

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

**MODELAGEM BIDIMENSIONAL DE
HIDROFOBICIDADE E
SUPERHIDROFOBICIDADE EM SUPERFÍCIES DE
PILARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUCIANA RENATA DE OLIVEIRA

**Santa Maria, RS, Brasil
2010**

MODELAGEM BIDIMENSIONAL DE HIDROFOBICIDADE E SUPERHIDROFOBICIDADE EM SUPERFÍCIES DE PILARES

por

Luciana Renata de Oliveira

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: **Prof. José Carlos Merino Mombach**

**Santa Maria, RS, Brasil
2010**

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

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

**MODELAGEM BIDIMENSIONAL DE HIDROFOBICIDADE E
SUPERHIDROFOBICIDADE EM SUPERFÍCIES DE PILARES**

elaborada por
Luciana Renata de Oliveira

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

José Roberto Iglesias, Dr. (UFRGS)

Rogério José Baierle, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 02 de Agosto de 2010

Esta dissertação é dedicada a minha mãe.
AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo financiamento desse projeto.

Ao meu orientador José Carlos Merino Mombach.

A Stella Ramos.

A Daisiane Molinos.

A minha mãe, pelo amor, apoio e dedicação incondicionais.

Ao meu Pai pelo incentivo e confiança.

Ao meu amigo Marcelo por ser um dos meus pilares de sustentação.

Ao Charlon e ao Rodolfo.

E ao Google, sempre ao Google!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Modelagem bidimensional de hidrofobicidade e superhidrofobicidade em superfícies de pilares

AUTOR (A): LUCIANA RENATA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: JOSÉ CARLOS MERINO MOMBACH

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 2 de Agosto de 2010.

Neste trabalho investigamos a utilização do Modelo de Potts Celular na simulação de gotas de água sobre superfícies hidrofóbicas lisa e estruturada em pilares que pode apresentar comportamento superhidrofóbico em contato com gás. Oito testes foram escolhidos para validar o modelo, baseados em resultados experimentais e teóricos conhecidos: (1) a medida do ângulo de contato da gota sobre a superfície lisa; (2) a transição do regime Cassie para o regime Wenzel; (3) a medida do ângulo de contato da gota sobre a superfície estruturada; (4) a dependência do ângulo de contato com a rugosidade da superfície; (5) a medida da histerese do ângulo de contato; (6) a diferença na histerese do ângulo nos regimes Cassie e Wenzel; (7) ângulo crítico de deslize sobre superfícies lisas; (8) a relação entre a histerese e velocidade de deslize da gota. Nossos resultados concordam com os resultados experimentais sugerindo que o modelo de Potts Celular pode ser usado como uma ferramenta no estudo teórico destes sistemas.

Palavras chave: molhagem, superhidrofobicidade, modelo de Potts celular, superfícies de pilares.

ABSTRACT

Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Two dimensional modeling of hydrophobicity and superhydrophobicity on pillar-like surfaces

AUTHOR: LUCIANA RENATA DE OLIVEIRA
ADVISER: JOSÉ CARLOS MERINO MOMBACH
Santa Maria, August 2nd 2010

In this work we investigate the use of the Potts Cellular Model in simulations of the water droplets on flat hydrophobic and pillarlike surfaces surrounded by gas. Eight tests were chosen to validate the model, based on experimental and theoretical results: (1) the measurement of the contact angle on a flat hydrophobic surface; (2) the transition from Cassie to Wenzel states; (3) the measurement of the contact angle on the pillar-like structured surface in Wenzel and Cassie states; (4) the dependence of the contact angle on the roughness of the surface; (5) the measurement of the contact angle hysteresis; (6) the difference in angle hysteresis between Wenzel and Cassie states (7) the sliding of a droplet on inclined surfaces; and (8) the relationship between angle hysteresis and the velocity of the droplets on inclined surfaces. Our results agree with the experimental and theoretical results suggesting that the Cellular Potts Model can be used as a tool in the theoretical studies these systems.

Key words: wetting, superhydrophobicity, cellular Potts model, pillar-like surfaces.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema formado por uma gota líquida em contato com superfície sólida rodeada por gás.	18
Figura 2: Definição de ângulo de contato aparente, θ	19
Figura 3: Forças de interação em um sistema formado por gota líquida em contato com gás e sólido. Definição do ângulo de Young.....	20
Figura 4: Diagrama de forças para o sistema formado por uma gota líquida, rodeada de gás em contato com uma superfície sólida.	20
Figura 5: Gota sobre superfície estruturada em forma de pilares no estado Wenzel.	21
Figura 6: gota sobre uma superfície estruturada em forma de pilares no estado Cassie.	22
Figura 7: (a) Superfície hidrofílica; (b) Superfície hidrofóbica; (c) Superfície superhidrofóbica.....	25
Figura 8: (a)Superfície microestruturada recoberta com cristais de cera repelentes a água da folha da flor de Lótus; (b) Gota de água sobre Superfície microestruturada da folha da flor de Lótus.....	26
Figura 9: (a) Medida de histerese aumentando e diminuindo o volume da gota; (b) Medida do ângulo de histerese de gota em plano inclinado.....	28
Figura 10: Uma configuração típica de CPM em 2D. Uma rede quadrada onde são representados 3 domínios. Os números indicam os valores dos rótulos. As cores indicam os diferentes tipos de domínio. Os sítios pertencentes ao mesmo domínio são aqueles que têm o mesmo valor de rótulo.....	31
Figura 11: (a) Sistema com 3 domínios, amarelo, vermelho e verde(passo1); (b) o sorteio aleatório de um sítio da rede(passo 2); (c) Sorteio de um dos primeiros vizinhos(passo 3,4); (d)Dependendo de ΔH aceita-se a cópia de rótulo(passo 5). ...	32
Figura 12: Considerando o sítio preto e os seus quatro vizinhos.	32
Figura 13: Imagem de uma superfície rugosa com estrutura de pilares quadrados extraída do artigo de Patankar(2003,p.1252).	34
Figura 14: Gota no estado inicial, cada número representa um dos diferentes rótulos de domínios do sistema.	35

Figura 15: Imagem da gota sobre uma superfície, com $a=2$, $b=12$ e $H=8$, $\lambda=1$ e $T=150$, no estado Cassie; Detalhe da gota colorida em contato com a superfície sólida.....	39
Figura 16: Gota no estado Wenzel; (b) Detalhe do contato e definição dos parâmetros topológicos da superfície.....	40
Figura 17: Imagem da medida do ângulo, no programa ImageTool da gota no estado inicial sobre superfície lisa.....	43
Figura 18: Imagens das gotas em 160000 MCS (a) $T=50$; (b) $T=150$; (c) $T=250$; (d) $T=350$ para $\lambda=1$	45
Figura 19: (a)Gota no estado Cassie, $H=8, b=22$; (b)Gota no estado Wenzel $H=8, b=25$ para $\lambda=1$	47
Figura 20: Acima: Yoshimitsu (2002, p.5820); Abaixo: Imagens das nossas simulações com parâmetros equivalentes aos usados no trabalho de Yoshimitsu et. al.	53
Figura 21: (a) Gota sobre superfície inclinada em $4,67^\circ$ no estado Wenzel; (b) Gota sobre superfície inclinada em $4,67^\circ$ no estado Cassie.....	57
Figura 22: Gota sobre superfície hidrofóbica em 95000 MCS e a inclinação das superfícies é $4,67^\circ$	59
Figura 23: Gotas com altura de pilar 8 e diferentes separações entre pilares, b . Todas as gotas estão no estado de equilíbrio em 1500000 passos de Monte Carlo. (a) $b=4$; (b) $b=12$ (c) $b=18$ (d) $b=20$ (e) $b=21$ (f) $b=22$ (g) $b=23$ (h) $b=24$ (i) $b=25$ (j) $b=26$ (k) $b=30$ (l) $b=36$	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado do ângulo de contato em relação à temperatura para ($\lambda=1$)	45
Tabela 2: Valores das separações dos pilares em função da altura, temperatura λ para a transição do regime Cassie para o regime Wenzel.....	48
Tabela 3: Valores dos ângulo de contato medidos para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e teóricos nos regimes Cassie e Wenzel para $H=8$. O regime em que a gota se encontra está indicado na tabela.	50
Tabela 4: Valores dos ângulos de contato medidos para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e teóricos nos regimes Cassie e Wenzel para $H=8$. O regime em que a gota se encontra está indicado na tabela.	51
Tabela 5: Valores dos ângulos de contato em função da rugosidade, valores medidos de nossas simulações em comparação com os obtidos experimentalmente por Yoshimitsu (2003)	53
Tabela 6: Valores dos ângulos de histerese para gotas no estado Wenzel e Cassie em uma superfície inclinada.....	58
Tabela 7: Valores das velocidades de deslizamento na superfície lisa e periódica em função da inclinação da superfície	59
Tabela 8: Valores do ângulo de histerese e velocidade de deslize da gota para diferentes parâmetros topológicos	60

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Comparação entre os ângulos de contato, onde os pontos vermelhos são os valores dos ângulos de referência $\theta = 108^\circ$, os pretos os ângulos de contato medidos para $\lambda=1$ e em verde para $\lambda=4$	45
Gráfico 2: Diagrama de fase da transição do estado Cassie para o Estado Wenzel em função dos parâmetros topológicos: altura dos pilares (H) e largura das cavidades (b). Linha preta: T=180, $\lambda=1$; linha vermelha: T=150, $\lambda=1$; linha verde: T=150, $\lambda=4$	48
Gráfico 3: Comparação entre os valores medidos nas simulações para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e os valores teóricos nos diferentes regimes Cassie e Wenzel em função da separação entre os pilares b, para H=8. Em vermelho os valores de $\lambda=1$, preto os valores de $\lambda=4$, verde os valores teóricos segundo o formalismo de Cassie e em Azul os valores teóricos segundo o formalismo de Wenzel.	50
Gráfico 4: Comparação entre os valores medidos nas simulações para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e os valores teóricos nos diferentes regimes Cassie e Wenzel em função da separação entre os pilares b, para H=12. Em vermelho os valores de $\lambda=1$, preto os valores de $\lambda=4$, verde os valores teóricos segundo o formalismo de Cassie e em Azul os valores teóricos segundo o formalismo de Wenzel.	51
Gráfico 5: Valores de ângulo em função da rugosidade. Em preto nossos valores para $\lambda=1$, em vermelho os valores teóricos segundo as previsões de Cassie e Wenzel e em verde os valores obtidos experimentalmente por Yoshimitsu (2002). .	54
Gráfico 6: Ângulo de avanço e recuo em função da área da gota para $\lambda=4$	56
Gráfico 7: Patankar (2004): Advancing and receding contact angle measurement of a Cassie drop. The plot indicates a hysteresis loop for the apparent contact angle and the drop volume.....	56
Gráfico 8: Velocidade de deslize da gota em função da separação entre os pilares b, vermelho $\lambda=1$ e preto $\lambda=4$	60
Gráfico 9: Valor da histerese do ângulo em função da separação entre os pilares b, vermelho $\lambda=1$ e preto $\lambda=4$	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
Neste capítulo apresentaremos as principais características a respeito de molhabilidade de superfícies.....	
17	
3.1 Molhabilidade	17
3.1.1 Medidas de Ângulo de Contato Aparente	19
3.1.1.1 Ângulo de Young	19
3.1.1.2 Ângulo de Wenzel.....	21
3.1.1.3 Ângulo de Cassie-Baxter	22
3.1.2 Transição do estado Cassie para o estado Wenzel.....	23
3.2 Tipos de Superfície	24
3.3 Características de superhidrofobicidade	26
3.3.1 Histerese do ângulo	27
3.3.2 Ângulo de deslize	28
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 Modelo de Potts Celular	30
4.2 Sistema de Estudo	32
4.2.1 Escolha da topologia da superfície	33
4.3 Simulações.....	34
4.3.1 Estado Inicial	34
4.3.2 Dinâmica do sistema.....	35
4.4 Validação do Modelo	37
4.4.1 Medidas estáticas	37
(1) Medida do ângulo de contato da gota com a superfície lisa (equação de Young).....	37

(2) Transição do regime Cassie para o Regime Wenzel	38
(3) Comparação entre o ângulo de contato simulado e teórico, nos regimes Cassie e Wenzel	38
(4) Dependência do ângulo de contato com a rugosidade	40
(5) Medidas da histerese dos ângulos de contato	41
4.4.2 Medidas dinâmicas	41
(1) Ângulo crítico de deslize da gota sobre uma superfície lisa inclinada	41
(2) Diferença entre os ângulos de histerese nos regimes Cassie e Wenzel	41
(3) Correlação da histerese com a velocidade de deslize da gota	42
4.4 Método de medida dos Ângulos	42
5.RESULTADOS	44
5.1 Medidas Estáticas	44
5.1.1 Medida do ângulo de contato da gota sobre uma superfície lisa	44
5.1.2 Transição do regime Cassie para o Regime Wenzel	46
5.1.3 Medida do ângulo de contato experimental e teórico, nos regimes Cassie e Wenzel	49
5.1.4 Dependência do ângulo de contato com a rugosidade	52
5.2 Medidas Dinâmicas	57
5.2.1 Diferença entre as histereses nos estados Cassie e Wenzel	57
5.2.2 Ângulo crítico de deslize da gota sobre uma superfície lisa inclinada	58
5.2.3 Relação entre o ângulo de histerese e a velocidade de deslize da gota	59
6. CONCLUSÃO	62
7. REFERÊNCIAS:	64
ANEXOS	68
ANEXO A – PARÂMETROS USADOS NAS SIMULAÇÕES	69
ANEXO B- Códigos Fortran	76
ANEXO C- IMAGENS DAS SIMULAÇÕES	86

1. INTRODUÇÃO

O estudo de molhabilidade de superfícies tem aplicações em várias áreas da natureza. Em especial, comportamentos superhidrofóbicos representam um importante campo de pesquisa pela sua alta aplicabilidade tecnológica. Construir artificialmente uma superfície superhidrofóbica não é uma tarefa fácil, mas já se fabricam em escala industrial tecidos, tintas e vidros com propriedades auto-limpantes. Eles são obtidos através da adição de compostos hidrofóbicos, como sílica, na sua composição. No Japão cientistas estão desenvolvendo superfícies auto-desodorantes e desinfetantes para hospitais e banheiros. Mas a importância do desenvolvimento de materiais com propriedades superhidrofóbicas não se concentra apenas nas que envolvem auto-limpeza. Pesquisas vêm sendo feitas no sentido de desenvolver películas superhidrofóbicas para revestir embarcações, estruturas de plataformas petrolíferas evitando os efeitos de corrosão e muitas outras aplicações estão sendo descobertas.

Classificam-se como superfícies superhidrofóbicas aquelas que apresentam um ângulo de contato com a água maior do que 150° e histerese do ângulo de contato menor do que 10° . O interesse de estudo por esse tipo de superfície teve inspiração na natureza, mais especificamente na folha da flor de lótus. O biólogo alemão Wilhelm Barthlott estudou sua estrutura no início da década de 70. Ele descobriu que as propriedades auto-limpantes da folha são causadas por uma cobertura de cera hidrofóbica combinada com rugosidades presentes na folha. Wenzel no ano de 1936 e Cassie no ano de 1944 já haviam demonstrado que modificações na topologia da superfície alteram as características de molhabilidade.

Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento de uma simulação bidimensional baseada no modelo de Potts Celular para estudar a molhabilidade de superfícies especiais que podem ser superhidrofóbicas.

2. OBJETIVO

Nosso objetivo é desenvolver e validar uma simulação baseada no Modelo de Potts Celular (CPM) da molhagem de gotas de água sobre uma superfície hidrofóbica lisa e estruturada em pilares que pode apresentar comportamento superhidrofóbico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentaremos as principais características a respeito de molhabilidade de superfícies.

3.1 Molhabilidade

A molhabilidade é definida como a maneira em que um líquido se espalha quando é depositado sobre um substrato sólido. Segundo Onda (1996, p.19512) e Brenier (2009, p.7439) “As propriedades de molhabilidade de uma superfície são determinadas, basicamente, por sua natureza física e pela sua rugosidade”. As características físicas são representadas pelos valores de tensão interfacial e a rugosidade é uma característica da topologia da superfície.

Nos processos de molhagem de superfícies três fronteiras interfaciais estão envolvidas: líquido-sólido, sólido-gás e líquido-gás e a cada uma delas está associado um valor de tensão superficial por unidade de área. Para entender esse processo podemos considerar as interações entre as moléculas do líquido com relação aos meios gasoso e sólido. O líquido é composto por moléculas que podem se mover livremente, procurando ocupar a posição de menor energia potencial. Ou seja, o lugar onde a soma de todas as forças, tanto atrativas quanto repulsivas, sobre elas seja minimizada. Mas nem todas as moléculas que compõe esse líquido experimentam as mesmas forças, existe uma diferença entre as que estão mais próximas das interfaces e as que estão no interior do líquido. Se considerarmos a força que cada molécula experimenta no líquido como sendo a média de todas as forças resultantes sobre ela devido às outras moléculas, as que estão no interior do líquido experimentaríamos uma força resultante igual a zero. Já as moléculas que estão próximas das interfaces experimentam forças de dois meios diferentes, a força proveniente das moléculas que constituem o gás, ou sólido, e a força exercida pelas outras moléculas constituintes do líquido. O sistema vai procurar um estado de mínima energia, e a forma que o líquido vai assumir depende dos valores de tensão superficial.

Os valores de tensões estão correlacionados entre si, ou seja, modificações em qualquer um deles altera os outros dois modificando a forma final do líquido.

Considerando, por exemplo, uma gota de água sobre uma superfície sólida horizontal, como a da figura 1, pode existir uma diferença entre os valores de tensão associados às interfaces sólido-líquido e sólido-gás. Qualquer uma das duas pode ser maior e a diferença entre elas é um dos fatores que determina o comportamento de molhagem da superfície. Segundo Wenzel (1936, p. 989) “A diferença entre essas tensões que determina a velocidade de molhagem sob as condições impostas, sendo assim uma medida das características de molhabilidade do sólido”.

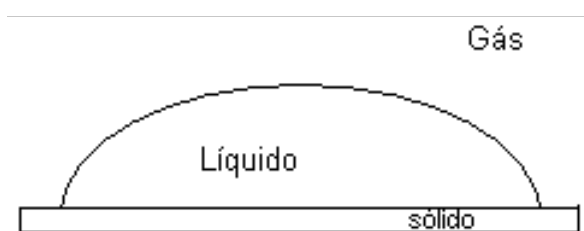


Figura 1: Sistema formado por uma gota líquida em contato com superfície sólida rodeada por gás.

O outro fator determinante para a molhagem de uma superfície sólida são as suas características topológicas. Têm-se mostrado experimentalmente que existem diferenças na molhagem sobre superfícies lisas e rugosas, onde as superfícies rugosas são as que apresentam algum tipo de estrutura, aleatória ou periódica. A influência da rugosidade na molhabilidade começou a ser estudada por Wenzel (1936) e desde lá os resultados têm demonstrado que a rugosidade afeta diretamente a forma como a superfície é molhada. Diferentes padrões de molhagem são observados dependendo de como a superfície está estruturada, a gota pode penetrar nas rugosidades e estar no chamado estado Wenzel, seção 3.1.1.2, ou então repousar sobre as extremidades das rugosidades e estar no chamado estado Cassie, seção 3.1.1.3. Os estudos experimentais procuram demonstrar a influência da rugosidade das superfícies na molhabilidade, pois a rugosidade é fácil de ser alterada.

