

Davi Lazzari

**Propriedades de Molhabilidade de Superfícies
com Desordem Espacial e Química**

Brasil

2018

Davi Lazzari

Propriedades de Molhabilidade de Superfícies com Desordem Espacial e Química

Trabalho de Conclusão de Curso como um dos pré-requisitos para a obtenção de grau de Bacharel em Física, apresentado ao curso de bacharelado em física-pesquisa-básica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Física Bacharelado com ênfase em Pesquisa Básica

Orientador: Professora Carolina Brito

Brasil

2018

Davi Lazzari

Propriedades de Molhabilidade de Superfícies com Desordem Espacial e Química/ Davi Lazzari. – Brasil, 2018-

54 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Professora Carolina Brito

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Física Bacharelado com ênfase em Pesquisa Básica, 2018.

1. Molhabilidade. 2. Hidrofobicidade. 3. Desordem. 4. Metaestabilidade.

I. Brito, Carolina, orient. II. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. III. Instituto de Física. IV. Graduação

CDU 02:141:005.7

Resumo

Quando uma gota é colocada em uma superfície, ela pode apresentar vários estados de molhabilidade. Neste trabalho trataremos de dois regimes extremos de molhabilidade, um chamado Cassie-Baxter (CB), onde existe ar preso embaixo da gota e o outro caracterizado por uma molhabilidade homogênea da superfície, chamado estado Wenzel (W). É sabido que a rugosidade da superfície é capaz de modificar as propriedades de molhabilidade da gota. Para entender como a rugosidade modifica tais propriedades, há muitos estudos teóricos que tratam o caso onde a rugosidade é distribuída espacialmente de maneira ordenada. Grande parte destes estudos utiliza um modelo de soma das energias livres necessárias para formar as superfícies de contato do líquido com o ar e com a superfície rugosa. Sabe-se, no entanto, que as superfícies reais apresentam desordem espacial e química. Neste projeto nós propomos um método numérico para estudar o modelo de superfícies rugosas de pilares com não-uniformidades espaciais e químicas. Introduce-se desordem na altura dos pilares, na distância dos pilares e no tipo químico da superfície e soma-se para todos os pixels a energia de contato Líquido-Gás, Líquido-Sólido e Sólido-Gás para os dois estados de molhabilidade (W e CB). A partir de um processo de minimização da energia livre, obtém-se um acordo muito bom entre os modelos numérico e teóricos desenvolvidos. Obtêm-se também comportamentos inesperados gerados pela desordem, como a coexistência dos dois estados extremos de molhabilidade em diferentes pontos de uma mesma superfície, resultado conhecido experimentalmente; ou o aumento da energia do estado CB, podendo mesmo transformar superfícies de tendências hidrofóbicas em hidrofílicas. Ao final, a partir do desenvolvimento teórico efetuado, mostra-se que para escalas termodinâmicas (raio da gota $\approx 2000\mu m$) os efeitos da desordem passam a ser menos relevantes que para gotas pequenas.

Palavras-chaves: Molhabilidade, hidrofobicidade, desordem e metaestabilidade.

Abstract

When a drop is placed on a surface, it can exhibit various wettability. In this work we will deal with two extreme regimes of wettability, a Cassie-Baxter (CB), with air pockets trapped underneath the droplet and the one characterized by the homogeneous wetting of the surface, called the Wenzel (W) state. It is known that the roughness of the surface plays a crucial role to define the wetting properties of the droplet [CITE]. To understand how roughness modifies such properties, there are many theoretical studies that address the case where roughness distributed homogeneously both geometrically and chemically. It is known, however, that real surfaces exhibit spatial and chemical disorder. In this project we propose a numerical method to study the rough surface model of columns with spatial and chemical non-uniformities. The model takes into account the total energy required to form the contact surfaces of the liquid with the air and with the rough surface. Disorder is introduced at the height of the pillars, at the distance of the pillars and on the chemical type of the surface. To treat it numerically we propose to discretize the space in pixels, and for all pixels the contact energy Liquid-Gas, Liquid-Solid and Solid-Gas is considered to the two wetting states (W and CB). Using a minimization process of the free energy, a very good agreement is obtained between the numerical and theoretical models developed. Unexpected behavior generated by the disorder is also obtained, such as the coexistence of the two extremes of wettability at different points on the same surface, a result known experimentally. We also find that the energy of the CB state always increases with the presence of disorder, and may even transform surfaces of hydrophobic tendencies into hydrophilic ones. We verified the influence of the effects of the disorder for big droplets and show that these effects become less relevant when the droplet size increases.

Key-words: Wettability, hidrophobicity, disorder and metastability.

Sumário

	Introdução	9
1	TEORIA SOBRE MOLHABILIDADE E RUGOSIDADE	13
1.1	Relação de Young	13
1.2	Modelo de Wenzel	14
1.3	Modelo de Cassie & Baxter	15
2	MODELO TEÓRICO	19
2.1	Definição dos Estados de Molhabilidade	19
2.2	Caso Ordenado	20
2.3	Caso Desordenado	21
2.3.1	Tratamento da Desordem	22
2.3.2	Desordem Química ($\cos \theta_Y$)	22
2.3.3	Distribuição das Distâncias dos Pilares (a)	24
2.3.4	Distribuição da Altura dos Pilares (h)	26
2.4	Minimização da Energia para o Modelo Contínuo	28
3	MODELO NUMÉRICO	31
3.1	Construção da Superfície Discreta	31
3.2	Minimização da Energia para uma Superfície Discreta	32
4	RESULTADOS	37
4.1	Diagramas de Molhabilidade e Metaestabilidade	38
4.2	Superfícies Quimicamente Não Uniformes e com Texturas Não Regulares	41
4.3	Efeito da Desordem na Escala de Tamanho da Gota	43
	Conclusão	47
	REFERÊNCIAS	49
	APÊNDICE A – DEMOSTRAÇÃO: DESORDEM GAUSSIANA 2D GERA DISTRIBUIÇÃO GAUSSIANA DA DISTÂNCIA DOS PILARES PARA OS PRIMEIROS VIZINHOS.	53

Introdução

Ao se depositar uma gota de algum líquido sobre uma superfície, as tensões superficiais entre o líquido, o ar e o sólido que constitui a superfície determinam o estado final da gota, o qual será uma configuração de equilíbrio. Estas configurações de equilíbrio dependem de muitos fatores, como o tipo de fluido, o volume e a forma de deposição da gota; e ainda, do tipo de material, da rugosidade, da topologia e da homogeneidade química da superfície. A *Figura 1* (retirada de (TSAI et al., 2010), adaptada por (SILVESTRINI, 2017)) apresenta as possíveis configurações finais que uma gota pode apresentar. Destas configurações, os extremos apresentam especial interesse para aplicações em engenharia e são denominados estado *hidrofóbico* e *hidrofílico* para a água, respectivamente, o extremo à esquerda e à direita da imagem. O primeiro representa a situação em que o líquido menos se adere à superfície, em um estado de repulsão líquido-superfície, e o segundo uma situação contrária, em que é menos energético ao líquido maximizar seu contato com a superfície que com o ar. A definição padrão para os dois estados extremos é tomada a partir do ângulo de contato (θ_c) entre a gota e a superfície, onde os extremos hidrofóbico e hidrofílico possuem respectivamente ângulos grandes e pequenos.

O estudo dos diferentes estados de configuração final de um líquido pode ser visto como a caracterização da *molhabilidade* de uma superfície, a partir da relação líquido-superfície. A molhabilidade por sua vez é uma característica macroscópica regida pelos comportamentos microscópicos do sistema, como interações moleculares dentro do líquido, do líquido com a superfície, aprisionamento de ar nas rugosidades da superfície, e algumas outras. Para os fins práticos, o que se busca caracterizar é sempre a molhabilidade da superfície, a fim de caracterizar algum processo de absorção ou repulsão extrema de água para futura implementação na engenharia.

Young foi o primeiro a estudar propriedades de molhabilidade de materiais. Ele percebeu que ao se depositar uma gota de algum tipo de líquido em uma superfície lisa de algum material a forma final que a gota assume é univocamente definida pelos tipos de

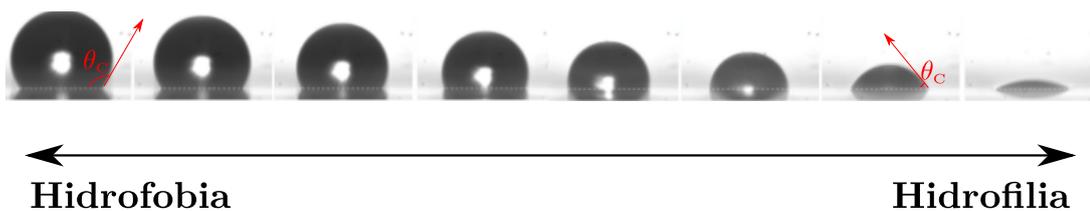


Figura 1 – Diferentes configurações finais de molhabilidade, onde tem-se o estado extremo de repelência mais à esquerda e o extremo de aderência à direita, todos definidos pelo ângulo de contato superfície-líquido (θ_c).

material dela e da superfície (YOUNG, 1805). Em 1936, Wenzel evolui o estudo para um caso mais realístico ao considerar superfícies com rugosidade, não mais planas (WENZEL, 1936). Na sequência do estudo de superfícies rugosas, Cassie e Baxter desenvolvem uma perspectiva teórica que descreve um estado de repelência superfície-água para superfícies porosas (CASSIE; BAXTER, 1944). A partir destes estudos, podem-se definir os estados de molhabilidade, e os extremos destes, para parâmetros mais bem estabelecidos.

