c periodo diferente para escrita da imagem!
    if (amod(time,mper*1).eq.0) then
        itime=int(time)
        write(nome1, '(i8,a2,a3)' ) int(time/100.),ag1,ext
        open(3, file=nome1)
        do i = 0, lim-1
            ia=mod(i+1,lim)
            ib=mod(i-1+lim,lim)
            do j = 0, lim-1
                ja=mod(j+1,lim)
                jb=mod(j-1+lim,lim)
                if (mt(i,j).ne.0) then
                    if(mt(i ,ja).ne.mt(i,j).or.
c      *      mt(ia,j).ne.mt(i,j)) then
c      *      mt(ia,j ).ne.mt(i,j).or.
c      *      mt(ib,j ).ne.mt(i,j).or.
c      *      mt(i, jb).ne.mt(i,j))then
                        write(3,500) i,j
                    endif
                endif
            enddo
        enddo
        write(3, 500) 1, 1
        write(3, 500) 1, lim
        write(3, 500) lim, 1
        write(3, 500) lim, lim
    endif

        close(1)
        close(2)
        close(3)

        return
    end

c*****
c This function returns a pseudo-random number for each invocation.
C It is a FORTRAN 77 adaptation of the "Integer Version 2" minimal
C standard number generator whose Pascal code appears in the article:
C
C   Park, Steven K. and Miller, Keith W., "Random Number Generators:
C   Good Ones are Hard to Find", Communications of the ACM,
C   October, 1988.
c*****
c   SUBROUTINE SRAND(ISEED)
C
C This subroutine sets the integer seed to be used with the

```

```

C companion RAND function to the value of ISEED. A flag is
C set to indicate that the sequence of pseudo-random numbers
C for the specified seed should start from the beginning.
C
COMMON /SEED/JSEED,IFRST
C
JSEED = ISEED
IFRST = 0
C
RETURN
END
c
REAL FUNCTION RAND()
C
C
PARAMETER (MPLIER=16807,MODLUS=2147483647,MOBYMP=127773,
+      MOMDMP=2836)
C
COMMON /SEED/JSEED,IFRST
INTEGER HVLUE, LVLUE, TESTV, NEXTN
SAVE  NEXTN
C
IF (IFRST .EQ. 0) THEN
  NEXTN = JSEED
  IFRST = 1
ENDIF
C
HVLUE = NEXTN / MOBYMP
LVLUE = MOD(NEXTN, MOBYMP)
TESTV = MPLIER*LVLUE - MOMDMP*HVLUE
IF (TESTV .GT. 0) THEN
  NEXTN = TESTV
ELSE
  NEXTN = TESTV + MODLUS
ENDIF
RAND = REAL(NEXTN)/REAL(MODLUS)
C
RETURN
END
BLOCKDATA RANDBD
COMMON /SEED/JSEED,IFRST
C
DATA JSEED,IFRST/123456789,0/
END

```