A medida que quantiza a molhabilidade de uma superfície é o valor de ângulo de contato aparente. Na próxima seção serão apresentados os três principais modelos de medidas de ângulo de contato em função das tensões superficiais e rugosidade das superfícies.

3.1.1 Medidas de Ângulo de Contato Aparente

Sabe-se que líquidos quando em contato com superfícies sólidas apresentam um ângulo de contato fixo, chamado ângulo de contato aparente. Ele é definido como o valor entre retas que tangenciam a interface líquido-gás e sólido-gás, a intersecção dessas duas retas é no único ponto de contato entre esses três meios. A representação da medida do ângulo de contato aparente para uma gota sobre uma superfície sólida rodeada de gás está representada na figura 2.



Figura 2: Definição de ângulo de contato aparente, θ .

O ângulo de contato tem sido comumente usado para representar a molhabilidade da superfície e existem diferentes formalismos para a medida de seus valores. Cada formalismo está relacionado com os diferentes padrões de molhabilidade que são dependentes das tensões superficiais e da rugosidade das superfícies. Podendo ser de Young, para gotas em contato com superfícies lisas como na figura 3, Wenzel, para superfícies rugosas em que a gota penetra nas cavidades como na figura 5 ou Cassie-Baxter, para superfícies rugosas em que a gota não penetra nas cavidades como na figura 7.

3.1.1.1 Ângulo de Young

A medida do ângulo de Young é feita em termos das tensões superficiais entre as diferentes interfaces que formam o sistema. Na figura 3 está representada uma gota em contato com uma superfície sólida rodeada por gás e suas respectivas tensões interfaciais.

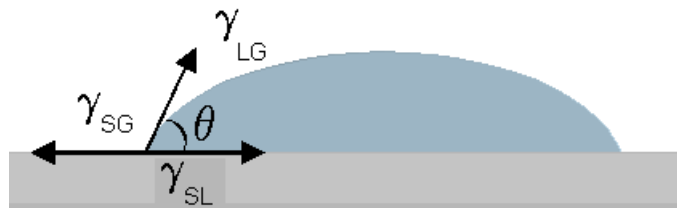


Figura 3: Forças de interação em um sistema formado por gota líquida em contato com gás e sólido. Definição do ângulo de Young.

Fonte: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>

Onde γ_{SG} é a tensão superficial por unidade de área entre as interfaces sólida e gasosa, γ_{SL} é a tensão superficial por unidade de área entre as interfaces sólida e líquida e γ_{LG} é a tensão superficial entre a interface líquida e gasosa. Considerando o diagrama de forças como representado na figura 4.

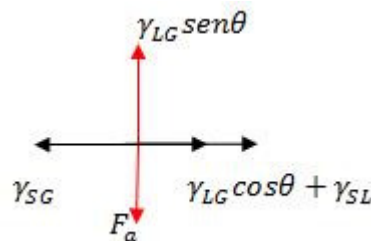


Figura 4: Diagrama de forças para o sistema formado por uma gota líquida, rodeada de gás em contato com uma superfície sólida.

No estado de equilíbrio as componentes das forças na vertical são:

$$\gamma_{LG} \text{sen} \theta - F_a = 0 \quad (1)$$

Onde F_a é a força de adesão por unidade de área.

E na horizontal:

$$\gamma_{LG} \text{cos} \theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0 \quad (2)$$

Segundo Young (1805) se isolarmos $\text{cos} \theta$ nas forças horizontais temos que:

$$\text{cos} \theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3)$$

Que é a conhecida equação de Young. Com ela nós podemos determinar o ângulo de contato de uma gota em contato com uma superfície lisa, de maneira simples, relacionando os valores das tensões superficiais entre os componentes do sistema.

3.1.1.2 Ângulo de Wenzel

Wenzel (1936) propôs a primeira aproximação para caracterizar a influência da rugosidade da superfície na molhabilidade do sólido. Ele estudou o efeito que a rugosidade tem tanto sobre superfícies hidrofílicas, seção 3.2, quanto hidrofóbicas, seção 3.2, e concluiu que Wenzel (1936, p. 989): “O efeito da rugosidade é aumentar as propriedades de molhabilidade do sólido”. A medida de ângulo de Wenzel é usada para superfícies rugosas nas quais a gota penetra por entre as rugosidades, como por exemplo, na figura 5, onde a superfície é estruturada em forma de pilares e a gota penetra nas cavidades.

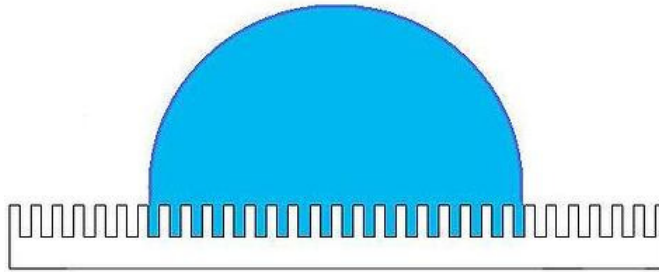


Figura 5: Gota sobre superfície estruturada em forma de pilares no estado Wenzel.

Fonte: http://www.nature.com/nmat/journal/v1/n1/fig_tab/nmat715_F1.html

Wenzel (1936) caracterizou esse tipo de superfície pela sua razão de rugosidade “ r ” que é definida como a razão da área verdadeira da superfície sólida dividida pela sua projeção, isto é, $r = \frac{A_{rugosa}}{A_{lisa}}$ e é sempre maior ou igual a 1. Nessa razão a A_{rugosa} representa a área medida diretamente sobre a superfície, e a A_{lisa} é a área que uma superfície lisa teria se tivesse as mesmas características, ou seja, a mesma altura, largura e comprimento da superfície rugosa.

O acréscimo da rugosidade na superfície resulta em um incremento nas tensões superficiais totais, já que ela representa um aumento na área da superfície, isto é, $A_{rugosa} > A_{lisa}$ onde $A_{rugosa} = rA_{lisa}$ e $r \geq 1$. Dessa maneira, as tensões superficiais das interfaces passam a ser: $\gamma_{SG} = r\gamma_{SG,lisa}$ e $\gamma_{SL} = r\gamma_{SL,lisa}$. Onde $\gamma_{SG,lisa}$ e $\gamma_{SL,lisa}$ são as tensões superficiais na superfície lisa. Substituindo esses resultados na equação de Young, seção 3.1.1.1, obtém-se

$$\cos\theta_W = \frac{r\gamma_{SG} - r\gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (4)$$

Ou usando o resultado da eq. (3) $\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$ temos que:

$$\cos\theta_W = r\cos\theta_Y \quad (5)$$

Que é a equação de Wenzel para medidas de ângulo de contato sobre superfícies rugosas.

3.1.1.3 Ângulo de Cassie-Baxter

Cassie e Baxter (1944) propuseram outro modelo para descrever ângulos de contato. Usamos esse formalismo para sistemas em que a gota está sobre uma superfície rugosa e não penetra nas cavidades, formando bolsões de ar abaixo da gota. Esse estado depende do tipo específico de superfícies e na figura 7 está representada uma gota sobre uma superfície estruturada em forma de pilares no estado Cassie.

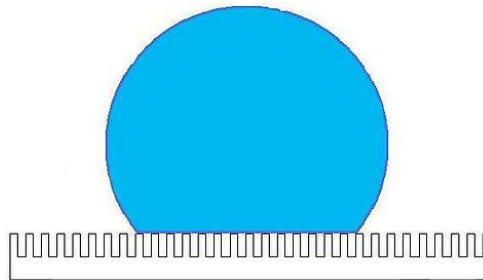


Figura 6: gota sobre uma superfície estruturada em forma de pilares no estado Cassie.

Fonte: http://www.nature.com/nmat/journal/v1/n1/fig_tab/nmat715_F1.html

Para poder calcular o valor do ângulo de contato consideramos como f_1 a área total da interface líquido-sólido e f_2 a área total interface líquido-gás abaixo da gota. Essa consideração é como se tivéssemos uma superfície lisa formada por dois diferentes materiais, o sólido e o gás. Segundo Cassie (1944) cada material tem associado a si um valor de tensão superficial, ou seja, $\gamma_{SL} = f_1\gamma_{l,SL}$ e $\gamma_{SG} = f_2\gamma_{l,SG}$ onde $\gamma_{l,SL}$ é a tensão superficial da interface sólido-líquido na superfície lisa e $\gamma_{l,SG}$ é a tensão superficial da interface sólido-gás na superfície lisa. E cada fração terá associada a si um valor de ângulo de contato aparente. Substituindo esses valores na equação de Young nós obtemos

$$\cos\theta_{CB} = \frac{f_1\gamma_{l,SL} + f_2\gamma_{l,SG}}{\gamma_{l,LG}} = f_1\cos\theta_{1,Y} + f_2\cos\theta_{2,Y} \quad (6)$$

Podemos estipular dois vínculos, o primeiro é que a área total de sólido mais gás é unitária, ou seja, $f_1 + f_2 = 1$ e o ângulo de contato com a parte sólida da superfície será o próprio ângulo de contato de Young, $\cos\theta_{1,Y} = \cos\theta_Y$ para a fração gasosa $\cos\theta_{2,Y} = -1$ por que essa fração é completamente seca, isto é, $\theta_{2,Y} = 180^\circ$. Então:

$$\cos\theta_{CB} = -1 + f_1(\cos\theta_Y + 1) \quad (7)$$

Que é conhecida como a equação de Cassie-Baxter.

3.1.2 Transição do estado Cassie para o estado Wenzel

Estudos experimentais mostram que para a mesma superfície a gota pode assumir tanto o estado Cassie quanto o estado Wenzel. Como, por exemplo, o que foi observado por Bico (1999) ao pressionar uma gota de água sobre uma superfície rugosa, o ângulo de contato mudou bruscamente de 170° para 130° e esses valores são compatíveis com as teorias de Cassie e Wenzel respectivamente. Esse efeito pode ser atribuído a penetração da gota entre os pilares, com implicação da transição do estado Cassie para o estado Wenzel. A explicação para esse efeito foi dada por Johnson e Dettre (1964) que estudaram o comportamento de gotas sobre substratos rugosos e propuseram que ambos os estados coexistem e são separados por uma barreira de energia livre, para a qual um estado é metaestável (mínimo de energia livre local) e o outro é termodinamicamente estável (mínimo de energia livre global).

Para encontrar os mínimos de energia nos resultados obtidos por Bico (1999), podemos seguir a proposta de Patankar (2003) que escreve uma função G que deve ser minimizada para encontrar os estados de equilíbrio, G pode ser escrita como segue.

$$G = S\delta_{LG} - \cos\theta_r A \quad (8)$$

Onde S é a área da interface líquido-gás, δ_{LG} é a energia interfacial líquido-gás, A é a área da interface sólido-líquido, e $\cos\theta_r$ depende se a gota está no regime Cassie ou Wenzel. Minimizando a função G para as condições do experimento de Bico (1999), Patankar (2003) conclui que o mínimo de energia está associado ao estado Wenzel, $\theta_r = 130^\circ$.

No experimento de Bico (1999) foi necessário fornecer energia para que a gota alcançasse o estado de menor energia, condizente a teoria de Johnson e Dettre (1964) de que a gota deve vencer uma barreira de energia para passar de um estado para o outro. Segundo Patankar (2003,1251) “Atualmente os detalhes da transição não são bem compreendidos, mas parece que alguns estados intermediários terão maior energia do que o correspondente estado Wenzel ou Cassie”.

3.2 Tipos de Superfície

De acordo com as suas características de molhabilidade as superfícies são classificadas como: hidrofílicas, hidrofóbicas ou superhidrofóbicas. Essa classificação é feita de acordo com os ângulos de contato que essas superfícies apresentam quando têm água sobre elas. A seguir vamos apresentar as principais características de cada uma dessas superfícies. A maior ênfase será dada para as características de superfícies superhidrofóbicas, que são as superfícies de interesse para o nosso estudo, como foi descrito anteriormente, devido a sua grande aplicabilidade tecnológica.

As superfícies **hidrofílicas** são caracterizadas por grandes forças de interação entre as interfaces líquido-sólido. Segundo de Gennes (1985) superfícies que apresentam comportamento hidrofílico normalmente são sólidos do tipo duro, ou seja, são os que têm ligações covalentes, metálicas ou iônicas. Devido a essa característica os líquidos que entram em contato com essas superfícies têm uma grande tendência a se espalhar e as superfícies, portanto, apresentam alta molhabilidade. Conseqüentemente o valor de ângulo de contato é baixo e uma superfície é classificada como hidrofílica quando $\theta < 90^\circ$. Na figura 7a está representada uma superfície com comportamento hidrofílico.

Nas superfícies **hidrofóbicas** as forças de interação entre as interfaces sólido-líquido são maiores do que as forças de interação entre líquido-gás e sólido-gás. Os sólidos que apresentam esse comportamento são os chamados cristais moleculares fracos e segundo de Gennes (1985) eles apresentam ligações do tipo van der Waals e em alguns casos pontes de hidrogênio. Quando em contato com esse tipo de superfície, a gota de água assume uma forma mais esférica, a fim de

minimizar a sua energia, apresentando maiores valores de ângulo de contato. Classificamos como hidrofóbicas as superfícies que têm ângulos de contato aparente entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$. Na figura 7b está representada uma superfície com comportamento hidrofóbico.

Superfícies **superhidrofóbicas** apresentam uma molhabilidade quase nula. Devido à alta tensão superficial gotas de água em contato com essas superfícies assumem a forma quase esférica e os valores de ângulo interno são muito altos, com grande redução na área de contato entre a superfície sólida e a gota. Segundo Brenier (2009, p.7439), Fang (2007, p.258), Quéré (2002,p.14), Onda(1996, p.2125), Bico(1999, p.220), Koish (2009, p. 8435), Barrat(2003, p.237), Yoshimitsu(2002, p.5818), Zheng (2005, p.12207), Lee (2005,p.591), Patankar (2003, p.1249) “Superfícies superhidrofóbicas são as que apresentam ângulo de contato $\theta > 150^\circ$ ”. Na figura 7c está representada uma superfície com comportamento superhidrofóbico.



Figura 7: (a) Superfície hidrofílica; (b) Superfície hidrofóbica; (c) Superfície superhidrofóbica.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobe>

O fenômeno de superhidrofobicidade também é conhecido como efeito lótus, pois as folhas da flor de lótus têm a característica de serem auto-limpantes e gotículas de água sobre essas superfícies assumem a forma quase esférica. O primeiro estudo da estrutura dessa folha aconteceu no início da década de 70 com o biólogo alemão Wilhelm Barthlott¹. Em seu estudo, ele constatou que a folha da flor de lótus não era lisa, como se imaginava, e sim uma superfície microestruturada recoberta com uma camada de cristais de cera repelentes a água, como mostrado na figura 8a. Segundo Bartholott “A nossa primeira impressão foi de que a função dessas microestruturas era a proteção contra as contaminações”². Hoje em dia se

¹ <http://www.lotus-effect.com>

sabe que essas microestruturas combinadas com a cera hidrofóbica que as reveste são responsáveis pelas características de superhidrofobicidade da folha da flor de lótus e também pelas suas características auto-limpantes. Segundo Bico (1964 apud Shafrim, 2002, p.41) “A única maneira de obter superfícies superhidrofóbicas de fato consiste em desenhar texturas em uma superfície (hidrofóbica)”.

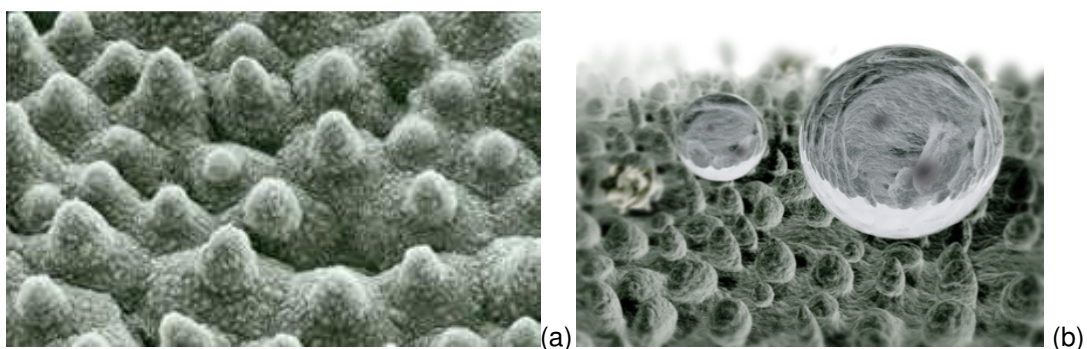


Figura 8: (a) Superfície microestruturada recoberta com cristais de cera repelentes a água da folha da flor de Lótus; (b) Gota de água sobre Superfície microestruturada da folha da flor de Lótus.

Fonte: <http://www.lotus-effect.com>

As microestruturas fazem com que a gota tenha uma área de contato mínima com a superfície da folha levando a gota a assumir a forma esférica. Isso acontece por que a gota toca apenas as extremidades dessas estruturas, figura 8b, prendendo ar entre a superfície inferior da gota e a superfície da folha, ou seja, a gota está no estado Cassie, como descrito na seção 3.1.1.3. Segundo Quéré (2002, p.14) “Nesse tipo de superfície a gota se comporta como se fosse um faquir deitado confortavelmente em uma cama de pregos”. A característica de auto-limpeza existe por que a mesma coisa acontece com as partículas de sujeira, elas ficam depositadas nas extremidades das estruturas assim como as gotas de água. Quando a água passa pela folha ela leva a sujeira embora, pois a força de interação entre a sujeira e a água é maior do que a força de interação entre a sujeira e a folha, fazendo com que a folha se mantenha sempre limpa.

3.3 Características de superhidrofobicidade

Uma superfície para ser classificada como superhidrofóbica deve apresentar as seguintes características: Brenier (2009), Fang (2007), Quéré (2002), Onda

(1996), Bico (1999), Koish (2009), Barrat (2003), Yoshimitsu (2002), Zheng (2005), Lee (2005), Patankar (2003): (a) alto valor de ângulo de contato, maior do 150°; (b) baixo valor de histerese do ângulo, menor do que 10° e (c) alta velocidade de deslize em um plano inclinado. As maneiras de se medir os valores do ângulo de contato já foram descritas na seção 3.1.1, a seguir apresentamos as principais características a respeito da histerese do ângulo e deslize da gota sobre uma superfície inclinada.