Superfícies com algum tipo de inhomogeneidade, química ou topológica, apresentam ângulos de contato aparente (θ_c) diferentes do ângulo de contato para uma superfície plana e quimicamente homogênea (θ_Y). Isso pode ser explicado por relações de minimização da energia livre. A *Figura 2.a* mostra o efeito que uma não-uniformidade topológica pode causar no ângulo de contato, criando-se assim um intervalo de ângulos possíveis para o ângulo de contato aparente. Estes ângulos podem também ser definidos a partir de considerações dinâmicas da gota, ao se aumentar o volume de uma gota, ou diminuí-lo, obtém-se um ângulo máximo e um mínimo para o qual a gota se mantém presa em uma rugosidade antes de avançar ou recuar no substrato de deposição, estes ângulos são chamados de ângulo de avanço (θ_a) e ângulo de recuo (θ_r). A *Figura 2.b* mostra ainda uma outra forma de se encontrar os ângulos de avanço e de recuo, através de efeitos gravitacionais sob uma superfície inclinada até o ângulo imediatamente anterior ao movimento da gota. A diferença entre os ângulos de avanço e de recuo é denominada ângulo de histerese ($\theta_h = \theta_a - \theta_r$). Uma superfície super hidrofóbica é então definida por um alto ângulo de contato aparente ($\theta^* \geq 150^\circ$) e um pequeno ângulo de histerese, o que permite a manutenção do seu formato esférico e indica uma baixa aderência da gota à superfície (*Fig. 2.b*).

No estudo de superfícies super hidrofóbicas e super hidrofílicas, encontram-se muitas aplicações e ocorrências naturais destes estados extremos de molhabilidade. Um exemplo

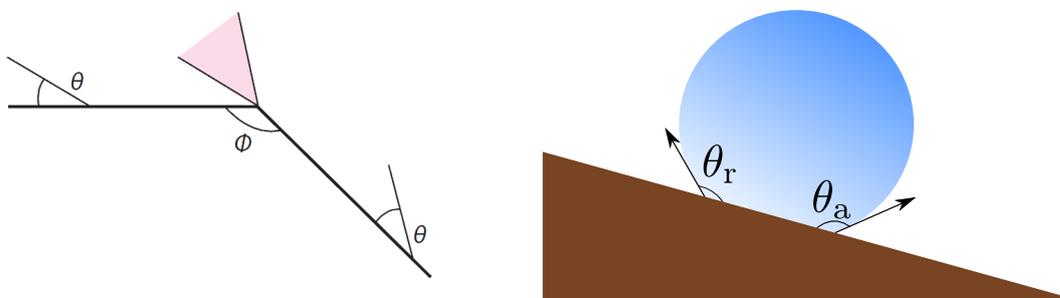


Figura 2 – À esquerda: ilustração da dependência do ângulo de contato com inhomogeneidades topológicas da superfície (retirada de (QUÉRÉ, 2008)). À direita: relação de ângulo de avanço e ângulo de recuo em relação à uma superfície inclinada, quanto mais próximo θ_a de θ_r , mais esférica é a gota, conseqüentemente, mais hidrofóbica; (retirada de (SILVESTRINI, 2017)).

de aplicação para superfícies hidrofílicas são revestimentos anti-névoa, que diminuem a tensão superficial tornando a superfície (vidro, por exemplo) hidrofílica, gerando-se assim um filme muito fino de água e não permitindo a condensação de gotas (GROSU et al., 2004). O estudo de superfícies anti-névoa ainda apresenta resultados igualmente eficientes no sentido de superfícies hidrofóbicas, apresentando mesmo características *gelofóbicas* (LEE et al., 2013; MEULER; MCKINLEY; COHEN, 2010).

As superfícies hidrofóbicas têm ainda características muito distintas, como a apresentada pela flor de Lótus, que é hidrofóbica e autolimpante, capaz de "expulsar" sujeira e impureza apenas com a incidência de água (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997); e as respectivas reproduções artificiais deste efeito (BLOSSEY, 2003). Ou ainda o comportamento da superfície externa do inseto *Microvelia*, que possui pelos hidrofóbicos que não quebram a tensão da água (BUSH; HU; PRAKASH, 2007) e uma possível aplicação marítima desse comportamento (ANBARSOOZ, 2017). Figurando como uma importante aplicação para super hidrofilicidade, aparece ainda o estudo de tintas para impressora, onde busca-se uma otimização química para absorção líquido-substrato (PARK; MOON, 2006).

Dentro do contexto de caracterização da molhabilidade de superfícies, podem-se organizar parâmetros topológicos que determinem diferentes superfícies sob uma mesma ótica, basta que estes parâmetros sejam traduzidos de forma direta a uma mesma rugosidade, relações de áreas de contato e tipos químicos de interação. A partir da ocorrência natural de super hidrofobicidade na flor de Lótus, percebe-se que o estado de extrema repelência ocorre naturalmente sobre a influência de micro texturas em diferentes escalas e com organização não uniforme. Esta não uniformidade indica que em uma mesma folha de Lótus diferentes pontos podem apresentar diferentes topologias. Na verdade, todo sistema real é afetado por não uniformidades em alguma escala. A questão relevante é: qual a importância da desordem dos parâmetros nas características de molhabilidade de uma superfície?

A não uniformidade das superfícies é amplamente discutida em estudos contemporâneos, ela aparece na geometria das superfícies (CHENG; COLE, 1990; RASCÓN; PARRY, 2000; KIM; PUGNO; RYU, 2016) e na distribuição dos parâmetros da rede, através de trabalhos teóricos (CONINCK; DUNLOP; HUILLET, 2013; HERMINGHAUS, 2012a; HERMINGHAUS, 2012b; NAYAK, 1973; SAVVA; KALLIADASIS; PAVLIOTIS, 2010) e numéricos (COLLET et al., 1997; COLLET et al., 2013; OGILVY; FOSTER, 1989). Alguns estudos experimentais também apresentam comportamentos de hidrofobicidade causados por superfícies fortemente desordenadas (BORAGNO et al., 2010; MONGEOT et al., 2010). O tipo de desordem mais utilizado para a modelagem teórica de superfícies hidrofóbicas é a desordem Gaussiana dos parâmetros, uma vez que seu tratamento analítico é bem conhecido (COLLET et al., 2013; HERMINGHAUS, 2012a; HERMINGHAUS, 2012b; OGILVY; FOSTER, 1989; SAVVA; KALLIADASIS; PAVLIOTIS, 2010; NAYAK, 1973).

A partir da análise da desordem nos parâmetros topológicos e químicos da superfície surgem comportamentos bem diversos. Um exemplo é a fase de metaestabilidade do estado Cassie-Baxter, onde a configuração de uma gota depositada em uma superfície desordenada pode mudar espontaneamente com o tempo (transição do estado heterogêneo (CB) para o homogêneo (W)), em função da forma de deposição (BORAGNO *et al.*, 2010) ou com a variação do volume em processos de evaporação, que apresenta a fase metaestável mesmo para superfícies ordenadas (TSAI *et al.*, 2010; FERNANDES; VAINSTEIN; BRITO, 2015). A fase de metaestabilidade pode ser pensada a partir de dois estados de mínimos de energia separados por uma barreira de potencial (energia livre). Modernamente, tenta-se trabalhar com parâmetros geométricos (PRAKASH; XI; PATEL, 2016) e estados de mescla W/CB (GROSS; VARNIK; RAABE, 2009) para diminuir esta barreira de energia e tentar modificar o estado de mínimo global (de W para CB), na tentativa de criar superfícies super hidrofóbicas robustas à desordem.