3.3.1 Histerese do ângulo

Gotas sobre superfícies rugosas não têm apenas um valor de ângulo de contato aparente e sim um intervalo de ângulos que variam desde um valor mínimo, chamado ângulo de recuo, θ_r , até um valor máximo, chamado ângulo de avanço, θ_a . A diferença entre esses ângulos é a chamada histerese do ângulo. Andrieu (1994, p.2077) “Os problemas com ângulos de histerese têm sido muito estudados teoricamente, no caso de superfícies rugosas”. Os estudos têm demonstrado que a topologia da superfície está ligada ao aparecimento de histerese e que ela pode ser causada tanto pela rugosidade do substrato quando pelas suas heterogeneidades químicas. Sendo assim, os valores de histerese estão relacionados com o tipo de superfície, segundo Brenier (2009, p. 7439) e Lee (2009, p.6135) “Em superfícies superhidrofóbicas o ângulo de contato de histerese é menor do que 10°”.

Existem duas maneiras de se medir a histerese. Uma é aumentando e diminuindo o volume da gota e a outra é colocando-se a gota em um plano inclinado. Em ambos os casos existirá uma diferença entre o ângulo de contato de avanço θ_a e o de recuo θ_r . Quando escolhermos variar 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. Já para o plano inclinado, θ_a é a medida da parte frontal da gota e θ_r é a medida da parte traseira da gota. Na figura 9 estão representadas as duas medidas da histerese do ângulo, uma para o aumento e diminuição da gota, parte a, e outra para a gota no plano inclinado, parte b.

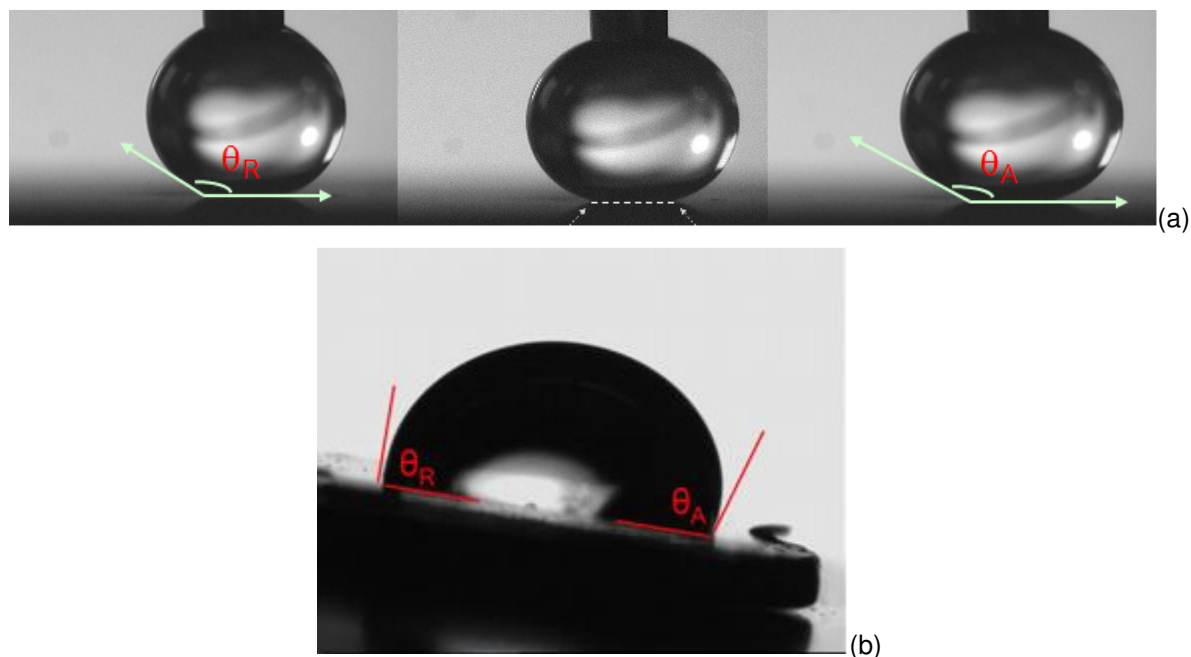


Figura 9:(a) Medida de histerese aumentando e diminuindo o volume da gota; (b) Medida do ângulo de histerese de gota em plano inclinado.

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

Segundo os estudos de Johnson e Dettre (1963) os valores de histerese aparecem por que existem estados metaestáveis de energia. Na maioria dos materiais, uma gota colocada sobre uma superfície ficará em um mínimo local de energia (devido à estrutura química ou topográfica), a linha de contato será fixa, e existirão barreiras de energia para o avanço e recuo da gota. Pela dependência topológica para da gota assumir o estado Cassie ou Wenzel, as histereses nesses dois estados também é diferente. Patankar (2004, p.104) “Gotas no estado Cassie mostram histereses muito menores se comparadas com gotas no estado Wenzel”. Isso por que, em geral, gotas de água aderem mais fortemente em superfícies texturizadas no estado Wenzel do que no estado Cassie, causando as diferenças nos valores de histerese.

3.3.2 Ângulo de deslize

O ângulo de deslize é definido como o ângulo crítico onde uma gota de água começa a deslizar em um plano inclinado. Em outras palavras é a mínima inclinação que o plano deve ter para que uma gota comece a deslizar sobre ele. A topologia da superfície também influencia no ângulo de deslize da gota, segundo Miwa (2000,

p.5756) "os resultados experimentais mostram que tanto ângulo de contato como ângulo de deslize são afetados pela estrutura da superfície".

A dependência com a topologia faz com que a gota tenha comportamentos distintos quando está sobre uma superfície lisa ou nos estados Cassie e Wenzel. Os resultados experimentais mostram que gotas no estado Wenzel não deslizam, ficando presas nas cavidades mesmo para altos valores de ângulos de inclinação da superfície. Entre as superfícies lisas e superfícies que apresentam o estado Cassie a gota desliza com maior facilidade quando está no último. Pois o ar preso entre as cavidades faz com que a gota minimize a área de contato com a superfície deslizando com facilidade.

O ângulo de deslize está relacionado com a histerese da gota, pois as superfícies que apresentam mais baixos valores de histerese são as que estão no estado Cassie, para as quais a gota desliza com mais facilidade. Segundo Patankar (2004) os ingredientes chave para as aplicações da superhidrofobicidade são um ângulo de contato grande entre a gota e a superfície rugosa (isto é, superhidrofóbica) e a habilidade da gota rolar ou se mover de forma fácil (isto é, baixa histerese) sobre a superfície rugosa.

4. METODOLOGIA

Nesse capítulo fazemos a descrição do modelo computacional usado e apresentamos detalhadamente os métodos usados em nossas simulações. Detalhamos também os testes escolhidos para validar o modelo e verificar se estamos simulando superfícies com as características desejadas.

4.1 Modelo de Potts Celular

Em nossas simulações usamos o Modelo de Potts Celular (CPM) proposto por Graner e Glazier (1992) como uma extensão do modelo de Potts com q estados. Apesar do nome celular esse modelo pode ser usado para tratar qualquer sistema que seja composto por domínios coerentes, pois os autores descrevem o sistema em termos de uma célula generalizada.

Esse modelo representa o sistema por uma rede quadrada e os diferentes domínios são distribuídos na rede. Cada sítio da rede, i , recebe um valor de rótulo, σ . Um conjunto de i 's com o mesmo valor de σ representa um domínio. Assim cada domínio tem um único rótulo e consiste de todos os sítios da rede com esse valor de rótulo. Na figura 10 está representado um típico sistema descrito pelo CPM. Uma rede com 30 sítios, 3 diferentes rótulos 0,1,2, associados a 3 diferentes domínios $\tau = 3$, amarelo, vermelho e verde. A área de cada domínio 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 domínios diferentes. Por exemplo, o domínio vermelho, $\sigma = 2$, tem área de 10 sítios e perímetro de comprimento 14.

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

$$H_{CPM} = \frac{1}{2} \sum_{(i,j),(i',j') \text{ vizinhos}} J(\tau(\sigma(i,j)), \tau(\sigma(i',j')))(1 - \delta(\sigma(i,j), \sigma(i',j'))) + \lambda \sum_{\text{rótulos do tipo } \sigma} [a(\sigma) - A_{\tau(\sigma)}]^2 \quad (9)$$

Onde $\tau(\sigma)$ é o tipo de domínio associado ao rótulo σ , $J(\tau, \tau')$ é a energia interfacial entre os domínios do tipo τ e τ' , λ é o multiplicador de Lagrange que especifica a compressibilidade dos domínios, $a(\sigma)$ é a área do domínio σ , e A_{τ} a área alvo para os domínios do tipo τ .

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

Figura 10: Uma configuração típica de CPM em 2D. Uma rede quadrada onde são representados 3 domínios. Os números indicam os valores dos rótulos. As cores indicam os diferentes tipos de domínio. Os sítios pertencentes ao mesmo domínio são aqueles que têm o mesmo valor de rótulo.

A evolução temporal do CPM é descrita em termos dos diferentes estados do sistema representados pelo Hamiltoniano. A dinâmica é dada pelo método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis, que pode ser dividida em seis passos, como descrito a seguir. Na figura 11 estão representadas as imagens da rede exemplificando cada um dos passos.

1. Sorteia-se um sítio da rede aleatoriamente, chamado de *sítio alvo* (não confundir com área alvo) e representado por i_{alvo} , ao qual está associado o rótulo σ_{alvo} .
2. Sorteia-se aleatoriamente um dos seus 8 primeiros sítios vizinhos, que é chamado de *sítio probatório* e representado por $i_{probatório}$. Se o valor de σ_{alvo} for igual ao valor de $\sigma_{probatório}$ volta para 1.
3. Calcula-se a atual configuração de energia, $H_{inicial}$, e a configuração de energia que o sistema teria se o valor do rótulo do *sítio probatório* for copiado para o *sítio alvo*, H_{final} .
4. Calcula-se a diferença que essa substituição causaria na energia total,

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

5. Aceita-se a cópia (isto é, a mudança do valor do rótulo do *sítio probatório* no valor do rótulo do *sítio alvo*) com probabilidade:

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

Onde T é a temperatura da simulação, que será descrita mais adiante e usamos $k_B = 1$.

6. Volta para 1.

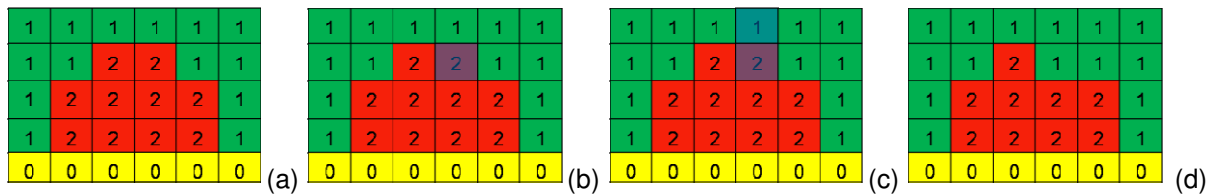


Figura 11: (a) Sistema com 3 domínios, amarelo, vermelho e verde(passo1); (b) o sorteio aleatório de um sítio da rede(passo 2); (c) Sorteio de um dos primeiros vizinhos(passo 3,4); (d)Dependendo de ΔH aceita-se a cópia de rótulo(passo 5).

A escolha dos vizinhos deve ser feita considerando a anisotropia da rede. Estudos mostraram que se considerarmos mais vizinhos no cálculo da energia podemos diminuir o efeito da anisotropia, mas essa escolha faz com que o tempo computacional aumente. Usualmente se considera até os quartos vizinhos no cálculo de energia, no passo três, pois isso faz com que reduza a anisotropia da rede sem aumentar muito o tempo computacional. Na figura 12 está representado um sítio com os seus quatro primeiros vizinhos.

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

Figura 12: Considerando o sítio preto e os seus quatro vizinhos.

4.2 Sistema de Estudo

Nosso sistema é composto por três meios distintos que representam uma superfície sólida em contato com uma gota líquida ideal, sem viscosidade e sem massa, rodeada por gás. As diferenças entre os meios devem ser consideradas para que as suas interações sejam descritas corretamente. Os principais vínculos são: a

área fixa do sólido, a baixa compressibilidade da gota. Já o meio gasoso pode variar de área sem restrição.

O Hamiltoniano é escrito levando em consideração as interações entre os diferentes meios. Observamos na seção 3.1 que as interações desse sistema são dadas em termos das tensões superficiais, γ_{ij} , e que a sua magnitude depende apenas do perímetro, P_{ij} , da fronteira entre dois desses meios, onde i e j representam os meios sólido, líquido ou gasoso. A partir dessas considerações podemos reescrever o Hamiltoniano de Potts como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{(sólido, líquido e gás)} P_{ij} \gamma_{ij} + \lambda (A_{líquido} - A)^2 \quad (10)$$

Onde λ é a compressibilidade do líquido, $A_{líquido}$ é a área da gota e A é a área alvo da gota. Os detalhes dos funcionamentos dos vínculos nas simulações são dados na seção 3.3.

A seguir justificamos a topologia de superfície escolhida para a simulação.

4.2.1 Escolha da topologia da superfície

A topologia da superfície é um importante fator a ser considerado quando se quer observar diferentes padrões de molhabilidade, como descrito na seção 3.1. Nosso interesse está em simular superfícies que apresentem padrões de hidrofobicidade e superhidrofobicidade, temos como ponto de partida uma superfície lisa hidrofóbica com a qual podemos obter superfícies superhidrofóbicas a partir da sua estruturação. Os principais estudos experimentais procuram encontrar a influência da topologia da superfície no comportamento superhidrofóbico. Resultados importantes foram obtidos por Onda (1996) e Bico (1999) e baseado nesses trabalhos experimentais Patankar (2003) propõe uma superfície superhidrofóbica ideal. Ele sugere o uso de uma superfície que seja estruturada em forma de pilares, como a representada na figura 13. Para essa superfície os parâmetros importantes são a altura dos pilares (H), a largura dos pilares (a) e a separação entre eles (b), esses parâmetros são correlacionados e dependendo das suas proporções a superfície será mais ou menos hidrofóbica. Segundo Patankar (2003,p.1252) “para assegurar superhidrofobicidade (...) usar os menores valores possíveis de (a/H)”.

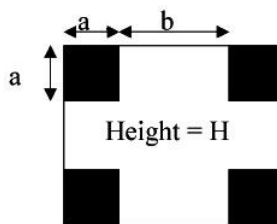


Figura 13: Imagem de uma superfície rugosa com estrutura de pilares quadrados extraída do artigo de Patankar(2003,p.1252).

Baseados no trabalho de Patankar (2003) decidimos simular superfícies hidrofóbicas lisas e outras que sigam o padrão de pilares em duas dimensões, por simplicidade. que possuem vários estudos experimentais e são simples de simular. Diferentes valores de parâmetros são usados durante nossas simulações para validarmos os resultados obtidos.

4.3 Simulações

Devido ao tempo computacional escolhemos simular sistemas em duas dimensões e segundo o CPM representamos os três domínios (sólido, gota e gás) por uma matriz quadrada. Utilizamos dois algoritmos para simulação, um que gera o estado inicial da gota e outro que faz a evolução temporal, ambos estão no anexo B. Os algoritmos foram desenvolvidos em Fortran 77, o compilador utilizado foi o G95 (www.g95.org) e o computador utilizado foi um Dell com arquitetura Intel Xeon Quadri-Core E5345 de 4Gb de RAM e FSB de 1333Mhz.

4.3.1 Estado Inicial

O algoritmo do estado inicial gera uma gota circular em contato com uma superfície sólida envolta por gás. A topologia da superfície pode ser lisa ou padrão de pilares. Se estivermos tratando da superfície estruturada, devemos definir a largura do pilar (a), a separação entre os pilares (b) e a altura (H). O tamanho da matriz e o raio da gota (R) são variáveis. Na figura 15 mostramos um exemplo de estado inicial com uma gota sobre uma superfície lisa.

Escolhemos simular matrizes de tamanho $L^2=600 \times 600$. A dimensionalidade e o tamanho da matriz são escolhidos visando um tempo de simulação neste trabalho gerenciável, isto é, embora simulações em redes maiores sejam mais realistas, o tempo aumenta consideravelmente. Tipicamente nossas simulações demoram 30h no computador acima descrito esse tempo seria quatro vezes maior para uma simulação com L duas vezes maior.

Para representar nosso sistema, segundo o CPM, devemos distribuir os meios (sólido, líquido e gasoso) sobre a matriz e cada um deve receber um valor distinto de rótulo. Na figura 14 estão representadas nossas escolhas, que são:

- 0-Rótulo que representa o domínio gasoso
- 1-Rótulo que representa o domínio líquido
- 2-Rótulo que representa o domínio sólido

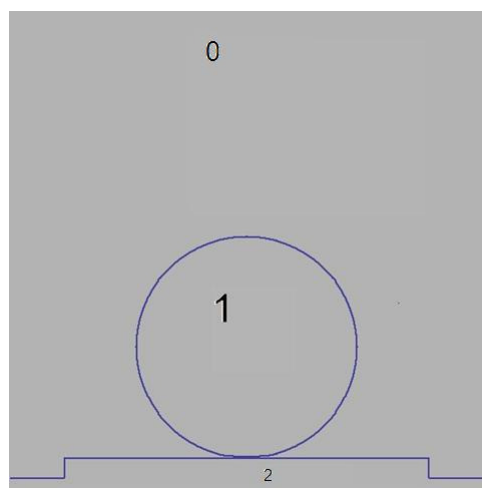


Figura 14: Gota no estado inicial, cada número representa um dos diferentes rótulos de domínios do sistema.

4.3.2 Dinâmica do sistema

O desenvolvimento temporal do sistema é descrito segundo o método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis, segundo a seção 4.1. Os parâmetros importantes nesse algoritmo são: as energias de interação entre os diferentes domínios do sistema (0,1 e 2), a temperatura e o valor da constante de compressibilidade, λ , do líquido.

Os valores de energia são determinados a partir dos valores de ângulo de contato das gotas sobre superfícies lisas através da equação de Young, seção 3.1.1.1. Escolhemos uma combinação de valores de tensões para as quais o ângulo de contato seja o esperado. Assumimos, por conveniência, simplicidade, e sem perda de generalidade, que a tensão superficial entre o sólido e o gás seja igual à tensão superficial entre o líquido e o gás, isto é, $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = \gamma$. Dessa maneira a equação de Young pode ser reescrita como:

$$\cos\theta_Y = 1 - \frac{\gamma_{SL}}{\gamma} \quad (11)$$

A temperatura² na simulação não representa uma temperatura real e sim um parâmetro usado para controlar as flutuações na forma da gota. Numa gota real flutuações de origem térmica têm amplitude muito pequena, no entanto pela discretização do modelo e o tamanho do sistema, essas flutuações são comparáveis ao tamanho do mesmo o que não é muito realístico. Para diminuirmos esse efeito devemos usar redes maiores que por sua vez aumentam o tempo de simulação e ajustar a temperatura de maneira que ela seja pequena o suficiente para que a forma da gota se aproxime de uma superfície suave como a de uma gota real, mas não demais, pois este Hamiltoniano gera muitos mínimos locais de energia que podem tornar sua evolução demasiadamente lenta. A magnitude adequada da temperatura é determinada comparativamente aos valores das tensões escolhidas. O parâmetro λ serve para ajustar a compressibilidade da gota que deve ser pequeno por que o líquido é praticamente incompressível. Ele deve ser ajustado para não deixar a gota muito rígida, como um sólido, e nem muito compressível, como um gás.