Assim, o seguinte trabalho tem como objetivo apresentar um novo método numérico de análises de molhabilidade para superfícies com desordens químicas e topológicas quaisquer. O método proposto consiste em discretizar a superfície em pixels e somar as contribuições de energia de interação entre a superfície, a gota e o ar. Para testar o método, realizamos uma abordagem analítica supondo desordem Gaussiana dos parâmetros químico e topológicos. A partir dos testes feitos, encontra-se um determinado conjunto de parâmetros que permite a coexistência dos estados Wenzel e Cassie-Baxter, definindo o que chamaremos de regiões de metaestabilidade no espaço de parâmetros. Os resultados baseados na coexistência dos dois estados para uma mesma superfície nos permitem ainda analisar alguns resultados da literatura, como a robustez da super hidrofobicidade frente à desordem (CONINCK; DUNLOP; HUILLET, 2013) e a possível existência de transição de estados homogêneo/heterogêneo (GROSS; VARNIK; RAABE, 2009; PRAKASH; XI; PATEL, 2016).

Este trabalho está organizado da seguinte forma. No capítulo seguinte é explicada e contextualizada a teoria sobre molhabilidade e rugosidade da forma como foi desenvolvida. Subsequentemente, o capítulo 2 apresenta o modelo teórico utilizado, analisando a desordem química e geométrica e a forma de minimização de energia para esta abordagem. Já o capítulo 3 desenvolve o modelo numérico apresentado pelo trabalho e sua respectiva minimização de energia discreta. Por fim, o capítulo 4 apresenta os resultados obtidos dos dois modelos e encerra-se com a conclusão.

1 Teoria sobre molhabilidade e rugosidade

A molhabilidade pode ser vista como um parâmetro macroscópico das interações moleculares entre um líquido e uma superfície sólida, que indica o quanto o líquido tende a manter ou não contato com essa superfície. Essa característica não depende exclusivamente da forma da interação química da interface sólido-líquido, se não também de parâmetros físicos como a rugosidade da superfície de contato.

1.1 Relação de Young

Existe a intenção de se determinar parâmetros para a identificação dos comportamentos de molhabilidade para diferentes tipos de superfícies. Como primeira abordagem, Young e Laplace (YOUNG, 1805) tomaram em análise o caso mais simples, de uma superfície totalmente plana e quimicamente homogênea, onde consideraram que o sistema no equilíbrio, após a deposição de uma gota, possuía interações energéticas dadas apenas pelas energias de interfaces interagentes entre os meios líquido (L), sólido (S) e gasoso (G). Estas energias podiam ser relacionadas através das respectivas tensões superficiais dessas interfaces, como exemplificado na *Figura 3*. Estabelece-se então a relação de Young:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{GL} \cos \theta_Y \quad (1.1)$$

onde os γ 's são as tensões superficiais (ou, energia por unidade de área) das interfaces SG, SL e GL, respectivamente, sólido-gás, sólido-líquido e gás-líquido e o ângulo $\theta_Y \in [0, \pi]$.

Pode-se ainda tomar a relação de Young na forma $\cos \theta_Y = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})/\gamma_{GL}$ onde se explicita a dependência do ângulo θ_Y , e conseqüentemente das características de molhabilidade, com os tipos químicos da superfície e do líquido depositado. Tem-se então

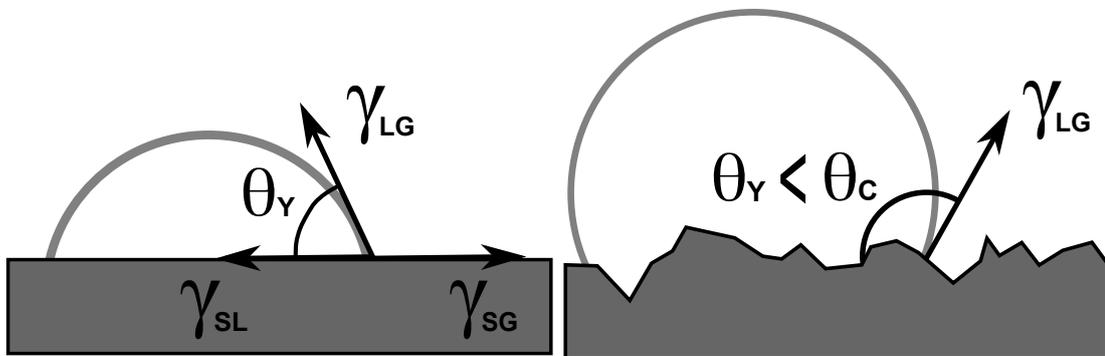


Figura 3 – Relação geométrica de Young das tensões geradas pelas interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás em relação ao ângulo de contato da gota com as superfícies (a) Planas e (b) Rugosas.

que se o numerador for um número positivo, a energia da interface sólido-gás é maior que a da sólido-líquido, dando preferência ao estado em que o líquido tenha a maior área de contato possível com o sólido e a menor com o gás, característica de um estado hidrofílico, o que implica em $\cos \theta_Y > 0 \Rightarrow \theta_Y < 90^\circ$. De forma equivalente, o estado hidrofóbico é caracterizado por $\gamma_{SG} < \gamma_{SL} \Rightarrow \cos \theta_Y < 0$ e assim $\theta_Y > 90^\circ$, onde o líquido "prefere" maior área de contato com o ar do que com a superfície sólida.

O primeiro passo rumo ao estudo de superfícies reais surge na introdução de rugosidade à superfície. Gibbs por sua vez foi o primeiro a perceber que estruturas em microescala, tais como defeitos em um sólido, são capazes de prender a gota em si, mesmo sob efeito de forças externas como a gravidade sobre uma superfície rugosa inclinada. Entende-se assim que a rugosidade tem o efeito mecânico de gerar um ângulo de contato aparente (θ_C) diferente do previsto pela relação de Young e, conseqüentemente, alterar a energia livre do sistema (*Figura 3.b*). Assim, o efeito da gota se fixar em uma deformidade da superfície se apresenta como um mínimo da energia livre do sistema.

1.2 Modelo de Wenzel

Uma abordagem mais quantitativa da rugosidade foi primeiro proposta por Robert N. Wenzel em 1936 (WENZEL, 1936), onde ele mostra que a variação da energia do sistema dada pelo avanço de uma porção de água sobre uma determinada fração de área rugosa, tem uma aproximação linear dependente de um termo de rugosidade (r), das tensões superficiais da área antes e depois de ser molhada e do ângulo de contato aparente (θ_C), *Figura 4*:

$$\Delta E = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})\Delta x + \gamma_{GL} \cos \theta_C \Delta x. \quad (1.2)$$

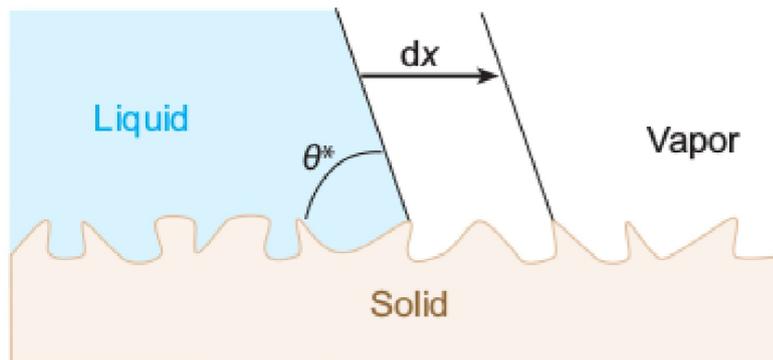


Figura 4 – Relação geométrica entre uma superfície rugosa com o respectivo ângulo aparente (chamado de θ^* no trabalho de Quéré, $\theta_C \equiv \theta^*$) e o avanço (Δx) da gota, fora do equilíbrio, na direção x . *Figura extraída de Ref.: (QUÉRE, 2008).*

O termo de rugosidade por sua vez é dado pela razão entre a área real da superfície e sua área aparente (quantidade horizontal de área), de forma que $r \geq 1$ sempre. Ao se considerar o sistema em equilíbrio, não há mais mudança de energia, assim $\Delta E = 0$ e a [Equação 1.2](#) se torna:

$$r \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{GL}} = \cos \theta_C \Rightarrow \cos \theta_C = r \cos \theta_Y. \quad (1.3)$$

Dessa forma, o termo de rugosidade conecta linearmente o ângulo aparente de uma superfície rugosa com o ângulo de Young e estabelece a relação dos fatores geométricos com os fatores químicos do sistema. No entanto, a [Equação 1.3](#) funciona apenas para o limite em que a gota é muito maior que o fator de rugosidade, uma vez que desconsidera qualquer contribuição superficial que não seja uma "parede plana" da lateral da gota, enquanto uma gota real de tamanho pequeno, possuiria contribuições não lineares para a diferença de energia [1.2](#).

E ainda, o modelo gerado por Wenzel prevê uma molhabilidade homogênea da superfície. Como $r \geq 1$ sempre, o efeito da rugosidade acaba por ser salientar os efeitos químicos da molhabilidade. Uma vez que para $0 < \theta_Y < 90^\circ \Rightarrow \cos \theta_C > \cos \theta_Y > 0$ e de forma análoga, para $90^\circ < \theta_Y < 180^\circ \Rightarrow \cos \theta_C < \cos \theta_Y < 0$.