O tempo de simulação é medido em passos de Monte Carlo, 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.

Os seguintes vínculos são utilizados na simulação:

1. A área do gás (domínio 0) pode variar de forma e tamanho livremente;
2. A área da gota (domínio 1) pode flutuar em torno de uma área alvo A , estipulada no Hamiltoniano;

² No modelo de Potts original ela está relacionada às flutuações das fronteiras entre domínios magnéticos.

3. A área do sólido (domínio 2) é fixa, isto é, seus rótulos nunca se alteram.

Escolhemos utilizar $\lambda = 1$ e 4 , pois o valor de λ deveria ser pequeno para que a gota mostrasse pouquíssima compressibilidade. Se utilizássemos valores muito maiores de λ a gota ficaria muito rígida com um comportamento parecido com um sólido.

4.4 Validação do Modelo

Para validar o modelo escolhemos oito diferentes situações físicas, que podem ser divididas em cinco estáticas e três dinâmicas. Essas escolhas foram feitas baseadas na revisão bibliográfica precedente. Nestes estudos também analisamos o efeito do parâmetro λ do CPM associado à compressibilidade da gota. Os estudos estáticos são: (1) a medida do ângulo Young da gota sobre a superfície lisa, (2) a transição do regime Cassie para o regime Wenzel, (3) a comparação dos ângulos simulado e teórico nos regimes Cassie e Wenzel, (4) a dependência do ângulo de contato com a rugosidade, (5) as medidas de histerese do ângulo de contato. E os estudos dinâmicos são: (1) a diferença nas histereses do ângulo nos regimes Cassie e Wenzel; (2) o ângulo crítico de deslize da gota sobre a superfície lisa; (3) a relação entre a histerese e velocidade de deslize da gota. A seguir descrevemos os detalhes de cada um conjunto desses conjuntos simulações. Os resultados serão apresentados no capítulo 5.

4.4.1 Medidas estáticas

(1) Medida do ângulo de contato da gota com a superfície lisa (equação de Young)

O objetivo é confirmar se a simulação obedece a equação de Young e ajustar o valor da temperatura da simulação. A metodologia usada é a comparação entre os valores de ângulo de contato de referência e os medidos diretamente em nossas simulações. O ajuste da temperatura é feito através da comparação das medidas dos ângulos de contato para as diferentes temperaturas simuladas. Nosso critério de

escolha foi determinado pela região de temperaturas que concordasse bem com o ângulo teórico. As temperaturas testadas foram escolhidas em termos dos valores de tensão superficial usados no modelo, para mais detalhes ver a seção 4.3.2.

(2) Transição do regime Cassie para o Regime Wenzel

Essas simulações são feitas com o objetivo de construir um diagrama de fases da transição entre os estados Cassie e Wenzel. Sabemos que essa transição depende dos parâmetros topológicos da superfície, assim variamos esses parâmetros para determinar onde a transição acontece. Nesse estudo utilizamos as temperaturas $T=150$ e $T=180$ determinadas no estudo anterior.

Escolhemos manter a largura dos pilares, a , constante, e variar a altura, H , e separação entre eles, b , para verificar em qual a combinação de parâmetros acontece transição. Este estudo é qualitativo, pois verificamos o estado da gota diretamente das imagens da simulação. Para cada H fazemos diferentes simulações variando o valor de b desde um valor mínimo até o valor de transição do estado Cassie para o estado Wenzel. Devido a efeitos de histerese, examinamos outros valores de b na região de transição para uma dada altura H . Três conjuntos de simulações diferentes são considerados: as temperaturas $T=150$ e $T=180$ para $\lambda=1$ e $\lambda=4$.

(3) Comparação entre o ângulo de contato simulado e teórico, nos regimes Cassie e Wenzel

Essas simulações têm como objetivo comparar os valores previstos teoricamente por Cassie (1944) e Wenzel (1936) com os valores de ângulo medidos diretamente nas nossas simulações. Tendo as temperaturas já determinadas para a nossa simulação, como citado acima, aqui também estudamos a influência do parâmetro λ nos resultados. O valor teórico do ângulo de contato para a gota no regime Cassie é dado por $\cos\theta_{CB} = -1 + f_S(\cos\theta_Y + 1)$. Nesta equação θ_Y é o ângulo de contato

numa superfície lisa para determinarmos θ_{CB} precisamos medir o valor da fração de sólido em contato com a gota, f_S . Consideremos a gota da figura 15 como exemplo.

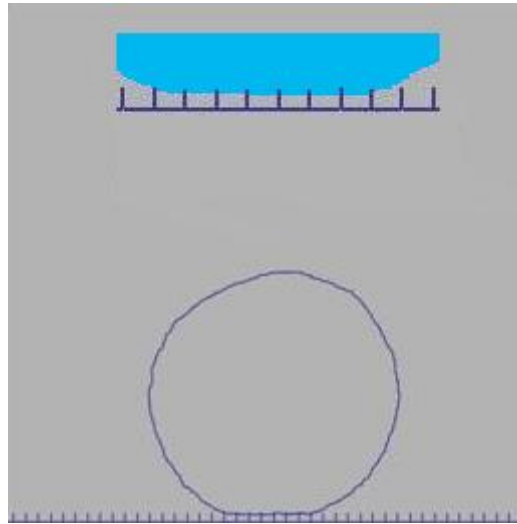


Figura 15: Imagem da gota sobre uma superfície, com $a=2$, $b=12$ e $H=8$, $\lambda=1$ e $T=150$, no estado Cassie; Detalhe da gota colorida em contato com a superfície sólida.

Nessa simulação os pilares têm $a=2$ sítios, $b=12$ sítios e $H=8$ sítios. Para calcular f_S consideramos apenas a “área” (sólido mais gás) em contato com a gota. Para saber a fração sólida contamos o comprimento total de contato dos pilares a gota, no caso da figura 17, há 8 pilares em contato com a gota, cada um tem 2 sítios de largura, então a parte sólida é: $S = 16$ e há 7 cavidades com 12 sítios de largura na região de contato com a gota, então a fração gasosa é $G = 84$. Isso dá uma “área de contato” $A = S + G = 100$. Portanto a fração de sólido é $f_S = 0,16$.

Como já sabemos o valor de f_S e utilizando um valor do ângulo de contato com superfície lisa, $\theta_Y = 108^\circ$, correspondendo a uma superfície hidrofóbica de referência e substituindo esses valores na equação de Cassie, encontramos o valor do ângulo teórico como sendo:

$$\theta_{CB} = 152,82^\circ$$

Para o cálculo do ângulo teórico do regime Wenzel, usamos o cálculo de rugosidade proposto por Patankar (2003) $r = 1 + \left(\frac{4}{\left(\frac{a}{H}\right)}\right)\left(\frac{1}{\left(\frac{b}{a}+1\right)^2}\right)$, consideremos uma gota no estado Wenzel, como a da figura 16.

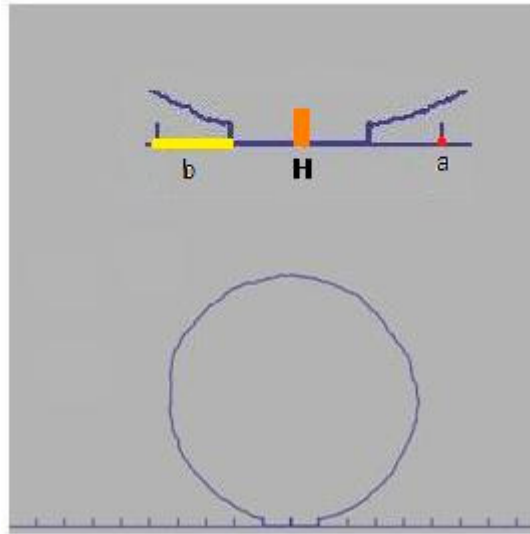


Figura 16: Gota no estado Wenzel; (b) Detalhe do contato e definição dos parâmetros topológicos da superfície.

Essa gota está em contato com uma superfície com $a=2$, $b=30$ e $H=8$. Substituindo esses valores na equação de Wenzel proposta por Patankar, $\cos\theta_W = 1 + \left(\frac{4}{(a/H)}\right)\left(\frac{1}{\left(\frac{b}{a}+1\right)^2}\right)\cos\theta_Y$, e substituindo o valor de $\theta_Y = 108^\circ$, temos que o ângulo de contato teórico, segundo Wenzel é:

$$\theta_W = 109,16^\circ$$

Os resultados dessas comparações são apresentados no próximo capítulo.

(4) Dependência do ângulo de contato com a rugosidade

Essas simulações têm o objetivo de confirmar o resultado experimental de que a superhidrofobicidade não está relacionada com a rugosidade da superfície, mas com a fração de sólido em contato com a gota, f_s . Yoshimitsu (2002) e colaboradores fizeram testes experimentais do comportamento da gota sobre uma superfície com o padrão de pilares, para diferentes combinações dos parâmetros topológicos da superfície, a , b e H . Diferentes superfícies têm que ser simuladas e cada uma delas tem um valor de rugosidade. Para cada uma delas fazemos as medidas dos ângulos de contato e comparamos com os resultados experimentais de Yoshimitsu (2002).

(5) Medidas da histerese dos ângulos de contato

Essas simulações são feitas com o objetivo de verificar se os valores de histerese obtidos para as gotas da nossa simulação coincidem com os valores obtidos experimentalmente por Patankar (2004). Para compararmos com o trabalho de Patankar (2004) decidimos fazer esse estudo aumentando e diminuindo a área da gota. Fizemos as medidas do ângulo de contato de avanço e de recuo para uma gota no estado Cassie com valor de ângulo de contato compatível com o estudado por Patankar (2004). Então construímos o gráfico que relaciona esses dois ângulos e comparamos com os resultados dele.

4.4.2 Medidas dinâmicas

Para essas simulações o Hamiltoniano deve ser reescrito e levar em consideração um termo de energia potencial gravitacional, ele pode ser escrito como:

$$H_g = \frac{1}{2} \sum_{(0,1,2)} P_{ij} \gamma_{ij} + \lambda (A_1 - A)^2 + mg \sum_j j (\sigma = 1) \quad (13)$$

onde m é a massa da gota, g é a aceleração gravitacional e $j(\sigma = 1)$ é a altura em do sítio componente do domínio que representa a gota. Por conveniência consideramos $m=1$ e utilizamos um valor arbitrário de g que descrevesse o comportamento da gota de forma correta, não representando necessariamente um valor de aceleração da gravidade real. O valor escolhido foi $g=0.05$, pois para esse valor a imagem da curvatura da gota fica similar a gotas reais.

(1) Ângulo crítico de deslize da gota sobre uma superfície lisa inclinada

Nesse estudo determinamos o maior ângulo no qual a gota praticamente não desliza sobre a superfície lisa. O objetivo deste estudo é determinar se para uma superfície estruturada em pilares a gota é capaz de deslizar.

(2) Diferença entre os ângulos de histerese nos regimes Cassie e Wenzel

Essas simulações têm o objetivo de observar uma diferença nos valores de histerese das gotas no regime Cassie e Wenzel. Utilizamos dois tipos de superfícies estruturadas, um que a gota se encontre no regime Cassie e outra no regime Wenzel e ambas são colocadas em planos inclinados. Nessas gotas medimos os valores de histerese do ângulo e verificamos se nossas simulações apresentam diferenças nesses dois regimes.

(3) Correlação da histerese com a velocidade de deslize da gota

Essas simulações têm o objetivo de verificar se existe uma relação entre os ângulos de histerese e a velocidade de deslize das gotas sobre as superfícies de pilares inclinadas. Segundo o estudo experimental de Patankar (2004) baixas histereses correspondem a altas velocidades e vice versa. Verificamos a relação entre o ângulo de histerese e a velocidade de deslizamento da gota. Simulamos diferentes topologias de superfície para o mesmo valor de ângulo de inclinação da superfície e em cada superfície medimos os valores dos ângulos de histerese e das velocidades de deslizamento das gotas.

4.4 Método de medida dos Ângulos

Medimos os ângulos diretamente das imagens geradas a partir de nossas simulações. Podemos determinar a partir delas se a gota está em um regime Cassie ou Wenzel. Todas as medidas de ângulos de contato são feitas usando o programa público ImageTool³. A imagem de uma gota no estado inicial sendo medido o seu valor ângulo no programa pode ser visto na figura 17.

Determinamos que o sistema está estabilizado a partir do momento que fazemos cinco imagens e medimos os ângulos em ambos os lados da gota e eles não se alteram mais. Com a média dessas dez medidas obtemos um valor de ângulo de contato. Que junto com o desvio padrão é comparado com os valores experimentais, ou teóricos, das simulações.

³ Disponível em <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>

A reta que tangencia o plano líquido/sólido é ajustada de maneira a tocar o último ponto entre essa interface da mesma forma que a reta que tangencia a interface líquido/gás, como pode ser visto na figura 17.

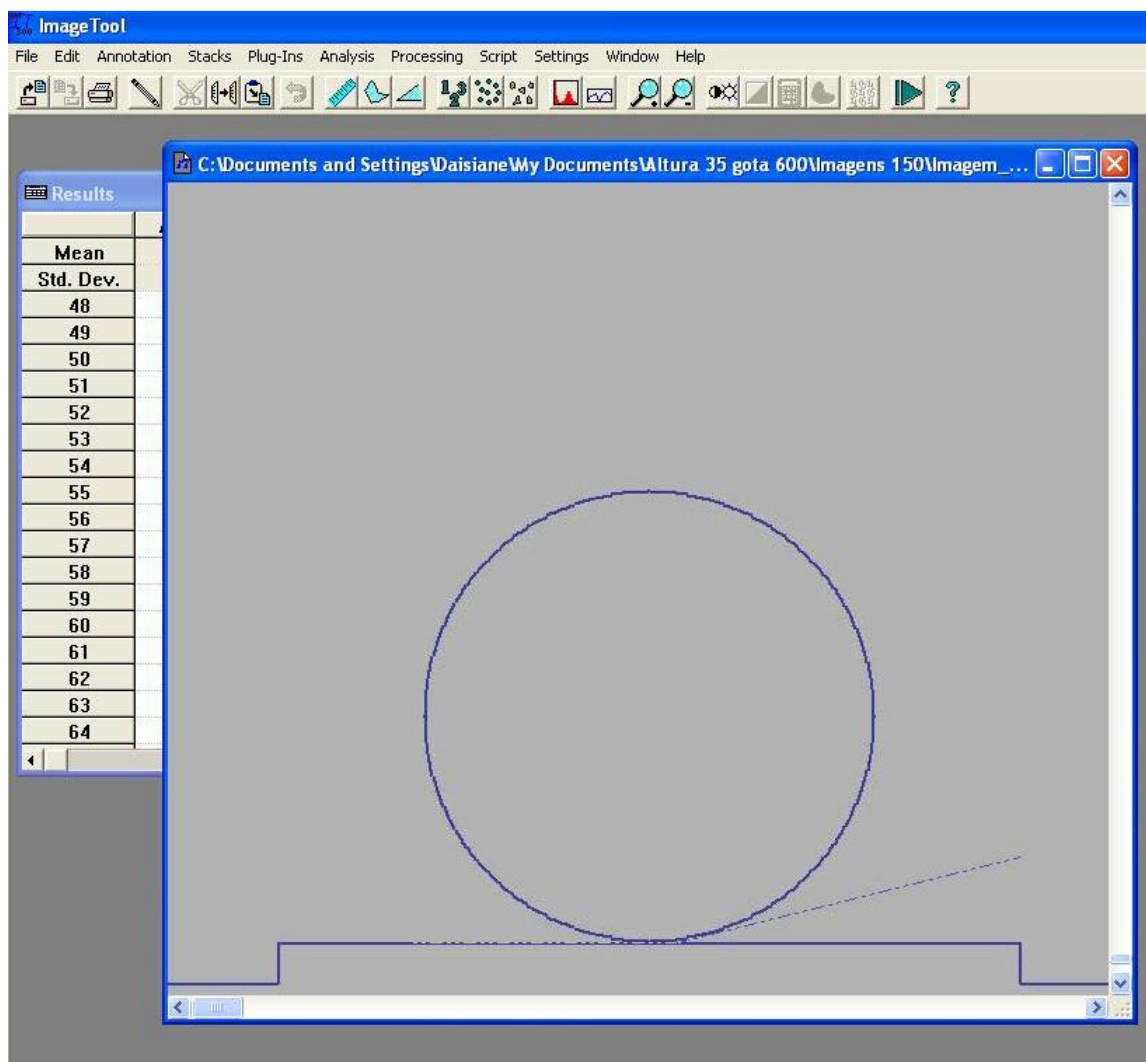


Figura 17: Imagem da medida do ângulo, no programa ImageTool da gota no estado inicial sobre superfície lisa.

5.RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 4.

5.1 Medidas Estáticas

5.1.1 Medida do ângulo de contato da gota sobre uma superfície lisa

Com o objetivo de ajustar o valor da temperatura fizemos doze simulações da gota em contato com uma superfície lisa. Usamos como referência superfícies silanizadas, segundo Ramos (2009) elas apresentam características hidrofóbicas e seu ângulo de contato é de $\theta = 108^\circ$. Para este ângulo uma possível combinação de valores de energia é: $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$, estimado como descrito na seção 4.3.2. Escolhemos quatro valores de temperatura $T=50, 150, 250$ e 350 , com o intuito de determinar qual delas melhor descreve a situação física desejada, ou seja, simular uma gota em contato com uma superfície hidrofóbica. Usamos uma gota de raio de $R=140$ sítios e para cada temperatura fizemos três diferentes simulações. No anexo A são listados todos os detalhes dessas simulações.

O tempo médio das simulações nesse estudo é de 160000 MCS (3h) para estabilizar, no computador citado na seção 4.3, totalizando um tempo computacional de 36h. Com os dados obtidos geramos as imagens para cada valor de temperatura e medimos seus ângulos de contato médio usando o programa ImageTool. Na figura 18 estão as gotas geradas para as quatro temperaturas, e na tabela 1 estão os resultados obtidos para as medidas dos seus ângulos de contato para $\lambda=1$ e 4.