1.3 Modelo de Cassie & Baxter

Outra situação de interesse se apresenta para o estado extremo de hidrofobicidade onde, diferente do modelo de molhabilidade homogênea de Wenzel, a gota "aprisionaria" bolhas de ar entre a fase sólida e a líquida, diminuindo as deformidades da gota geradas pela adaptação à rugosidade da superfície. Este estado é então chamado de estado Cassie-Baxter ([CASSIE; BAXTER, 1944](#)), ou estado *fakir*. Neste caso, ocorre uma diminuição da energia gerada pela área de contato entre a gota e a superfície, mas também aparecem termos

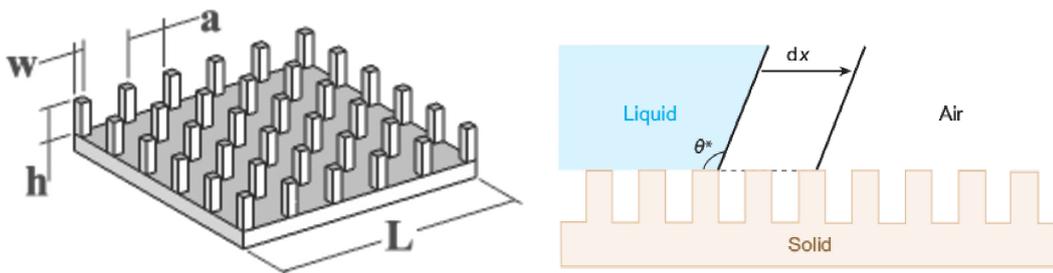


Figura 5 – Imagem à esquerda (a): Rede ordenada de pilares com base quadrada de largura "w", altura "h", distância relativa dos pilares "a" e parâmetro de repetição $d = a + w$. Imagem à direita (b): Representação 2D da variação de energia do estado Cassie-Baxter pelo movimento (Δx) da gota na direção x; *Figura extraída de (QUÉRÉ, 2008)*.

devido a criação de novas interfaces sólido-gás e gás-líquido. O novo termo de energia, relativo à interface gás-líquido, entretanto, é de difícil análise, uma vez que não existe forma analítica que descreva a curvatura da gota de um pico de rugosidade a outro.

Uma forma mais prática de se pensar a rugosidade para uma superfície pode ser a partir da consideração de pilares (*Figura 5.a*). Onde os pilares são paralelepípedos de base quadrada de tamanho "w", definidos por uma distância relativa aos primeiros vizinhos "a", uma altura "h" e um parâmetro de repetição da rugosidade $d = a + w$. A partir dessa abordagem, as relações podem ser vistas de forma analítica, onde o parâmetro de rugosidade se torna $r = (d^2 + 4wh)/d^2$. Para a distância dos pilares muito menor que o tamanho da gota, considerar a área da interface líquido-gás, abaixo da gota, plana é uma aproximação razoável, uma vez que a pressão de Laplace pode ser considerada constante nesse regime.

Um parâmetro de grande importância na definição de uma superfície é a chamada "fração sólido líquido" da superfície, que é uma forma de definir o quanto a rugosidade "toma" a superfície. De uma maneira mais direta, a partir do modelo de superfície com pilares, a fração sólido líquido (ϕ_s) é definida pela proporção de área horizontal que um pilar ocupa: $\phi_s = w^2/d^2$.

Dessa forma, para que o estado extremo de hidrofobicidade seja mais estável que o de hidroflicidade, basta que a energia de CB seja menor que a do estado Wenzel, ou:

$$(d^2 - w^2 + 4wh)(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) \geq (d^2 - w^2)\gamma_{GL}, \quad (1.4)$$

separando-se ainda de um lado os γ 's e do outro os parâmetros geométricos, pode-se utilizar a relação de Young para obter um limite inferior que o ângulo de contato deve obedecer, em função dos parâmetros geométricos, para que o estado super hidrofóbico seja o termodinamicamente mais estável. Considerando-se ainda o ângulo crítico θ_Y o do caso que estabelece a igualdade da *Equação 1.4*:

$$\cos \theta_Y = \frac{w^2 - d^2}{d^2 - w^2 + 4wh}. \quad (1.5)$$

Da definição de θ_Y , vê-se que diferentes parâmetros geram diferentes ângulos críticos. Pode-se então explorar os parâmetros a partir dos limites de θ_Y , supondo que se procure parâmetros para uma rede exclusivamente hidrofóbica: $\theta_Y = 0 \Rightarrow \cos \theta_Y = 1$ e assim $4wh = 0$ o que significa dizer que não existem pilares e os fatores geométricos não mais definem o estado hidrofóbico e hidrofílico. O interessante desse resultado é que mesmo com a consideração da rugosidade, os parâmetros químicos continuam importando para o estado final da gota (como também previsto por Wenzel) e que não se pode dizer nada a partir da análise exclusiva dos parâmetros geométricos. Já para uma altura de pilares muito grande (e, conseqüentemente, rugosidade também), vê-se que $\cos \theta_Y \rightarrow 0 \Rightarrow \theta_Y \rightarrow 90^\circ$, ou

seja, para uma rugosidade muito grande o ângulo tenderá ao ângulo de transição do estado hidrofóbico e hidrofílico, novamente dependendo dos parâmetros químicos.

Voltando-se então para uma análise de energia dinâmica, como a feita no modelo de Wenzel, obtém-se que o avanço de uma pequena parcela de água sobre uma superfície rugosa no estado super hidrofóbico (*Figura 5.b*), tem uma variação de energia da forma:

$$\Delta E = \left[\frac{w}{d}(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \frac{a}{d}\gamma_{GL} + \cos \theta_C \gamma_{GL} \right] \Delta x, \quad (1.6)$$

onde se espera um ângulo aparente (θ_C) maior que 90° pelo fato de a gota estar acima de uma mistura de sólido e ar. Pela relação de Young $\cos \theta_Y$ é proporcional à diferença $\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$, assim, quanto menor o contato entre sólido e líquido, maior será o ângulo de Young. Tomando-se então a *Equação 1.6* no equilíbrio, tal que $\Delta E = 0$:

$$\cos \theta_C = -1 + \frac{w}{d}(\cos \theta_Y + 1), \quad (1.7)$$

onde, de fato, encontra-se uma relação para o ângulo aparente em função de parâmetros geométricos e químicos. Pode-se observar ainda que quanto menor for o segundo termo, mais próximo da super hidrofobicidade está a superfície (mais próximo de 180° é θ_C). Ou seja, como $d = a + w$ para diminuir-se o segundo termo, é necessário que "a" seja muito maior que "w", o que foge do limite em que a aproximação 1.6 é válida. Outra opção é fazer a largura do pilar ser pequena, o que se mantém no limite válido para a aproximação, entretanto recai nas conclusões de dependência dos fatores químicos obtidas da *Equação 1.5*.

2 Modelo Teórico

O modelo teórico desenvolvido é baseado nas ideias básicas do estudo das propriedades de molhabilidade para superfícies com rugosidade. Neste trabalho são consideradas apenas superfícies com texturas de pilares, onde os parâmetros reguladores da superfície são a altura dos pilares "h", a distância relativa entre um pilar e seus primeiros vizinhos "a" e a largura da base quadrada do pilar "w", que para todas as análises desenvolvidas neste trabalho é constante, a característica química da interação líquido-superfície-gás e ainda uma variável definida por $d = a + w$, conforme a *Figura 5.a*.

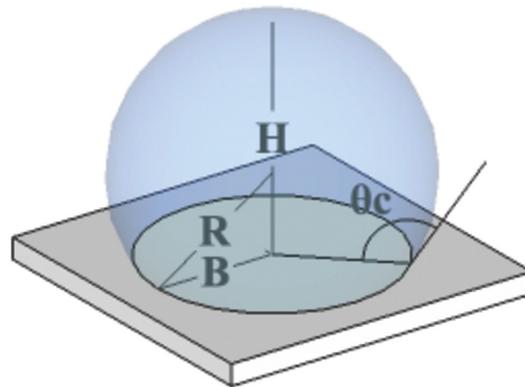


Figura 6 – Imagem representativa da relação entre o raio da gota (R), raio da base da gota (B), a altura da capa esférica (H) e o ângulo de contato aparente da gota com a superfície (θ_C).

2.1 Definição dos Estados de Molhabilidade

A sequência do trabalho baseia-se no cálculo de energia para os modelos de Wenzel e Cassie & Baxter, desenvolvidos no capítulo anterior. Faz-se necessário, então, bem definir os estados de molhabilidade que serão tratados.