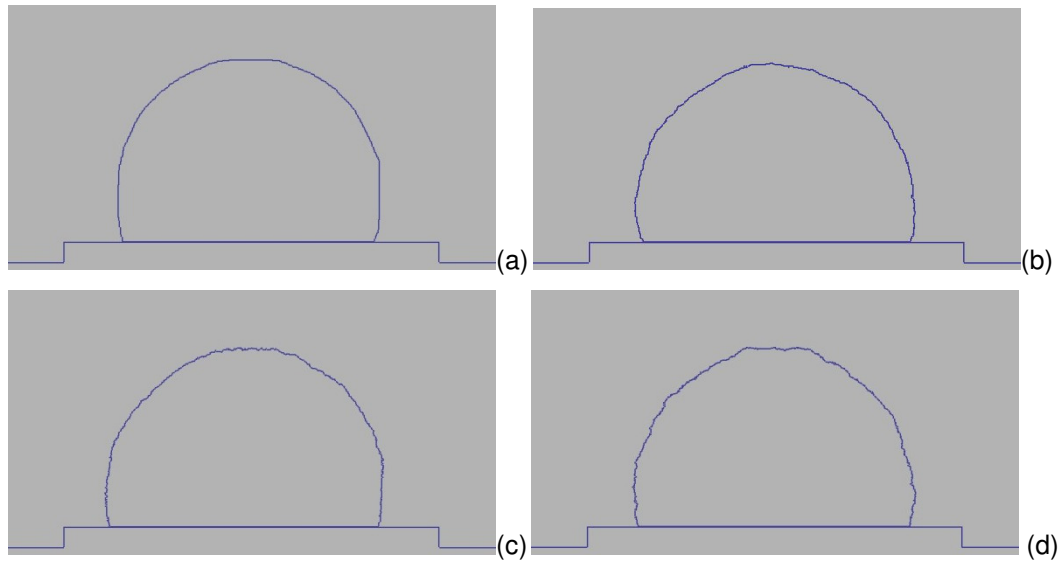


Figura 18: Imagens das gotas em 160000 MCS (a)T=50; (b)T=150; (c)T=250; (d)T=350 para $\lambda=1$.

Temperatura	50	150	250	350
Ângulo de contato médio($\lambda=1$)(°)	$102,61 \pm 2,6950$	$107,43 \pm 2,0425$	$107,19 \pm 0,5209$	$106,83 \pm 1,4643$
Ângulo de contato médio($\lambda=4$)(°)	$103,72 \pm 1,5099$	$106,97 \pm 1,9874$	$107,40 \pm 1,2543$	$107,53 \pm 2,6413$

Tabela 1: Resultado do ângulo de contato em relação à temperatura para ($\lambda=1$)

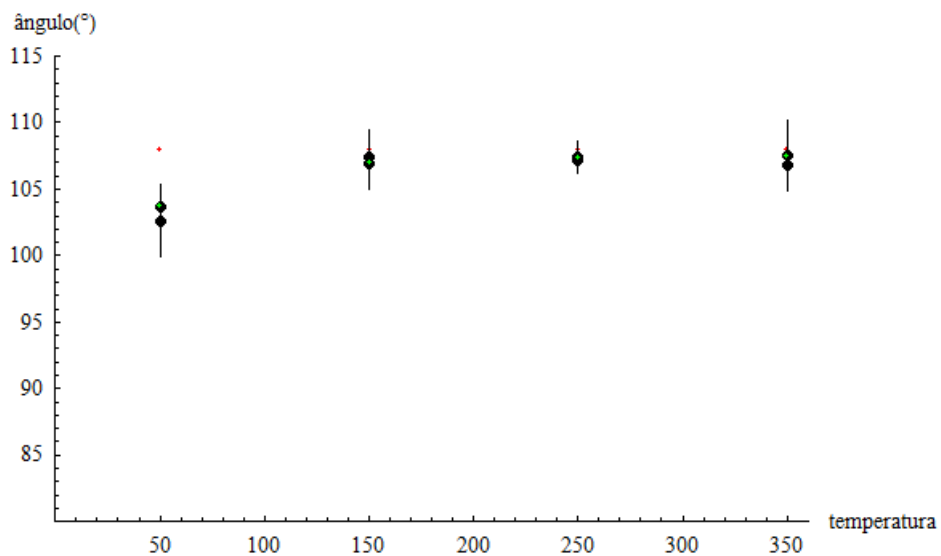


Gráfico 1: Comparação entre os ângulos de contato, onde os pontos vermelhos são os valores dos ângulos de referência $\theta = 108^\circ$, os pretos os ângulos de contato medidos para para $\lambda=1$ e em verde para $\lambda=4$.

Usando como parâmetro o valor do ângulo de contato podemos responder se estamos simulando o comportamento físico desejado e qual o valor de temperatura é o mais indicado para as nossas simulações. Isto através da comparação do valor medido diretamente das nossas imagens com o valor de referência $\theta = 108^\circ$. Para visualizar as diferenças entre as medidas e a referência construímos o gráfico 1 com base nos valores da tabela 1.

A partir dos resultados obtidos verificamos que estamos conseguindo simular sistemas que têm as características físicas de interesse, pois obtivemos ângulos de contato na faixa dos 108° dado o erro experimental para simulações com esses valores de tensões superficiais. Com relação à temperatura $T=50$ o ângulo é $102,61^\circ \pm 2,6950$ o valor mais distante da referência $\theta = 108^\circ$, isso acontece pois para baixas temperaturas o sistema fica preso em mínimos locais de energia. Escolhemos o menor valor de temperatura onde a superfície da gota fica suave como em um líquido real. Por isso a escolha de temperatura é $T=150$.

5.1.2 Transição do regime Cassie para o Regime Wenzel

Com o objetivo de construir um diagrama de fases que determine a transição entre os regimes Cassie e Wenzel, duzentas e quarenta e uma simulações de gotas sobre superfícies com padrão de pilares foram feitas e diferentes combinações de parâmetros topológicos foram considerados. Usamos como referência superfícies silanizadas com ângulo de contato de $\theta = 108^\circ$ sendo os valores de energia $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$ e o raio das gotas $R=140$ sítios. Escolhemos nove valores de altura $H=1, 2, 4, 6, 8$ e 12 e quarenta valores de separação entre os pilares b , para cada altura diferentes valores foram considerados, e eles estão todos listados no anexo A. Cada simulação leva 1500000 (aproximadamente 30H) MCS para estabilizar, no computador citado na seção 4.3, totalizando um tempo computacional de 7230h. Como descrito na seção 4.4.1 mantemos a largura dos pilares (a) constante e variamos os valores da separação entre eles (b) e a altura (H) e observamos para quais combinações de parâmetros acontece a transição. As imagens das simulações estão no anexo C.

Além variarmos os parâmetros topológicos estudamos o efeito da temperatura e do parâmetro λ do Hamiltoniano, consideramos $T=180$ e $T=150$ e $\lambda=1$ e $\lambda=4$. Nosso

critério para determinar a transição é qualitativo e verificado diretamente nas imagens da simulação. Na tabela 2 temos os valores de largura das cavidades para os quais acontece a transição, em função da altura dos pilares e na figura 19 temos um exemplo de gotas nas proximidades da transição, para altura $H=8$. Os resultados obtidos para as diferentes combinações de parâmetros estão na tabela 2. O diagrama de fases que representa a transição entre os estados Cassie e Wenzel foi construído a partir dos parâmetros que representam a transição. Para construção do diagrama usamos os valores médios das larguras da cavidade. Para cada conjunto de parâmetros temos uma linha que separa os estados Cassie dos estados Wenzel. A linha preta representa o estado $T=180$ e $\lambda=1$, a vermelha $T=150$ e $\lambda=1$ e a verde $T=150$ e $\lambda=4$.

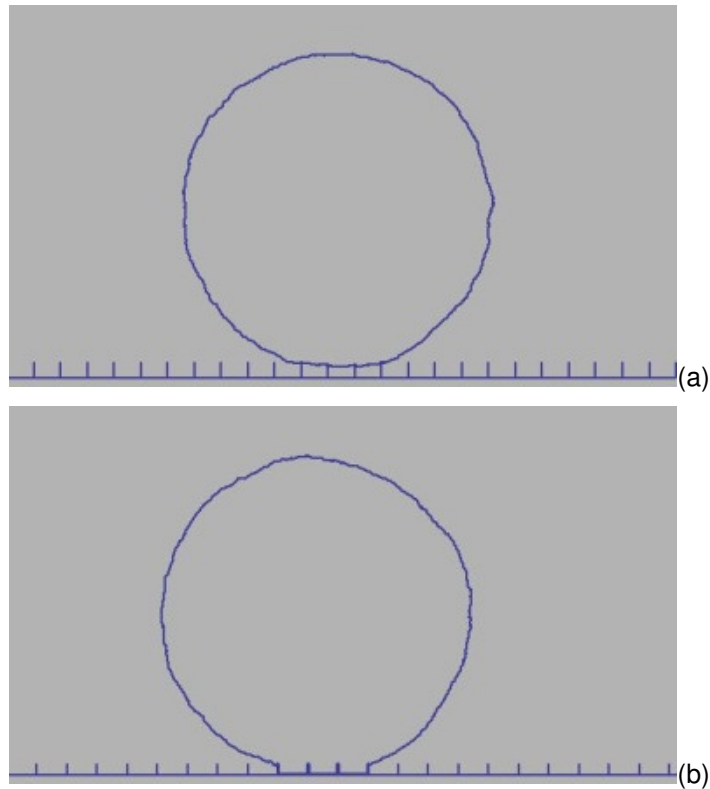


Figura 19: (a)Gota no estado Cassie, $H=8, b=22$; (b)Gota no estado Wenzel $H=8, b=25$ para $\lambda=1$.

H	$T = 180, \lambda = 1, b$	$T = 150, \lambda = 1, b$	$T = 150, \lambda = 4, b$
1	1, 2,3	1, 2,3	1, 2,3
2	1, 2,3	1, 2,3	1, 2,3
4	1, 2,3	1, 2,3	1, 2,3
6	3, 4,5	5, 6,7	6, 7, 8
8	20, 21,22	23, 24, 25	24, 25, 26
10	31, 32,33	34, 35, 36	35, 37, 38

12	49, 50, 51	52, 53, 54	54, 55, 56
14	62, 63, 64	64, 65, 66	66, 67, 68
16	74, 75, 76	75, 76, 77	78, 79, 80

Tabela 2: Valores das separações dos pilares em função da altura, temperatura λ para a transição do regime Cassie para o regime Wenzel.

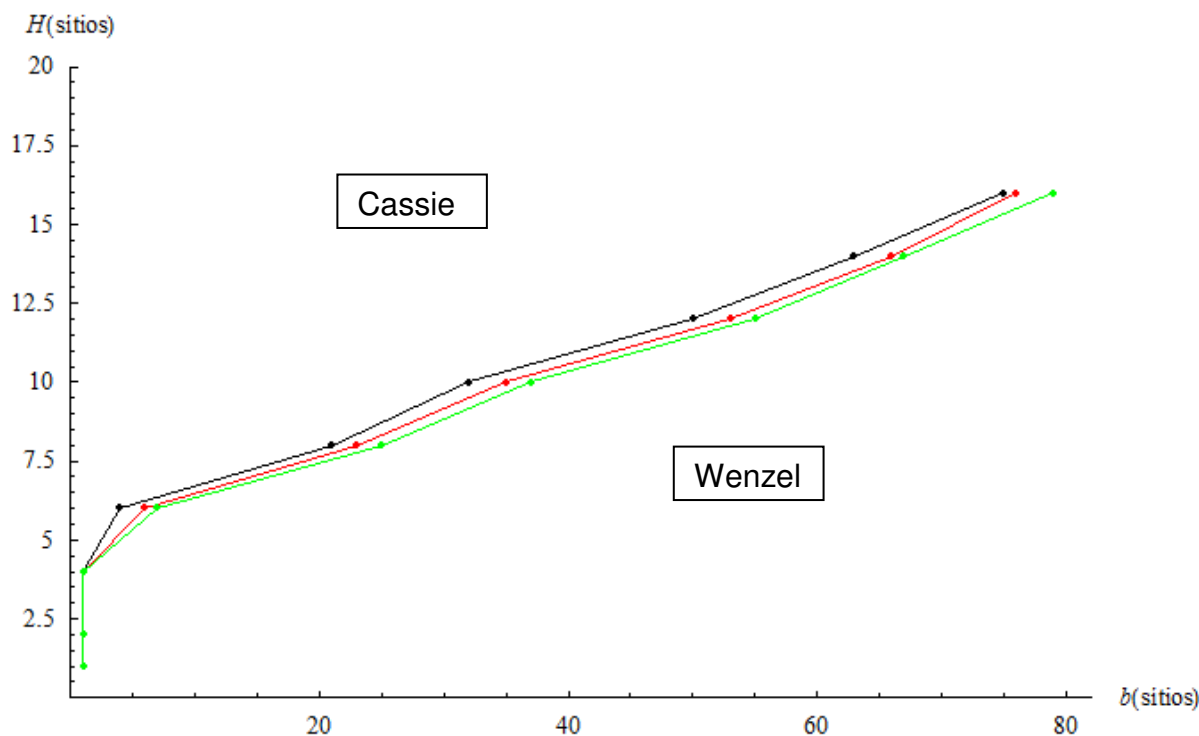


Gráfico 2: Diagrama de fase da transição do estado Cassie para o Estado Wenzel em função dos parâmetros topológicos: altura dos pilares (H) e largura das cavidades (b). Linha preta: $T=180, \lambda=1$; linha vermelha: $T=150, \lambda=1$; linha verde: $T=150, \lambda=4$.

Considerando primeiramente os resultados obtidos com relação aos parâmetros topológicos das simulações, podemos verificar que as simulações apresentam uma transição entre os estados Cassie e Wenzel, que é dependente dos parâmetros topológicos. Não encontramos resultados experimentais comparáveis com os da nossa simulação. No entanto esse resultado concorda qualitativamente com os resultados obtidos teoricamente por Koish (2009) onde foram utilizadas superfícies nanométricas. Todos os conjuntos de parâmetros mostram ter uma largura de cavidade e altura críticas para as quais acontece a transição. Para as alturas pequenas, $H=1,2,4$, a barreira de energia é muito pequena e a gota assume rapidamente o estado Wenzel, mesmo para a mínima separação entre os pilares $a=1$. Mas a partir de $H=6$ a barreira de energia que separa os dois estados fica maior.

Quando aumentamos a temperatura a transição é facilitada, pois aumentamos a energia térmica do sistema e ele vence mais facilmente a barreira de energia que separa os dois estados. Com o aumento de λ a gota fica mais rígida e fica mais difícil vencer a barreira de energia.

5.1.3 Medida do ângulo de contato experimental e teórico, nos regimes Cassie e Wenzel

Com o objetivo de comparar as medidas dos ângulos de contato feitas nas simulações e as medidas teóricas da gota nos regimes Cassie e Wenzel, nós simulamos vinte quatro gotas, doze no estado Cassie, seis no estado Wenzel e seis em um estado intermediário entre os estados Cassie e Wenzel. Testamos o efeito dos parâmetros topológicos e do parâmetro do Hamiltoniano λ nas simulações. As gotas estão sobre superfícies com padrão de pilares silanizadas com ângulo de contato de $\theta = 108^\circ$ sendo os valores de energia $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$, o raio das gotas $R=140$ sítios e testamos $\lambda=1$ e $\lambda=4$. Simulamos dois valores de altura $H=8$ e $H=12$ e para cada um deles diferentes valores de separação dos pilares b foram considerados, detalhes sobre os parâmetros usados estão no anexo A.

Cada simulação leva 1500000 MCS para estabilizar, totalizando aproximadamente 720h de tempo computacional. Para cada gota, dependendo do regime que ela se encontra, são feitos os cálculos teóricos dos seus valores de ângulo de contato. Os valores de ângulo médio (medido) para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e ângulo teórico para $H=8$ e $H=12$ estão listados nas tabelas 3 e 4. Construímos os gráficos 3 e 4, dos ângulos em função da largura da cavidade, a partir dos valores contidos nas tabelas 3 e 4, respectivamente. Os valores foram divididos em três regiões de acordo com o tipo de medida. Nos gráficos os diferentes valores de ângulo de contato são diferenciados pelas cores. Os pontos vermelhos representam os valores medidos para $\lambda=1$, os pretos para $\lambda=4$, os verdes os valores previstos pela teoria de Cassie e os azuis os valores previstos pela teoria de Wenzel que não concorda com os resultados experimentais.

b (H=8)	Ângulo médio de Contato Medido (°)($\lambda=1$)	Ângulo médio de Contato Medido (°)($\lambda=4$)	Ângulo de Contato Teórico(°)	Regime
4	$139,28 \pm 3,1284$	$137,21 \pm 1,1276$	139,9	Cassie
12	$150,91 \pm 2,7722$	$149,9 \pm 0,4056$	152,82	Cassie
18	$154,21 \pm 1,0567$	$151,26 \pm 0,4089$	158,59	Cassie
20	$153,21 \pm 0,8653$	$153,24 \pm 0,5628$	149,54	Cassie
21	$151,72 \pm 1,0024$	$152,58 \pm 0,7440$	146,69	Cassie
22	$155,79 \pm 1,1328$	$158,39 \pm 1,1335$	159,49	Cassie
23	$150,52 \pm 0,5252$	$156,53 \pm 1,8392$	159,88	Cassie
24	$158,47 \pm 0,700$	$158,96 \pm 1,1517$	160,25	Cassie
25	$152,94 \pm 1,7353$	$151,74 \pm 0,5402$	109,64	Wenzel
26	$150,96 \pm 1,7592$	$155,60 \pm 1,1939$	109,52	Wenzel
30	$151,44 \pm 1,7062$	$151,66 \pm 0,7969$	109,16	Wenzel
36	$151,28 \pm 0,9208$	$148,45 \pm 0,9892$	108,83	Wenzel

Tabela 3: Valores dos ângulo de contato medidos para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e teóricos nos regimes Cassie e Wenzel para H=8. O regime em que a gota se encontra está indicado na tabela.

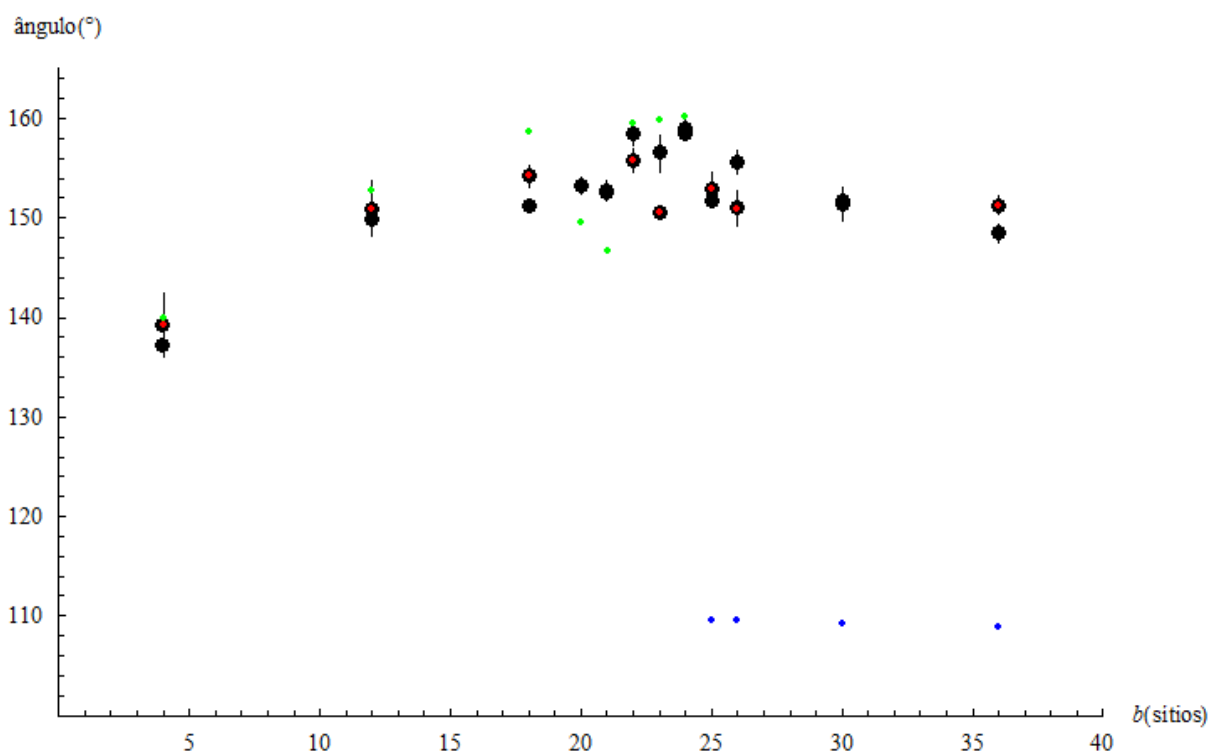


Gráfico 3: Comparação entre os valores medidos nas simulações para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e os valores teóricos nos diferentes regimes Cassie e Wenzel em função da separação entre os pilares b, para H=8. Em vermelho os valores de $\lambda=1$, preto os valores de $\lambda=4$, verde os valores teóricos segundo o formalismo de Cassie e em Azul os valores teóricos segundo o formalismo de Wenzel.

b, (H=12)	Ângulo de contato médio medido(°)($\lambda=1$)	Ângulo médio de Contato Medido (°)($\lambda=4$)	Ângulo de contato teórico(°)	Regime
4	135,69 \pm 2,3441	139,96 \pm 1,1981	139,46	Cassie
21	152,01 \pm 1,4001	151,30 \pm 0,9810	156,91	Cassie
32	155,95 \pm 1,5137	153,91 \pm 0,2813	160,05	Cassie
38	154,77 \pm 1,4369	153,74 \pm 0,3679	162,81	Cassie
41	156,37 \pm 2,1182	156,03 \pm 0,9234	158,43	Cassie
46	153,85 \pm 1,2757	157,38 \pm 0,7899	162,02	Cassie
50	156,17 \pm 1,1218	157,03 \pm 0,8027	160,80	Cassie
52	153,66 \pm 1,4985	156,85 \pm 0,2582	162,51	Cassie
53	155,77 \pm 1,1485	155,97 \pm 1,1712	162,86	Cassie
54	157,13 \pm 1,3535	154,86 \pm 0,3302	163,02	Cassie
55	154,86 \pm 0,3712	157,58 \pm 1,2349	109,58	Wenzel
60	154,50 \pm 1,6363	149,54 \pm 0,4669	108,46	Wenzel

Tabela 4: Valores dos ângulos de contato medidos para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e teóricos nos regimes Cassie e Wenzel para H=8. O regime em que a gota se encontra está indicado na tabela.

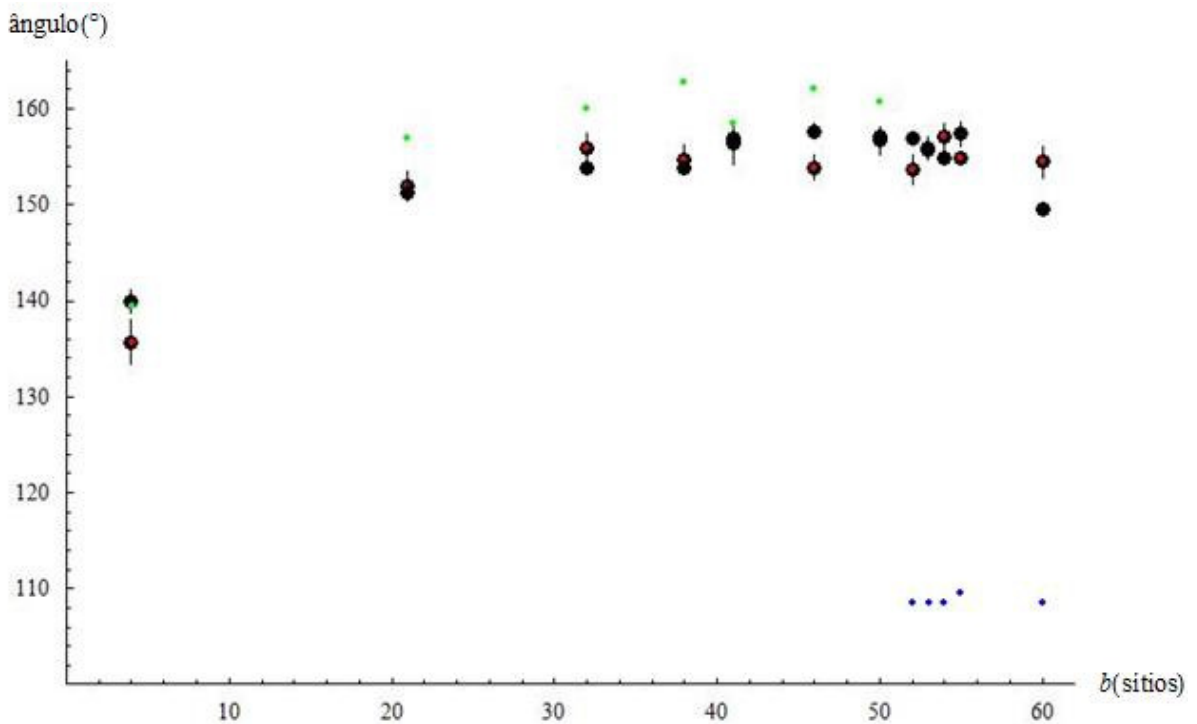


Gráfico 4: Comparação entre os valores medidos nas simulações para $\lambda=1$ e $\lambda=4$ e os valores teóricos nos diferentes regimes Cassie e Wenzel em função da separação entre os pilares b, para H=12. Em vermelho os valores de $\lambda=1$, preto os valores de $\lambda=4$, verde os valores teóricos segundo o formalismo de Cassie e em Azul os valores teóricos segundo o formalismo de Wenzel.

A partir da análise dos resultados obtidos verificamos que as gotas que estão no estado Cassie mostram uma pequena discordância com o ângulo teórico. Os resultados apresentam um erro sistemático de subestimação do seu valor nas medidas das simulações, pois em 80% das medidas feitas o valor medido é menor do que o valor teórico.

Os maiores valores de ângulos de contato são observados para as gotas em um estado intermediário da transição entre os estados Cassie e Wenzel o que confirma a previsão teórica de Patankar (2003). Os valores para $\lambda=1$ são $\theta = 158,47 \pm 0,700$ em $H=8$, $b=24$ e $\theta = 157,13 \pm 1,3535$ em $H=12$, $b=54$, para $\lambda=4$ são $\theta = 158,96 \pm 1,1517$ em $H=8$, $b=24$ e $\theta = 157,58 \pm 1,2349$ em $H=12$, $b=55$. para $H=12$. Nessas simulações acreditamos ter encontrado evidências de superhidrofobicidade, pois os resultados estão de acordo com as previsões teóricas, ou seja, 92% dos valores dos ângulos são $\theta > 150^\circ$.

5.1.4 Dependência do ângulo de contato com a rugosidade

Com o objetivo de demonstrar que em nossas simulações os altos valores de ângulos de contato não estão relacionados com sua rugosidade, e sim com a fração de sólido em contato com a gota, f_s , foram feitas cinco simulações com padrões estruturais diferentes para cada valor de λ , 1 e 4. Fizemos uma simulação da gota sobre a superfície lisa e outras quatro sobre superfícies com padrão de pilares para cada valor de λ . Comparamos os nossos resultados com os obtidos experimentalmente por Yoshimitsu (2002). Nós ajustamos nossos parâmetros para que tenham as mesmas proporções, entre a, b, H e R que as de Yoshimitsu (2002), assim usamos $H=2,7,22,56$ e mantemos os valores de $a=10$ sítios e $b=20$ sítios constantes, sendo raio da gota $R=120$ sítios. Eles usaram uma superfície que o valor do ângulo de contato de referência é $\theta = 114^\circ$, e uma possível combinação de energias para esse ângulo é $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 90 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 126 \text{ Energia}/\text{Área}$. Cada simulação leva em média 1000000 MCS (20h) totalizando 400h de tempo computacional. Os detalhes parâmetros usados estão presentes no anexo A.

Para as diferentes combinações de parâmetros nós medimos os valores dos ângulos de contato, comparamos com os valores experimentais e verificamos se conseguimos obter com nossas simulações o resultado esperado. Uma comparação

direta pode ser feita através da figura 20, onde estão as imagens obtidas experimentalmente por Yoshimitsu (2002) e as imagens obtidas com as nossas simulações. Na tabela 5 estão os valores de ângulo de contato obtidos por nós e por Yoshimitsu (2002), eles estão escritos em função da rugosidade da superfície. A partir desses valores e dos valores previstos teoricamente por Cassie e Wenzel nós construímos os gráficos 5 para $\lambda=1$.

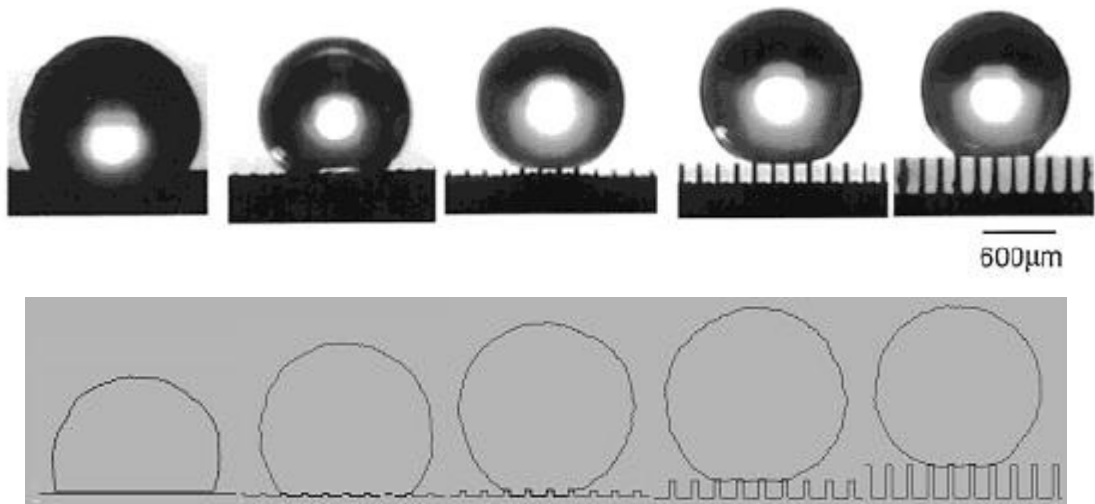


Figura 20: Acima: Yoshimitsu (2002, p.5820); Abaixo: Imagens das nossas simulações com parâmetros equivalentes aos usados no trabalho de Yoshimitsu et. al.

Rugosidade	1.0	1.1	1.2	2.0	3.1
Ângulo Yoshimitsu (°)	114	138	155	151	153
Ângulo Medido (°)	113 $\pm 1,81$	131,08 $\pm 0,61$	145.72 ± 0.49	149,77 $\pm 0,24$	149,74 $\pm 0,37$
Ângulo Teórico (°)	114	116,28	122,22	139,7	139,7

Tabela 5: Valores dos ângulos de contato em função da rugosidade, valores medidos de nossas simulações em comparação com os obtidos experimentalmente por Yoshimitsu (2003)

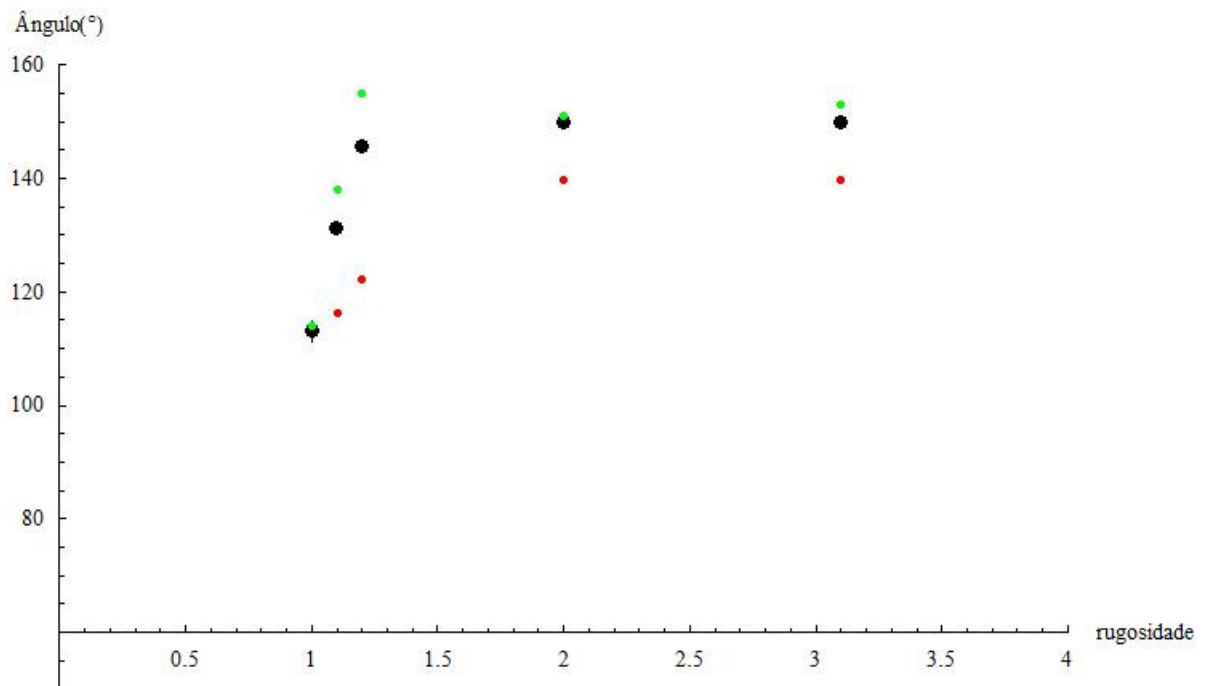


Gráfico 5: Valores de ângulo em função da rugosidade. Em preto nossos valores para $\lambda=1$, em vermelho os valores teóricos segundo as previsões de Cassie e Wenzel e em verde os valores obtidos experimentalmente por Yoshimitsu (2002).

A partir da análise dos resultados podemos verificar que em nossas simulações os altos valores de ângulo de contato não estão associados a altos valores de rugosidade, pois para os parâmetros $a=10$, $b=20$, $H=22$ e $a=10$, $b=20$, $H=56$ existe uma grande diferença entre os valores de rugosidade, $r = 2.0$ e $r = 3.1$, mas os valores de ângulo de contato estão muito próximos, $\theta = 149,77 \pm 0,24$ e $\theta = 149,74 \pm 0,37$. Considerando a fração de sólido em contato com a gota, para o conjunto $a=10$, $b=20$, $H=22$, $f_s = 0.4$ e para $a=10$, $b=20$, $H=56$, $f_s = 0.4$ também. O que indica que a dependência do ângulo de contato está relacionado com a fração de sólido e não com a rugosidade. Esse resultado concorda com o que se obteve experimentalmente por Bico (1999, p.225) “Nós mostramos que o parâmetro mais importante que determina o ângulo de contato sobre uma superfície hidrofóbica rugosa é a fração de sólido f_s em contato com o líquido, e não a rugosidade da superfície”. Quando comparamos os nossos resultados aos obtidos por Yoshimitsu (2002) para as mesmas proporções entre os parâmetros topológicos verificamos que nossos resultados estão de acordo com os experimentais.

5.1.5 Medidas de histerese dos ângulos de contato

Com o objetivo de verificar se a histerese de nossas simulações condiz com as histereses medidas experimentalmente para esse tipo de sistema, fizemos duas simulações para cada valor de λ , 1 e 4. As gotas foram colocadas sobre superfícies que seguem o padrão de pilares e estão no estado Cassie. Escolhemos o sistema de acordo com os resultados experimentais de Patankar (2004), que usa uma superfície com ângulo de referencia de $\theta = 108^\circ$, e as energias são $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$. Usamos gotas com raio de 140 sítios e com $H=8$, $a=2$ e $b=12$. As medidas dos ângulos de histerese são feitas usando o método de aumentar e diminuir a área da gota. Medimos os valores dos ângulos de avanço θ_A e de recuo θ_R para 19 valores de área, 10 de aumento e 9 de diminuição. Os detalhes dos parâmetros usados nessas simulações estão no anexo A.

Variamos a área da gota proporcionalmente as variações descritas por Patankar (2004), aumentamos a área da gota em 227% aproximadamente e a cada aumento de 22,7% da área da gota nós medimos o valor do ângulo de contato. Depois do aumento de 227% da área inicial começamos a diminuir a área da gota, também a uma taxa de 22,7% medimos o valor do ângulo de contato. Os valores obtidos para essas simulações estão na tabela 6, a partir dos valores de ângulo de contato calculamos os valores dos ângulos de histerese. Construimos o gráfico 6, com $\lambda=4$, para os valores dos ângulos de avanço e de recuo, para comparar com o resultado obtido por Patankar (2004), gráfico 7.

Área(sítios)	$\theta_A^\circ(\lambda=1)$	$\theta_R^\circ(\lambda=1)$	$\theta_A^\circ(\lambda=4)$	$\theta_R^\circ(\lambda=4)$
61575	150,38±0,2491	147,35±0,6219	150,38±2,7722	147,64±0,6891
75572	151,62±0,5315	148,29±0,5881	148,41±0,8981	148,42±0,4685
89575	152,88±0,6243	147,29±0,5881	154,26±0,7937	149,39±0,5039
103575	153,52±0,5401	149,64±0,4529	155,86±0,6139	149,44±0,6609
117575	154,89±0,1342	149,64±0,3203	157,44±0,6379	148,44±0,6609
131575	156,50±0,2829	150,96±0,4415	158,40±0,7360	148,97±0,6380
145575	158,94±0,4715	152,89±0,5278	158,82±0,4969	151,69±0,4687
159575	159,27±0,3129	153,47±0,3956	160,96±0,8598	155,24±0,2329
173575	160,83±0,5682	156,21±0,1548	159,69±0,1498	158,86±0,8730

187575	159,49±0,3033	----	160,45±0,6543	----
--------	---------------	------	---------------	------

Tabela 6: medidas dos ângulos de avanço, recuo e histerese.