Utiliza-se o mesmo desenvolvimento para superfícies do capítulo de teoria, com estrutura de pilares, onde o estado Wenzel (W) representará gotas que toquem a base da superfície e o estado Cassie-Baxter (CB) gotas suspensas sobre os pilares. Neste ponto, nota-se que na verdade os dois estados de molhabilidade, preservando sua característica principal, são arbitrariamente definidos. Ou seja, para o caso W, por exemplo, não define-se que porção de área da parte inferior da superfície deve manter contato com a água, ou mesmo para o estado CB, em que poderia se definir um estado repelente tal que a gota pudesse ter uma penetração parcial nos pilares sem tocar a base da superfície.

Dessa forma, define-se neste trabalho o caso de gota absorvida na superfície de forma que o estado W, independente dos parâmetros da superfície, deva preservar pelo menos uma coluna de água que conecte a capa esférica à base da superfície. O volume dessa coluna de água é dado por hw^2 e sua área superficial, de interação líquido-gás, é dada por $4wh$. Na *Figura 7* pode se ver os estados de Wenzel possíveis, onde à esquerda se tem uma situação de molhabilidade homogênea da superfície e à direita o caso extremo, onde a diferença entre os estados W e CB é apenas a imposição da coluna de água, arbitrariamente definida.

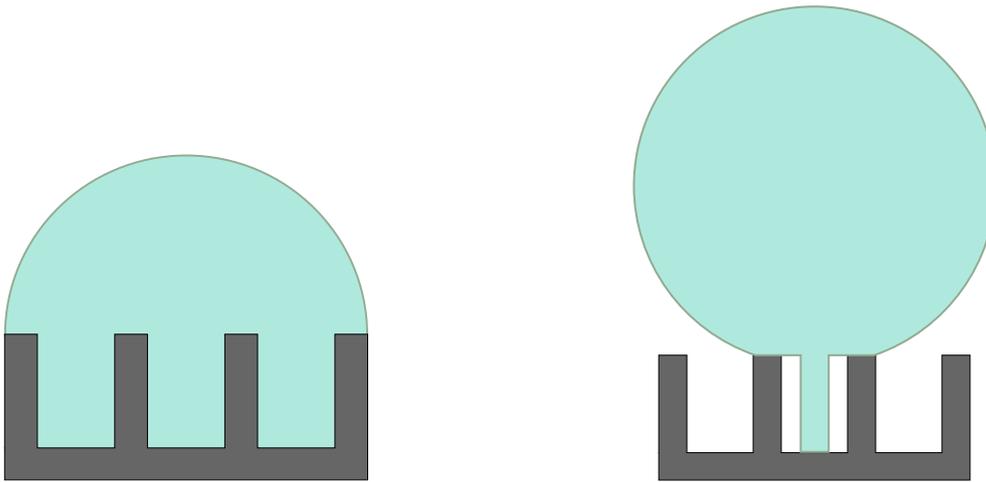


Figura 7 – Definição dos estados de Wenzel: à esquerda se tem a configuração esperada para este estado com uma molhabilidade homogênea da superfície; já à direita apresenta-se a configuração do estado extremo, onde a diferença de W e CB é a coluna de água imposta. A configuração de equilíbrio do estado W é normalmente intermediária entre estes dois estados.

Para o estado CB a situação é mais simples, uma vez que apenas se considera uma gota completamente repelida pela superfície, ou seja, um estado em que a gota está completamente em cima dos pilares. Nas *Figuras 8.a* e *8.b* são apresentados dois casos de situações CB. A configuração final de CB, que depende do ângulo aparente da superfície (θ_C), é uma combinação dos casos mostrados.

2.2 Caso Ordenado

As superfícies ordenadas são aquelas que possuem um mesmo valor de parâmetros pra todos os pilares (a , w e h ; *Fig. 5.a*). O que se faz então é contabilizar a energia total dos dois estados extremos de molhabilidade, superhidrofílico (Wenzel, W) e superhidrofóbico (Cassie-Baxter, CB) e minimizá-las, tomado então o estado de menor energia como o estado termodinamicamente estável que caracteriza a molhabilidade da superfície.

A energia total de cada estado é dada pela soma de todas as energias envolvidas em criar interfaces entre a gota e a superfície onde ela é depositada. A diferença de

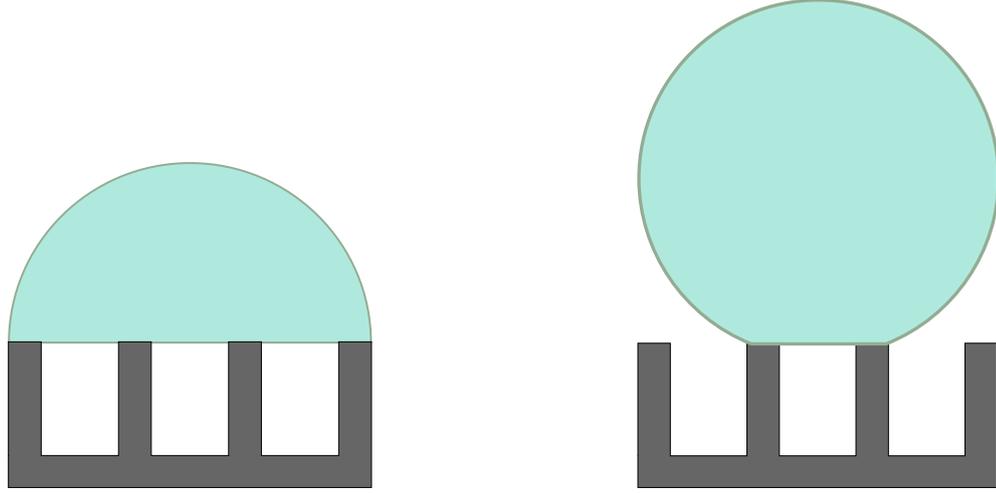


Figura 8 – Definição dos estados de Cassie-Baxter: à esquerda se tem uma configuração pouco usual para o estado CB; já à direita apresenta-se a configuração esperada de CB para uma superfície caracteristicamente repelente. O estado final apresenta-se como uma combinação destes dois estados.

energia do sistema pela existência ou não da gota sobre a superfície pode ser escrita como $\Delta E_{tot}^S = \Delta E^S + E_g^S$, onde o superscrito S representa o estado ($S=W$ ou $S=CB$), E_g é a energia gravitacional e ΔE^S é a diferença da energia interfacial entre todos os pares formados pelas fases líquido, sólido e gás depois de a gota ser posta sobre a superfície no estado S e a energia da superfície sem a gota.

Nota-se que quando a gota está na superfície, E_g é negligenciável comparada a ΔE^S para gotas pequenas, como pode ser visto em (FERNANDES; VAINSTEIN; BRITO, 2015). Por esta razão apenas se considerará a expressão para ΔE^S , que pode ser escrita como:

$$\Delta E_0^{CB} = \gamma_{GL} \left[S^{CB} + N^{CB} \underbrace{((d^2 - w^2) - w^2 \cos \theta_Y)}_A \right], \quad (2.1)$$

$$\Delta E_0^W = \gamma_{GL} [S^W - N^W (d^2 + 4wh) \cos \theta_Y], \quad (2.2)$$

onde N^S é o número total de pilares em baixo da gota, dado por $N^S = \pi B^2/d^2$ e $B = R \sin \theta^S$ é o raio da base da gota (Fig. 6), S^S é a área da capa esférica da gota, dada por $S^S = 2\pi R(1 - \cos \theta^S)$ e o A representa a área de contato líquido-gás do estado CB, que terá especial importância no modelo desordenado. Também já se considera a relação de Young (Eq. 1.1) para que todos os termos possuam o γ_{GL} em evidência.

2.3 Caso Desordenado

Para uma primeira abordagem quanto à desordem, consideraremos o caso particular onde os parâmetros "a", "h" e " $\cos \theta_Y$ " (variável que representa a interação química: superfície-

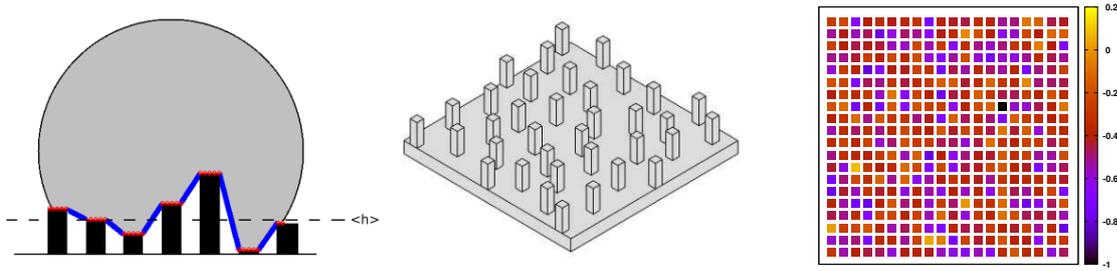


Figura 9 – Ilustrações dos tipos de desordens consideradas. À esquerda (*Fig. 9.a*) tem-se a visão lateral da superfície com desordem na altura dos pilares "h". Na imagem central pode-se ver uma superfície com a distância relativa entre os pilares "a" desordenada (*Fig. 9.b*). À direita, tem-se uma superfície com desordem química, representada esta por uma variação do $\cos \theta_Y$ para cada píxel da rede (*Fig. 9.c*), onde o $\cos \theta_Y$ assume valores de -1 a 0.2.

líquido-gás) são distribuídos de forma gaussiana ao invés de terem valores constantes.

2.3.1 Tratamento da Desordem

O tratamento da desordem neste trabalho é feito a partir da distribuição dos parâmetros da superfície de forma gaussiana. Optou-se por este tipo de distribuição pela forma analítica com que se pode desenvolver a teoria de minimização de energia contínua em comparação à minimização numérica.

O desvio padrão relativo da distribuição pode ser definido a partir da normalização do desvio padrão pela média, ou seja, $\sigma_x^* = \sigma_x / \langle x \rangle$. A intensidade da desordem de um parâmetro pode ser medida assim pelo desvio padrão relativo da distribuição gaussiana, o que torna possível a comparação da desordem para diferentes médias. A *Figura 10* mostra o efeito da variação do desvio padrão relativo (σ^*) para diferentes médias. Note que o σ^* assim definido é uma grandeza adimensional.

Para $\sigma^* = 0.30$, a probabilidade de encontrar valores de parâmetros geométricos x da superfície $x \leq 0$ ou $x \geq 2\langle x \rangle$ é muito pequena, mais precisamente $Prob(x \leq 0 \text{ ou } x \geq 2\langle x \rangle) \leq 0.000858$. Assim, neste trabalho utilizaremos σ^* no intervalo $[0.00, 0.30]$ para garantir que não obtenhamos valores negativos dos parâmetros geométricos da superfície.

2.3.2 Desordem Química ($\cos \theta_Y$)

As energias de contato da gota com a superfície em função dos tipos químicos da superfície são dadas a partir da diferença dos termos de tensão superficial entre os estados sólido-gás e sólido-líquido. A relação de Young (*Eq. 1.1*) estabelece a conexão direta entre as tensões superficiais dos 3 estados (sólido, líquido e gasoso) em função de um ângulo θ_Y . Desta forma, pode-se pensar então na influência do tipo químico da superfície na energia

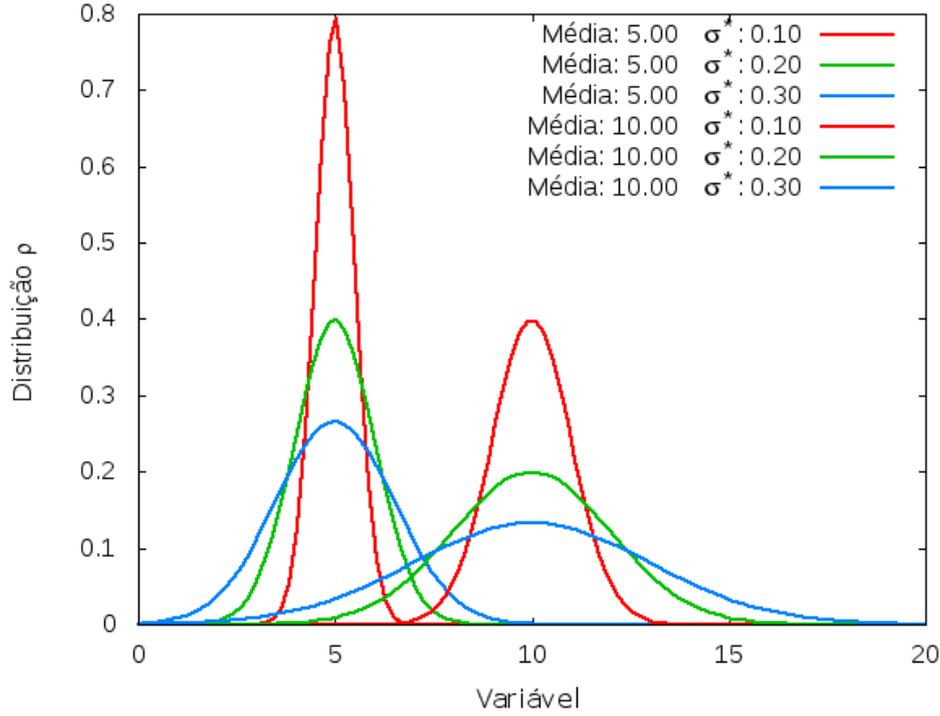


Figura 10 – Comparação de distribuições gaussianas com diferentes médias ($\langle x \rangle$) e mesmos desvios padrões relativos (normalizados, σ^*).

dos estados Wenzel e Cassie-Baxter como uma influência no termo $\cos \theta_Y$ das expressões de energia (*Eqs. 2.1 e 2.2*).

Para uma superfície quimicamente homogênea, $\cos \theta_Y$ depende exclusivamente do tipo de líquido que se deposita na superfície e da superfície em si. Para a água e uma superfície silanizada e plana ($h = 0$), o ângulo característico é $\theta_Y = 114^\circ$.

Uma forma de se considerar uma superfície quimicamente não uniforme é a partir da distribuição do seu fator químico, tal que $\cos \theta_Y = \langle \cos \theta_Y \rangle \pm \sigma_\theta$, onde $\langle \cos \theta_Y \rangle$ representa a média da distribuição ($\cos(114^\circ)$) e σ_θ o desvio padrão, para uma distribuição gaussiana. Claramente, para o caso ordenado $\sigma_\theta = 0$ e $\cos \theta_Y = \langle \cos \theta_Y \rangle$.

Substituindo diretamente a expressão para $\cos \theta_Y$ nas *Equações 2.1 e 2.2*, de energia dos estados CB e W sem desordem, obtém-se as seguintes expressões para as energias de deposição em superfícies quimicamente não uniformes:

$$\Delta E_\theta^W = \Delta E_0^W \mp \underbrace{\gamma_{GL} N^W (d^2 + 4wh)}_{\text{Dispersão da Energia: } \delta E_{\theta_Y|Disp}^W} \langle \cos \theta_Y \rangle \sigma_\theta^*, \quad (2.3)$$

$$\Delta E_\theta^{CB} = \Delta E_0^{CB} \mp \underbrace{\gamma_{GL} N^{CB} w^2}_{\delta E_{\theta_Y|Disp}^{CB}} \langle \cos \theta_Y \rangle \sigma_\theta^*, \quad (2.4)$$

onde σ_θ^* é o desvio padrão relativo da distribuição, dado por $\sigma_\theta^* = \sigma_\theta / \langle \cos \theta_Y \rangle$.

As *Equações 2.3 e 2.4* mostram que o novo valor de energia mínima para os dois

estados é dado agora por uma distribuição de energias, não mais por um único valor. Dessa forma, a média da distribuição é igual ao valor da energia mínima para $\sigma_\theta = 0$ e os valores de dispersão da energia tem dependência linear com a desordem, onde a área de contato da gota com a superfície em Wenzel ($d^2 + 4wh$) faz com que a dispersão de energia do estado seja muito maior que a de Cassie-Baxter (w^2).

2.3.3 Distribuição das Distâncias dos Pilares (a)

A primeira questão que surge trata da possibilidade de se gerar uma superfície com a distância dos pilares (a) descrito por uma desordem na forma gaussiana. Na *Figura 11.b* pode-se ver a proposta de desordem em 2 dimensões, tal que os pilares tem distâncias médias definidas (d), a partir das quais são afastados por dois números aleatórios gerados de forma gaussiana em cada uma das direções (horizontal e vertical). No *Apêndice A* é demonstrado que este tipo de desordem dos pilares gera uma distribuição de distâncias gaussiana.

A distribuição das distâncias dos pilares age de uma forma bastante diferente nas energias dos estados W e CB em relação à não homogeneidade química da superfície. Da *Eq. 2.2* para o estado Wenzel, é possível analisar os efeitos da desordem direto no parâmetro "a" termo a termo. Tomando a aproximação de gotas grandes, em relação aos parâmetros da rede, tem-se que a energia da capa esférica varia muito pouco com a desordem, o que é razoável uma vez que a desordem não varia a quantidade total de pilares na superfície (fração sólido líquido) se não apenas retira ou coloca alguns pilares embaixo da gota em relação ao caso ordenado. Assim, pode-se dizer que todas as variações na energia do estado W serão devidas ao termo " $-\gamma_{GL} \cos \theta_Y N^{CB}(d^2 + 4wh)$ " da *Eq. 2.2*.