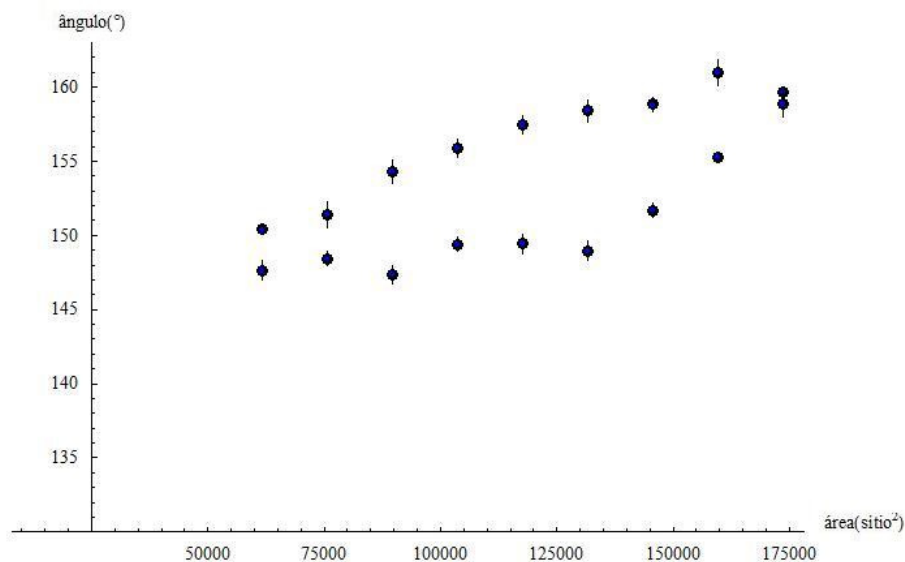


Gráfico 6: Ângulo de avanço e recuo em função da área da gota para $\lambda=4$.

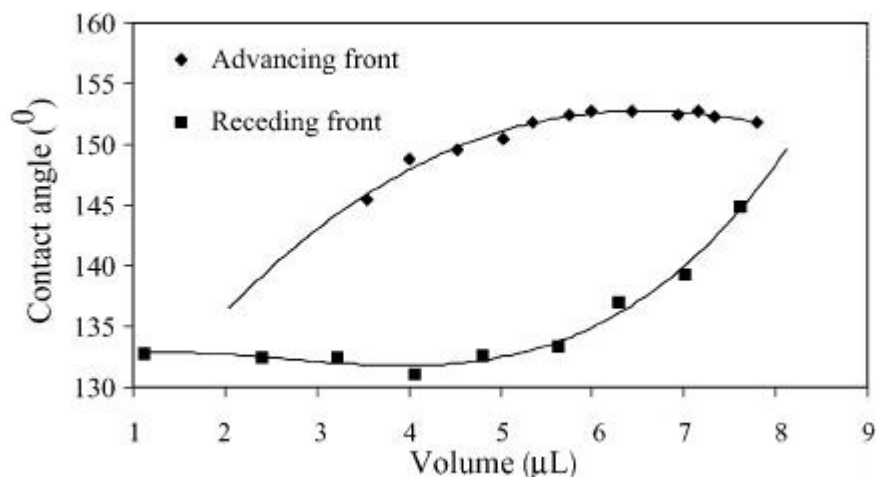


Gráfico 7: Patankar (2004): Advancing and receding contact angle measurement of a Cassie drop. The plot indicates a hysteresis loop for the apparent contact angle and the drop volume.

Os resultados obtidos são condizentes com os experimentais, maior ângulo de histerese medido é $6,05^\circ$ e superfícies superhidrofóbicas devem ter ângulos histerese menores do que 10° . Comparando nossos resultados com os de Patankar (2004) percebemos semelhança qualitativa.

5.2 Medidas Dinâmicas

5.2.1 Diferença entre as histereses nos estados Cassie e Wenzel

Com o objetivo de verificar que existe uma diferença entre os valores de histerese nos estados Cassie e Wenzel colocamos gotas em superfícies inclinadas com dois diferentes conjuntos de parâmetros, aos quais estão associados os estados Cassie e Wenzel. As gotas usadas têm raio $R=50$ sítios e estão sobre superfícies silanizadas que apresentam padrões de pilares. O ângulo de referência é $\theta = 108^\circ$ sendo os valores de energia $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$. A gota no estado Wenzel está sobre uma superfície inclinada em $4,67^\circ$ de raio $R=50$ sítios, com separação entre os pilares de $b=40$ sítios e cada pilar tem largura $a=2$ sítios. A gota no estado Cassie também está sobre uma superfície inclinada $4,67^\circ$, a separação entre os pilares de $b=16$ sítios e cada pilar tem largura $a=2$ sítios. Ambas as gotas estão representadas na figura 21. Para cada estado fizemos três diferentes simulações, alterando o raiz dos números aleatórios, assim obtivemos os valores médios dos ângulos de histerese. Os resultados das medidas dos ângulos de avanço, θ_a , de recuo θ_r e de histerese θ_H estão na tabela 6.

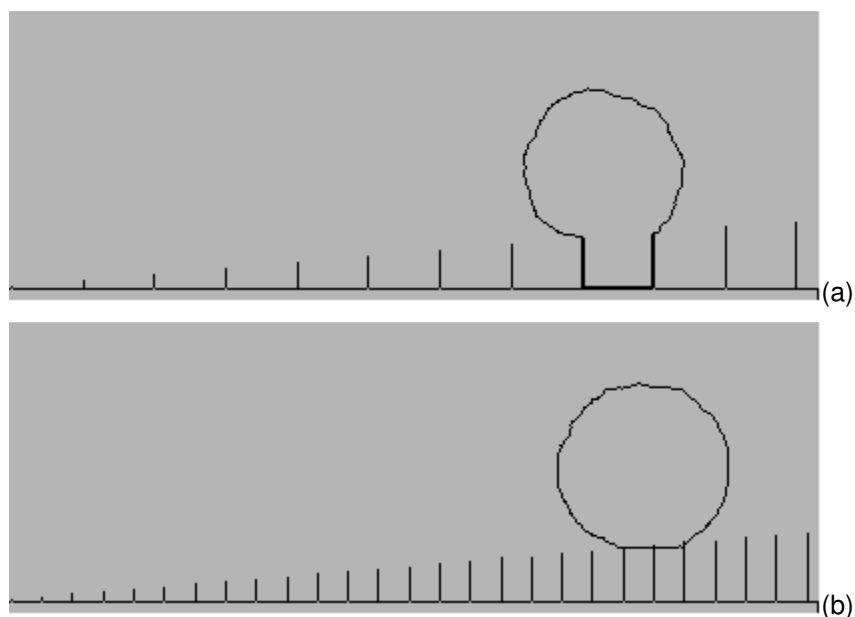


Figura 21: (a) Gota sobre superfície inclinada em $4,67^\circ$ no estado Wenzel; (b) Gota sobre superfície inclinada em $4,67^\circ$ no estado Cassie

Os ângulos de histerese foram medidos em ambas as situações, Cassie e Wenzel, para esse tipo de medida devemos medir o ângulo de avanço de recuo no instante antes da gota começar a deslizar. Os resultados obtidos estão na tabela 6.

Estado da Gota	Ângulo de avanço (θ_a) médio (°)	Ângulo de recuo (θ_r) médio (°)	Ângulo de Histerese ($\theta_a - \theta_r$) médio (°)
Wenzel	150,03 ± 3,0443	131,97 ± 1,1456	18,28
Cassie	144,18 ± 2,1552	142,77 ± 3,4985	2,43

Tabela 6: Valores dos ângulos de histerese para gotas no estado Wenzel e Cassie em uma superfície inclinada

A partir da análise dos resultados verificamos que nossas simulações mostram existir uma diferença entre os ângulos que nos regimes Wenzel e Cassie, a histerese no regime Wenzel é maior no regime Cassie, como esperado experimentalmente, segundo Patankar (2004, p.104) “Gotas no estado Cassie mostram histereses muito menores se comparadas com gotas no estado Wenzel”.

5.2.2 Ângulo crítico de deslize da gota sobre uma superfície lisa inclinada

Com o objetivo de verificar para qual inclinação a gota desliza sobre a superfície lisa (hidrofóbica), fizemos nove simulações. Colocamos as gotas sobre superfícies com diferentes valores de inclinação. A superfície usada como referência é uma superfície silanizada com $\theta = 108^\circ$ e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$. O raio da gota é R=50 sítios e os ângulos de inclinação são $4,67^\circ$, $3,61^\circ$ e $1,81^\circ$, os detalhes dos parâmetros das simulações estão no anexo A.

Cada simulação leva 500000 (10h) MCS para estabilizar resultando em um tempo computacional de 90h. Para medir a velocidade de deslize nós consideramos a posição da gota, estimada na imagem, e o tempo que a gota se encontra, informação que é gravada em disco pelo programa. Na figura 22 está representada uma gota sobre a superfície lisa inclinada Os valores das velocidades de deslize das gotas nas diferentes inclinações estão na tabela 7.

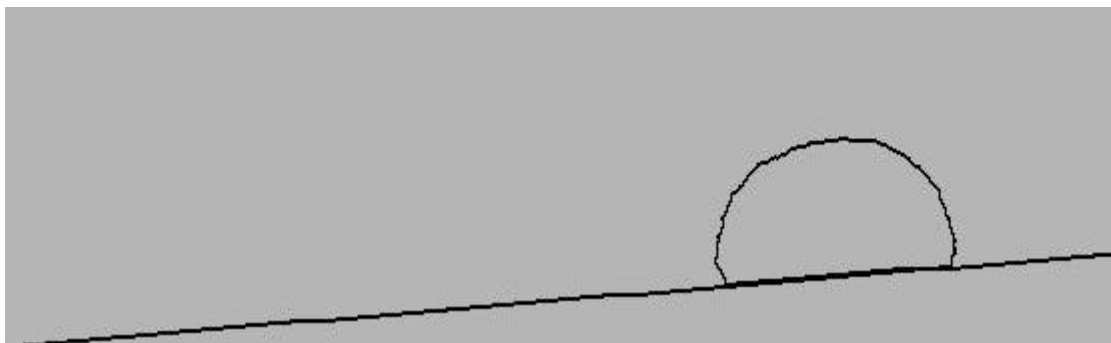


Figura 22: Gota sobre superfície hidrofóbica em 95000 MCS e a inclinação das superfícies é $4,67^\circ$

Ângulo de inclinação da superfície ($^\circ$)	Velocidade Lisa (10^{-5} sitio/MCS)
4,67	6,5
3,61	0
1,81	0

Tabela 7: Valores das velocidades de deslizamento na superfície lisa e periódica em função da inclinação da superfície

Os resultados mostram que o ângulo de inclinação crítica para a superfície lisa silanizada é de $\theta = 4,67^\circ$.

5.2.3 Relação entre o ângulo de histerese e a velocidade de deslize da gota

Com o objetivo de verificar se em nossas simulações existe uma relação entre o ângulo de histerese e a velocidade de deslizamento da gota nós fizemos vinte cinco simulações, para cada valor de λ , 1 e 4, de gotas sobre superfícies inclinadas com padrão de pilares. Escolhemos cinco combinações de parâmetros, superfície lisa e $a=2$, $b=5,10,15$ e 20 para um único valor de ângulo de inclinação $4,67^\circ$ e raio da gota $R=50$ sítios. A superfície é silanizada com $\theta = 108^\circ$ e $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99$ Energia/Área e $\gamma_{SL} = 130$ Energia/Área.

Cada simulação leva 500000 (10h) MCS para estabilizar, totalizando 500h de simulação. Para cada conjunto de parâmetros nós medimos os valores de ângulo de histerese e de velocidade e repetimos 5 vezes as simulações para diferentes raízes dos números aleatórios. Na tabela 8 estão esses valores e a partir deles nós construímos os gráficos 6 e 7.

Separação entre os pilares (sítios)	Histerese do ângulo ($^{\circ}$)($\lambda=1$)	Velocidade da Gota (10^{-5} sítio/MCS) ($\lambda=1$)	Histerese do ângulo ($^{\circ}$)($\lambda=4$)	Velocidade da Gota (10^{-5} sítio/MCS) ($\lambda=4$)
0	$14,48 \pm 1,07$	$1,98 \pm 1,01$	$10,29 \pm 0,67$	$1,17 \pm 0,82$
5	$3,89 \pm 0,46$	$5,97 \pm 6,09$	$8,36 \pm 0,70$	$3,89 \pm 2,17$
10	$3,25 \pm 0,16$	$6,76 \pm 5,15$	$3,07 \pm 0,60$	$6,53 \pm 3,05$
15	$3,46 \pm 0,60$	$1,85 \pm 0,95$	$3,24 \pm 0,48$	$2,24 \pm 1,77$
20	$6,22 \pm 1,17$	$0,15 \pm 0,09$	$4,95 \pm 0,40$	$0,3 \pm 0,25$

Tabela 8: Valores do ângulo de histerese e velocidade de deslize da gota para diferentes parâmetros topológicos

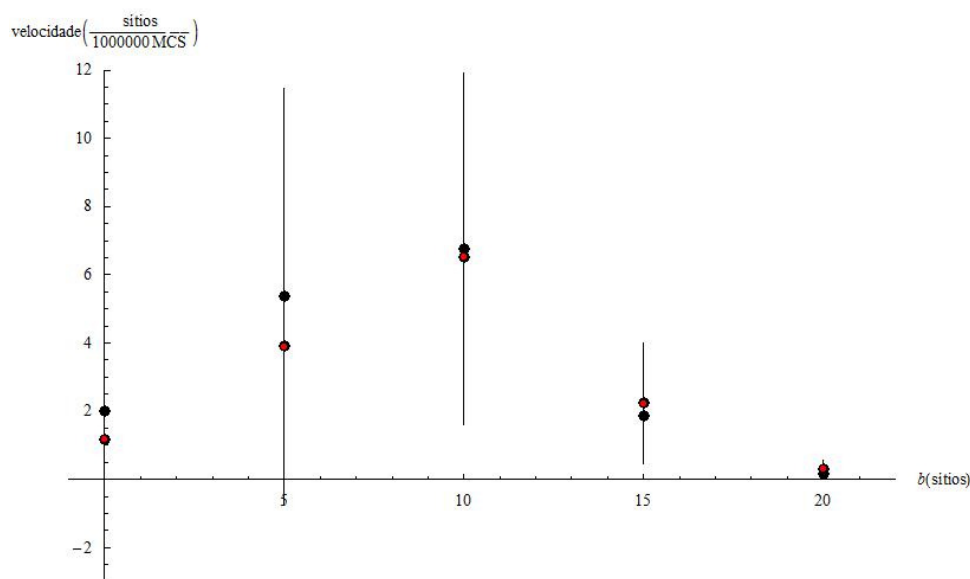


Gráfico 8: Velocidade de deslize da gota em função da separação entre os pilares b , vermelho $\lambda=1$ e preto $\lambda=4$.

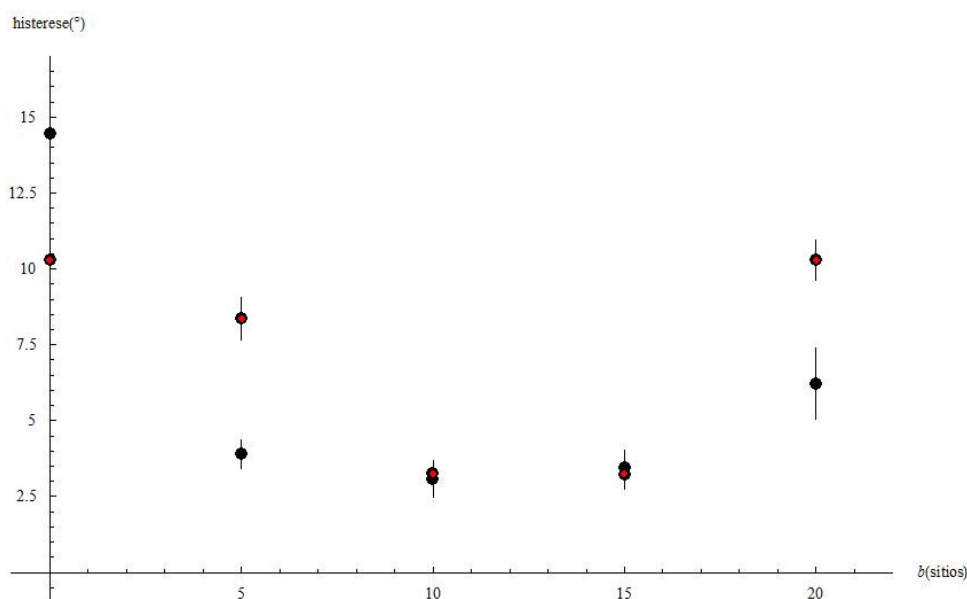


Gráfico 9: Valor da histerese do ângulo em função da separação entre os pilares b , vermelho $\lambda=1$ e preto $\lambda=4$.

Verificamos que o valor da velocidade de deslize depende do valor do ângulo de histerese, pois verificamos que para $\lambda=1$ o menor valor de histerese com $b=10$ sítios $\theta=3,25\pm 0,16^\circ$ está associado o maior valor de velocidade $V=6,76\pm 5,15 \text{MCS}/10^{-6}$ sítio. Quando a histerese aumenta a velocidade da gota diminui, como em $b=20$ sítios que temos $\theta=6,22\pm 1,17^\circ$ e $V=0,15\pm 0,09 \text{MCS}/10^{-5}$ sítio. Para $\lambda=4$ acontece o mesmo comportamento. Miwa (p.5756) "Os resultados experimentais mostram que tanto ângulo de contato como ângulo de deslizamento são influenciados pela estrutura da superfície".

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos, ao que sabemos, a primeira simulação baseada no modelo de Potts celular para estudar molhabilidade e superhidrofobicidade.

Nas medidas de valores de ângulos de contato da gota sobre a superfície lisa selecionamos um valor de temperatura baixo o suficiente para que o sistema não fique preso em estados metaestáveis. Construimos o diagrama de fases que determina a transição entre os regimes Cassie e Wenzel em função dos parâmetros topológicos, a , b e H , e determinamos a influência dos parâmetros do Hamiltoniano de Potts, T e λ na transição. Verificamos que o comportamento é compatível com a teoria de Johnson e Dettre (1964) que explica a transição em termos de uma barreira de energia que separa os dois estados. Quando aumentamos a temperatura, o aumento da energia térmica permite o sistema vencer a barreira mais facilmente e a transição ocorre para valores de b menor do que para temperaturas menores. Quando aumentamos λ , a gota fica menos compressível e a barreira de energia fica maior e a transição só ocorre para valores maiores de b do que no caso de λ menor. Comparando os valores medidos de ângulos de contato com os previstos teoricamente por Cassie e obtivemos resultados que concordam com essa teoria. Na análise da influencia de λ os melhores resultados foram obtidos para $\lambda=4$, sugerindo que devemos usar em simulações um valor de λ em torno de 3 ou 4. Os valores de ângulo obtidos no regime Wenzel têm uma diferença de até $46,04^\circ$ entre os valores medidos e os previstos teoricamente o que concorda com a teoria no assunto.

Trabalhos como os de Bico (1999) propõem que a teoria de Wenzel, que não concorda com os resultados experimentais e com os da simulação, seja mais indicada para superfícies que apresentem padrões hidrofílicos, o que pode ser a justificativa para a discrepância de seus resultados.

Encontramos ângulos de contato concordantes com superhidrofobicidade ($\theta > 150^\circ$) e verificamos de acordo com a teoria e os experimentos que eles não têm relação com a rugosidade da superfície e sim com a fração de sólido em contato com a gota. Nas medidas da histerese dos ângulos de contato obtivemos uma histerese máxima de $\theta_H = 6,05^\circ$ para uma gota com ângulo de contato de $\theta = 150,91^\circ$, esse valor de histerese é compatível para se considerar uma superfície como superhidrofóbica, ou seja, $\theta_H < 10^\circ$. Também verificamos a predição de

Patankar (2003) que os maiores ângulos de contato são obtidos na região de transição entre o regime Cassie e o Wenzel.