A distribuição dos pilares é feita de tal modo que um pilar não pode se sobrepor a outro, isso garante que a fração sólido-líquido ($\phi_S = w^2/d^2$) da superfície se mantenha constante. Isso significa que se em uma "célula unitária" da rede (espaço compreendido na superfície ordenada, $d \times d$, vide *Figura 11.b*) que originalmente continha 1 pilar, tivesse mais que 1 pilar, em outra célula faltaria essa mesma fração de pilar. A fração sólido-líquido é totalmente relacionada com a área de interface do estado Wenzel entre líquido e sólido, esta área é expressa por $d^2 + 4wh$, onde d^2 é o tamanho da célula unitária, ou, a área de contato horizontal entre a gota e a superfície, e o termo $4wh$ adiciona a participação da área de contato vertical (lateral dos pilares). Neste ponto, a distribuição de distância dos pilares faz diferença na energia de uma única célula unitária, mas quando se olha para toda a superfície embaixo da gota, o valor médio tende a permanecer constante. Assim, matematicamente, o único parâmetro que sofre o efeito da distribuição de distâncias dos pilares é o número de pilares em baixo da gota: N^W .

Na verdade, o número de pilares tende a variar mesmo sem haver desordem, pois ele depende do lugar da rede onde a gota é depositada, essa variação tem maior

influência para gotas pequenas. Assim, a não variação da fração sólido-líquido garante que sobre toda a superfície o número de pilares seja o mesmo, com ou sem desordem, mas não necessariamente o mesmo número de pilares permanece embaixo da gota nas duas situações.

Como o efeito da desordem se dá no número de pilares embaixo da gota e estes são calculados a partir de uma relação de áreas, para o estado Wenzel, deve-se imaginar o espaço da superfície que é ocupado pela gota. A vista superior da projeção da casca esférica em duas dimensões gera um disco de raio B^W (Figura 11.a), como a desordem da distância dos pilares ocorre também em 2 dimensões (no mesmo plano que se encontra o disco da gota), pode-se pensar que a desordem faz com que os pilares entrem ou saiam do disco definido por B^W , em relação ao caso ordenado. Delimita-se assim uma faixa no limite da gota onde se encontram os pilares que podem alterar a energia em função da desordem (Fig. 11.a). Para o caso sem desordem, o número de pilares embaixo da gota é calculado a partir da área (2D) ocupada pela gota, onde $N^W = \pi(B^W)^2/d^2$ para $d = w + \langle a \rangle$. Assim, o número total de pilares para qualquer desordem dependerá apenas dos pilares que estiverem na faixa em torno da circunferência do disco, tal que $N_{Tot}^W = N^W \pm N_{edge}$, onde N_{edge} é definido pela área cinza na Fig. 11.a.

A partir da análise da faixa de pilares que podem alterar a energia da gota, define-se o termo $d_a = w + \langle a \rangle \pm \sigma_a$, tal que a faixa tem largura " d_a " em torno do disco. Assim, a área da faixa é dada por $A_{edge} = 2\pi B d_a$, onde $A_{edge}^- = \pi B d_a - \pi d_a^2/4$ é a área correspondente

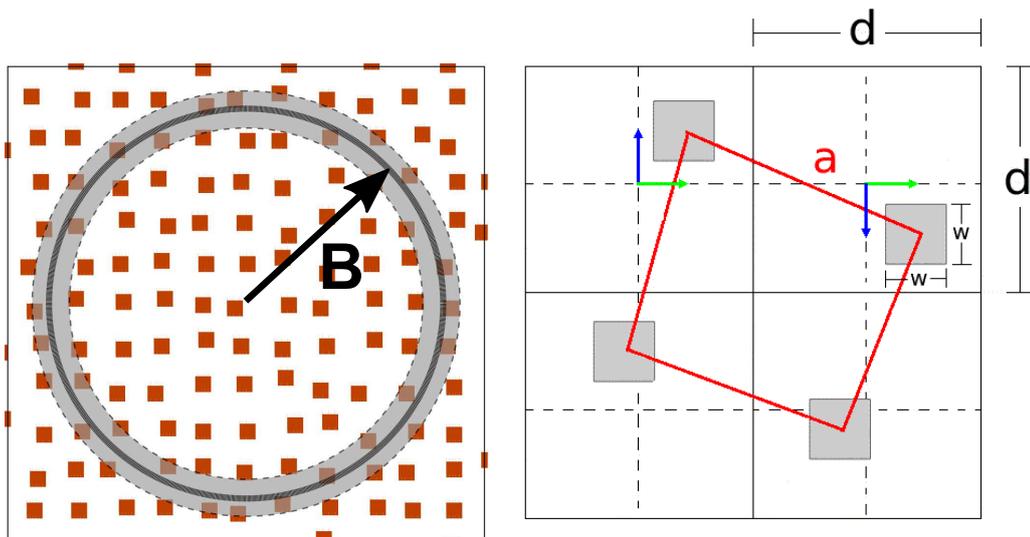


Figura 11 – À esquerda (Fig. 11.a): Superfície com desordem em a . Na imagem é marcado o raio do disco da gota (B) e a área compreendida por $2\pi B d$, em cinza. À direita (Fig. 11.b): esquema dos parâmetros de rede (" a ", " w " e " d ") na desordem das distâncias. Para gerar uma rede com distribuição gaussiana das distâncias, os pilares são afastados de sua posição original, em duas dimensões, por valores gaussianamente distribuídos.

aos pilares que podem "sair" de baixo da gota e $A^+_{edge} = \pi B d_a + \pi d_a^2/4$ é a área que corresponde aos pilares que podem "entrar". Para que se encontre o número de pilares que podem alterar a energia da gota, deve-se relacionar estas áreas da borda com a área ocupada por um pilar numa situação ordenada, obtém-se então:

$$N^{\pm}_{edge} = \frac{\pi B^W d_a \pm d_a^2/4}{d^2}. \quad (2.5)$$

Ainda, como o caso ordenado não apresenta distribuição de pilares, sabe-se que N_{edge} deve ser 0 para $\sigma_a \rightarrow 0$. Mas, como a expressão obtida não apresenta este comportamento naturalmente, impõe-se esta condição subtraindo-se $N_{edge}(\sigma_a = 0)$ do número de pilares da faixa no limite da gora, assim, $N_{Tot} = N \pm (N_{edge} - N_{edge}(\sigma_a = 0))$:

$$\begin{aligned} N_{Tot} &= \frac{\pi (B^W)^2}{d^2} \pm \pi \left[\frac{B^W (d_a - d)}{d^2} \pm \frac{(d_a)^2 - (d)^2}{4d^2} \right]; \\ N_{Tot} &= N \pm \pi \left[\frac{B^W \sigma_a}{d^2} \pm \frac{2d\sigma_a + \sigma_a^2}{4d^2} \right]. \end{aligned}$$

Os extremos da flutuação de pilares ocorrem para o maior valor que se possa somar ou subtrair do número de pilares do caso ordenado (N). Como $\sigma_a^2 = \langle a \rangle^2 (\sigma_a^*)^2$ onde o desvio padrão relativo vai até no máximo 0.3, pode-se descartar o termo quadrático em σ_a :

$$N_{Tot} = N \pm \frac{\pi \sigma_a}{d^2} \left[B^W + \frac{d}{2} \right]. \quad (2.6)$$

O tratamento do número de pilares foi todo feito para o caso Wenzel, mas não usou-se nenhum argumento restritivo. Dessa forma, a variação do estado Cassie-Baxter se também pelo número de pilares exclusivamente, que é igual ao do caso Wenzel. Substituindo-se então a *Eq. 2.6* nas equações de energia para ambos estados (*Eqs. 2.1 e 2.2*), obtém-se dois termos para cada equação, um termo de energia média constante, que é igual ao caso ordenado, e um termo de distribuição de energia dependente de σ_a :

$$\Delta E_a^W = \Delta E_0^W \mp \underbrace{\gamma_{GL} [d^2 + 4wh] \cos \theta_Y \cdot \frac{\pi \langle a \rangle \sigma_a^*}{d^2} \left[B^W + \frac{d}{2} \right]}_{\delta E_{a|Disp}^W}, \quad (2.7)$$

$$\Delta E_a^{CB} = \Delta E_0^{CB} \pm \underbrace{\gamma_{GL} [d^2 - w^2 - w^2 \cos \theta_Y] \cdot \frac{\pi \langle a \rangle \sigma_a^*}{d^2} \left[B^{CB} + \frac{d}{2} \right]}_{\delta E_{a|Disp}^{CB}}. \quad (2.8)$$

2.3.4 Distribuição da Altura dos Pilares (h)

Para a distribuição da altura dos pilares, assim como para os outros tipos de desordem, é necessário redefinir a diferença das energias totais para os dois estados (Wenzel e Cassie-Baxter). Para o estado Wenzel (*Eq. 2.2*), esta mudança ocorre no comportamento da variável h apenas, que se torna $h = \langle h \rangle \pm \sigma_h$, onde os parâmetros $\langle h \rangle$ e σ_h são a média

e o desvio padrão da distribuição de alturas, respectivamente. Defini-se $\sigma_h^* = \sigma_h / \langle h \rangle$ como o desvio padrão normalizado, que independe da média da distribuição, essa variável se mostra útil na comparação das distribuições para diferentes valores médios. Com estas mudanças, obtém-se da Eq. 2.2 a seguinte equação:

$$\Delta E_h^W = \gamma_{GL} [S^W - N^W ((d^2 + 4w \langle h \rangle) \cos \theta_Y \mp N^W \langle h \rangle \sigma_h^* 4w \cos \theta_Y),$$

tal que a média da diferença de energia permanece igual, o que aparece é um termo que representa uma distribuição linear da energia devido ao aumento do desvio padrão da distribuição de alturas dos pilares, ou aumento da desordem das altura dos pilares.