Com relação às medidas dinâmicas mostramos existir uma diferença entre as medidas do ângulo de histerese no regime Wenzel de $18,28^\circ$, portanto maior do que no regime Cassie de $2,43^\circ$ o que é esperado. Nossas simulações mostram um comportamento distinto da gota sobre a superfície lisa (hidrofóbica) e na de pilares (que pode ser superhidrofóbica). Quando estão sobre superfícies inclinadas as gotas apresentam maior velocidade de deslize sobre superfícies estruturadas do que sobre superfícies lisas para determinados conjuntos de parâmetros topológicos. E ainda mostram que o maior valor de velocidade de deslize corresponde ao menor valor de histerese do ângulo, resultado esse que também concorda com os resultados experimentais.

Diante dos resultados obtidos acreditamos que o modelo consegue modelar comportamentos teóricos e experimentais e acreditamos que este modelo possa ser uma poderosa ferramenta no estudo na área.

Como possíveis extensões deste trabalho pretendemos modelar o comportamento do ângulo de contato em superfícies irregulares aleatórias e fractais que também podem apresentar superhidrofobicidade.

7. REFERÊNCIAS:

Referências Bibliográficas:

ANDRIEU C.; SYKES C.; BROCHARD F. Average Spreading Parameter on Heterogeneous Surfaces. **Langmuir** v.10, p.2077-2080, 1994.

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

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

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: Physicochem. Eng. Aspects** v. 206, p.41–46, 2002.

BRENIER, R.; RAMOS, S.M.M.; MONTCHANIN, M. Superhydrophobic surfaces via electroless displacement of nanometric Cu layers by Ag⁺. **Applied Surface Science** v.255, p. 7439–7445, 2009.

CASSIE A. B. D.; BAXTER S. Wettability of porous surfaces. In: **Trans. Faraday Soc.** v.40, p.546-551, 1944

DE GENNES, P. G. Wetting: statics and dynamics. In: **Reviews of Modern Physics** v.57, p.827-863, 1985.

FANG, L. et al. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. In: **Adv. Mater.** v.14, p.1857-1860, 2002.

GLAZIER, J. A.; BALTER A.; POPLAWSKI J. Magnetization to Morphogenesis: A Brief History of the Glazier–Graner–Hogeweg Model, In: **Mathematics and biosciences in Interaction**, v.1, p.79–106, 2007

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

HE, B.; LEE, J.; PATANKAR, N. A. Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v.248, p.101–104, 2004

HE, B.; PATANKAR, N. A.; LEE, J. Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. In: **Langmuir** v.19, p.4999-5003, 2003

ISENBERG, C. **The Science of Soap Films and Soap Bubbles**. Tieto, 1978

JOHNSON, R.; DETTRE, R. H. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. In: **The Journal of Physical Chemistry** v.68, p.1744-1750, 1964.

KOISH, T. et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. **PNAS** v.106, p.8435–8440, 2009.

KWON, Y. et al. Design of Surface Hierarchy for Extreme Hydrophobicity. **Langmuir** v. 25, p.6129–6136, 2009.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. In: **Nature Materials** v.2, p.457-460, 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.

MARMUR, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? **Langmuir** v.19, p.8343-8348, 2003.

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.

MOMBACH, J. C. M. **Um estudo da formação de padrões celulares biológicos**. 1996. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. In: **Langmuir** v.16, p.7044-7047 ,2000.

ONDA, T. et al. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. **Langmuir** v.12, p. 2125-2127, 1996

ONDA, T. et al. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, **J. Phys. Chem.** v.100, p.19512-19517, 1996.

ÖNER, D.; MCCARTHY, Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. In: **Langmuir** v.16,p.7777-7782 ,2000.

OSS, C. J. van. Hydrophobicity of biosurfaces: origin, quantitative determination and interaction energies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v.5, p.91-110, 1995.

PATANKAR N. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces. In: **Langmuir** v.19, p.1249-1253, 2003

QUÉRÉ, D. Fakir droplets. **Nature Materials**, v.1, p.14-15, 2002.

RAMOS, S. M. M. et al. Superoleophobic Behavior Induced by Nanofeatures on Oleophilic Surfaces. In: **Langmuir** v. 26, p.5141–5146, 2010.

YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. In: **Philos. Trans. R. Soc.** v.95, p.65-87, 1805.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. In: **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY** v.28, p.988-994, 1936.

WU, F. Y. The Potts Model. In: **Reviews of Modern Physics**, v.54, p.235-268, 1982.

YOSHIMITSU, Z. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. **Langmuir** v.18, p.5818-5822, 2002.

YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. In: **Philos. Trans. R. Soc.** v.95, p.65-87, 1805.

YOUNG, C.; TARTAGLINO, A.; PERSSON, B. N. J. Influence of surfaces roughness on superhydrophobicity. **Physical Review Letters** v.97, p.116103-1-116103-4, 2006.

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

Referências Digitais:

UNESP- LABORATÓRIO DE PLASMAS TECNOLÓGICOS. **Ângulo de contato e energia de superfície**. Disponível em:

<http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>-
acessado em 03/04/2010

ADESÃO: <http://www.ramehart.com/goniometers/glossary.htm#Adhesion>- acessado
em 03/04/2010

LOTUS EFFECT: <http://www.lotus-effect.com/>-acessado em 03/03/2010

MOLHABILIDADE: <http://web.mit.edu/nnf/education/wettability/wetting.html>-acessado
em 01/04/2010

FIGURA 3:

[//www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm](http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm)- acessado em 05/03/2010

FIGURA 5 E 6: http://www.nature.com/nmat/journal/v1/n1/fig_tab/nmat715_F1.html acessado em 2/2/210.

FIGURA 7: Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobe>- acessado em 09/05/2010

FIGURA 8: <http://www.lotus-effect.com/>-acessado em 03/03/2010

FIGURA 9: <http://web.mit.edu/nmf/education/wettability/wetting.html>- acessado em 15/12/2009

ANEXOS

ANEXO A – PARÂMETROS USADOS NAS SIMULAÇÕES

Medidas Estáticas

(1) Medida do ângulo de contato da gota sobre a superfície lisa.

Parâmetros usados:

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	H sítios	Valores de Energia	Temperatura	λ
140	----	----	----	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/$ Área e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/$ Área	150	1

(2) Transição do regime Cassie para o Regime Wenzel.

Parâmetros usados:

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	H sítios	Valores de Energia	Temperatura	λ
140	2	1,2,3,4, 5,6	1	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ $99 \text{ Energia}/$ Área e $\gamma_{SL} =$ $130 \text{ Energia}/$ Área	150 e 180	1 e 4
140	2	1,2,3,4, 5,6	2	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ $99 \text{ Energia}/$ Área e $\gamma_{SL} =$ $130 \text{ Energia}/$ Área	150 e 180	1 e 4
140	2	1,2,3,4, 5,6	4	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ $99 \text{ Energia}/$ Área e $\gamma_{SL} = 130$	150 e 180	1 e 4

140	2	1,2,3,4, 5,6,7,8, 9,10	6	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 <i>Energia/</i> <i>Área</i> e $\gamma_{SL} =$ 130 <i>Energia/</i> <i>Área</i>	150 e 180	1 e 4
140	2	4,12,18,20,21, 22,23,24,25, 26,27,30,36	8	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 <i>Energia/</i> <i>Área</i> e $\gamma_{SL} =$ 130 <i>Energia/</i> <i>Área</i>	150 e 180	1 e 4
140	2	4,12,18,26,30,32, 33,34,35,36, 38,40,44	10	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 <i>Energia/</i> <i>Área</i> e $\gamma_{SL} =$ 130 <i>Energia/</i> <i>Área</i>	150 e 180	1 e 4
140	2	4,12,25,32,34, 39,46,50,52, 53,54,55,60	12	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 <i>Energia/</i> <i>Área</i> e $\gamma_{SL} =$ 130 <i>Energia/</i> <i>Área</i>	150 e 180	1 e 4
140	2	4,20,30,40,50, 60,65,66,67, 68,70,72,80	14	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 <i>Energia/</i> <i>Área</i> e $\gamma_{SL} =$ 130 <i>Energia/</i> <i>Área</i>	150 e 180	1 e 4
140	2	4,20,36,70,75, 76,77,78,79,	16	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 <i>Energia/</i>	150 e 180	1 e

		80,84,86,90 Energia/Área		Área e $\gamma_{SL} =$ 130 Energia/ Área		4
140	2	1,2,3,4, 5,6	1	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 Energia/ Área e $\gamma_{SL} =$ 130 Energia/ Área	150 e 180	1 e 4

(3) Medida do ângulo de contato experimental e teórico, nos regimes Cassie e Wenzel.

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	H sítios	Valores de Energia	Temperatura	λ
140	2	4,12,18,20, 21,22,23,24, 25,26,30,36	8	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 Energia/Área e $\gamma_{SL} = 130$ Energia/ Área	150	1 e 4
140	2	4,21,32,38, 41,46,50,52, 53,54,55,60	12	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} =$ 99 Energia/Área e $\gamma_{SL} = 130$ Energia/ Área	150	1 e 4

(4) Dependência do ângulo de contato com a rugosidade

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	H sítios	Valores de Energia	Temperatura	λ
120	10	20	2,7,22, 56	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 90$ Energia/ Área Energia/Área e $\gamma_{SL} = 126$ Energia/Área	150	1

(5) Medidas dos ângulos de histerese

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	H sítios	Valores de Energia	Temperatura	λ
140	2	12	8	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$	150	1

Medidas Dinâmicas

(1) Diferença entre as histereses nos estados Cassie e Wenzel

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	Inclinação superfície (°)	Valores de Energia	Temperatura	λ
50	2	16	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$	150	1
50	2	40	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$	150	1

(2) Velocidade de deslize da gota sobre superfície inclinada

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	Inclinação superfície (°)	Valores de Energia	Temperatura	λ
50	2	8	9,36	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia}/\text{Área}$	150	1
50	2	8	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia}/\text{Área}$ e	150	1

				$\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$		
50	2	8	3,61	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$	150	1
50	2	8	1,81	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$	150	1

(3) Relação entre o ângulo de histerese e a velocidade de deslizamento da gota

R(sítios)	a (sítios)	b (sítios)	Inclinação superfície (°)	Valores de Energia	Temperatura	λ
50	2	16	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$	150	1
50	2	17	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$	150	1
50	2	18	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$	150	1
50	2	19	4,67	$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} = 99 \text{ Energia/Área}$ e $\gamma_{SL} = 130 \text{ Energia/Área}$	150	1

				<i>Área</i>		
--	--	--	--	-------------	--	--


```

        enddo
    enddo

c gera buracos
    do k=0, lim-1, 62
        if(k.ge.600) goto 100
        do i=k, k+60
            do j=10, 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  aal(1)=0
    do i=0, lim-1
        do j=0, lim-1
            if(((i-meio)**2+(j-meio+137)**2).le.140**2) then
                mt(i,j)=1
                aal(1)=aal(1)+1
            endif
        enddo
    enddo

    print*, aal(1)

    xx1(1)=meio
    y(1)=meio
    ta(1)=aal(1)

return
end

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

    subroutine escdata

        integer mt(0:600,0:600)
        integer aal(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,aal,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
write(3, 500) 1, 1
write(3, 500) 1, lim
write(3, 500) lim, 1
write(3, 500) lim, lim
write(4,*)q

close(1)
close(2)
close(3)
close(4)

return
end

```

Algoritmo de Monte Carlo e Metropolis


```

goto 45

end

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

subroutine cresc

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

common /par/ mc,ncels
common /sim/ temp,lim,xx1,y,zero,mt,aal,p,ta
common /dir/ vv1,i,j,dir
common /expl/ pt
common /energies/ encc,encm

tim=0.
meio=lim/2.

c definicao de 1MCS
mstep=lim**2

2001 e=0
flag = 0

i = lim*ran1(idum)
j = lim*ran1(idum)

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.*ran1(idum))+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 atualiza a energia de target area
        if (vv1(dir).ne.0) e=e+4*(4*(aal(vv1(dir))-ta(vv1(dir))))+1)
        if (flag.ne.1) e=e-4*(4*(aal(mt(i,j))-ta(mt(i,j))))-1)

c          stop

        if (e.gt.0) then
          if (temp.eq.0) goto 2001

```

```

                c=ran1(idum)
                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 (ran1(idum).gt.0.5) then
c      goto 2300
c      else
c      goto 2001
c      endif
c      endif
            endif
        endif

2300 if(vv1(dir).eq.0) then
    goto 2400
    else
    aal(vv1(dir))=aal(vv1(dir))+1
    endif

c não precisa corrigir cm para o vazio
2400 if (mt(i,j).eq.0.) then
    goto 2500
    else
    aal(mt(i,j))=aal(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 aal(10),p(10),ta(10),encc,enclm
    real xx1(10),y(10),mc
    real time,mper
    character*15 param,tec,nome1,ext,agl
    real temp

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

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

    ext='3000'
    agl='a.'

```

```

c Salva arquivos
open(1,file=param)
write(1,*)time,mc,temp,lim,ncels,encc,encm,mper
do i=1, ncels
    write(1,*)aal(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

c periodo diferente para escrita da imagem!
if (amod(time,mper*1).eq.0) then
    itime=int(time)
    write(nomel, '(i8,a2,a3)' ) int(time/10.),agl,ext
    open(3, file=nomel)
    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 Função para gerar numeros aleatorios do NumericalRecipes
c Zero e Um não são produzidos por este gerador
c*****

function ran1(idum)
integer idum, ia, im, iq, ir, ntab, ndiv
real ran1, am, eps, rnmX
parameter (ia=16807,im=2147483647,am=1./im,iq=127773,ir=2836,
*ntab=32,ndiv=1+(im-1)/ntab,eps=1.2e-7,rnmX=1.-eps)
integer j,k,iv(ntab),iy
save iv, iy

```

```

data iv /ntab*0/, iy /0/
if (idum.le.0.or.iy.eq.0) then
  idum=max(-idum,1)
  do j=ntab+8,1,-1
    k=idum/iq
    idum=ia*(idum-k*iq)-ir*k
    if (idum.lt.0) idum=idum+im
    if (idum.le.ntab) iv(j)=idum
  enddo
  iy=iv(1)
endif
k=idum/iq
idum=ia*(idum-k*iq)-ir*k
if (idum.lt.0) idum=idum+im
j=1+iy/ndiv
iy=iv(j)
iv(j)=idum
ranl=min(am*iy,rnmx)
return
end

```

ANEXO C- IMAGENS DAS SIMULAÇÕES

Imagens de todas as simulações feitas para estabelecer a transição entre os regimes Cassie e Wenzel para $H=8$.

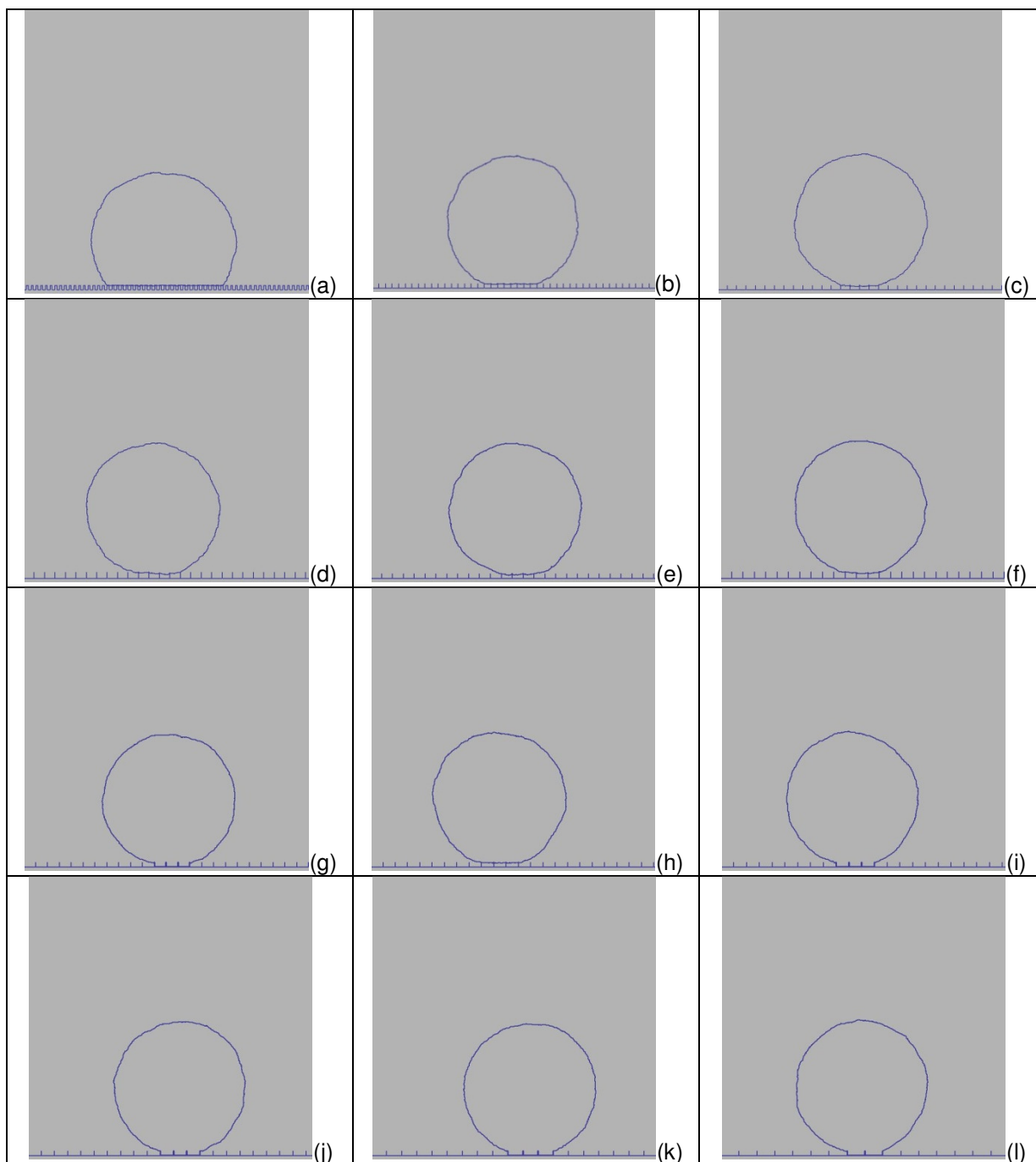


Figura 23: Gotas com altura de pilar 8 e diferentes separações entre pilares, b . Todas as gotas estão no estado de equilíbrio em 1500000 passos de Monte Carlo.

(a) $b=4$; (b) $b=12$ (c) $b=18$ (d) $b=20$ (e) $b=21$ (f) $b=22$ (g) $b=23$ (h) $b=24$ (i) $b=25$ (j) $b=26$ (k) $b=30$ (l) $b=36$