Para o estado CB (de repelência extrema), assume-se um modelo que considera plana a área de contato líquido-gás embaixo da gota entre o topo de um pilar e outro, ou seja, não há deflexão da gota de um pilar ao outro (Fig. 9.a). O efeito da distribuição de alturas na diferença de energia deste estado (Eq. 2.1) aparece no parâmetro A , que representa justamente esta área plana de contato líquido-gás apenas.

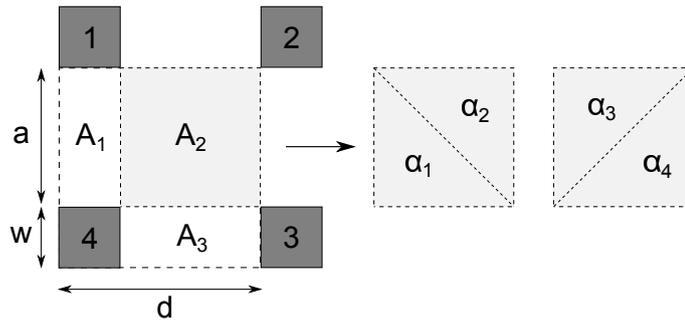


Figura 12 – Visão de cima, bidimensional, de uma "célula" da superfície. Onde pode-se calcular as áreas de contato líquido-gás (A_1 , A_2 e A_3) para o estado CB, sendo a área A_2 calculada a partir da média de 2 quadrados formados pelos 4 triângulos possíveis para as diferentes alturas.

Da Figura 12 é possível compreender o comportamento de A em relação à distância "a" e a largura do pilar "w", uma vez que $A = A_1 + A_2 + A_3$. Pode-se perceber que, com o alargamento da distribuição das alturas dos pilares, a área A também aumentará, uma vez que depende da diferença das alturas dos 4 pilares. As áreas A_1 e A_3 podem ser facilmente calculadas ao se considerar a diferença da altura dos pilares $\Delta h = h_i - h_j$, onde i e j representam dois pilares vizinhos horizontais ou verticais. A área A_2 não pode ser aproximada por um plano simples, uma vez que é composta por 4 pontos a diferentes alturas. Assim, para calculá-la, foi considerado o valor médio de 2 quadrados formados cada um por dois triângulos quaisquer. De acordo com a Figura 12, $A_2 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)/2$. Ao se calcular os valores médios dessas áreas, obtém-se que $A = 2\langle A_1 \rangle + 2\alpha$, para α sendo a área média dos triângulos que compõem a área A_2 e $\langle A_1 \rangle = \langle A_3 \rangle$. Ao se fazer os cálculos geométricos e se considerar a diferença da altura dos pilares, obtém-se a seguinte área de

interface entre líquido e gás para o estado CB:

$$A = 2w\sqrt{(\Delta h)^2 + a^2} + \sqrt{\frac{3}{4}(\Delta h)^4 + 2a^2(\Delta h)^2 + a^4}. \quad (2.9)$$

Como esperado, a área não depende de qual dos pilares é maior, se não apenas da diferenças das alturas. Ainda, nota-se que para o caso ordenado $\Delta h = 0$ e a área volta a ser $A = 2wa + a^2$, igual ao valor anterior $d^2 - w^2$. A partir da distribuição das alturas, pode-se usar o teorema que prevê a média e a variância da soma/subtração de duas distribuições gaussianas (EISENBERG; SULLIVAN, 2008), tal que Δh tem média e variância dadas respectivamente por: $\langle \Delta h \rangle = \langle h_i \rangle - \langle h_j \rangle = 0$ e $\sigma_{\Delta h}^2 = \sigma_{h_i}^2 + \sigma_{h_j}^2 = 2\sigma_h^2$. Tomando a diferença das alturas dos pilares na Eq. 2.9, dada por $\Delta h = \langle \Delta h \rangle \pm \sigma_{\Delta h} = 0 \pm \sqrt{2}\sigma_h$ e trocando o parâmetro A na Eq. 2.1, obtém-se:

$$\Delta E_h^{\text{CB}} = \gamma_{\text{GL}} \left[N^{\text{CB}} \left(2w\sqrt{2\sigma_h^2 + a^2} + \sqrt{3\sigma_h^4 + 4a^2\sigma_h^2 + a^4} - w^2 \cos \theta_Y \right) + S^{\text{CB}} \right].$$

Comparando-se então a Eq. 2.11 com a Eq. 2.1, percebe-se que a média da diferença de energia do estado Cassie-Baxter pode apenas aumentar com o aumento da desordem, o que é esperado uma vez que a área de contato entre o líquido e o gás abaixo da gota só aumenta para variações de "h", com o caso de menor energia o da superfície ordenada (para $\sigma_h = 0$, a Eq. 2.11 recai na Eq. 2.1). Outro resultado interessante é que, diferente da Eq. 2.10 para o estado Wenzel, esta não diz nada sobre a distribuição de energias, apenas sobre a média delas.

Assim, as energias para o caso com desordem em "h" são dadas por:

$$\Delta E_h^{\text{W}} = \Delta E_0^{\text{W}} \mp \underbrace{N^{\text{W}} \langle h \rangle \sigma_h^* 4w \cos \theta_Y \gamma_{\text{GL}}}_{\delta E_h^{\text{W}} \text{Disp}}, \quad (2.10)$$

$$\Delta E_h^{\text{CB}} = \gamma_{\text{GL}} \left[N^{\text{CB}} \left(2w\sqrt{2\sigma_h^2 + a^2} + \sqrt{3\sigma_h^4 + 4a^2\sigma_h^2 + a^4} - w^2 \cos \theta_Y \right) + S^{\text{CB}} \right]. \quad (2.11)$$

2.4 Minimização da Energia para o Modelo Contínuo

Busca-se então, a partir das equações da diferença de energia para os estados Wenzel e Cassie-Baxter com desordem na altura e na distância relativa dos pilares, os estados de mínima energia da gota nessas superfícies (ou o estado termodinamicamente mais estável) para uma gota de volume V_0 , para que então se possa definir a característica de molhabilidade da superfície e qual a importância da desordem para essa característica. Para uma determinada superfície, os parâmetros $\langle \cos \theta_Y \rangle$, $\langle a \rangle$, $\langle h \rangle$, w , σ_θ , σ_a e σ_h são impostos, considerando-se sempre apenas um tipo de desordem de cada vez. Logo, para uma superfície com parâmetros bem definidos, a energia depende apenas do raio da gota depositada R^S e do ângulo de contato θ^S aparente, para um dado estado $S = \text{CB}/\text{W}$.

Para cada superfície e volume inicial V_0 , primeiro é computada a energia que a gota teria no estado CB. Para isso, minimiza-se ΔE^{CB} com respeito ao R^{CB} e θ^{CB} . O procedimento consiste em considerar um volume inicial V_0 e depois variar os ângulos de contatos θ^{CB} no intervalo $[0, \pi]$. Para cada ângulo de contato e volume inicial é calculado o raio da capa esférica, a projeção dele na superfície (B^{CB}), o número de pilares (N^{CB}) e demais parâmetros, para por fim obter-se a respectiva variação de energia total ΔE^{CB} desses parâmetros, dada, no caso do estado super hidrofóbico, pelas relações 2.8 e 2.11 de desordem em "a" e em "h", respectivamente. Tem-se então que o estado de energia mínima para o estado CB é definido como ΔE_{min}^{CB} e corresponde a um único ângulo de contato. O mesmo procedimento é feito para o estado W para definir ΔE_{min}^W , a partir das relações 2.7 e 2.10 para desordem em "a" e "h", respectivamente; e assim, o estado termodinamicamente mais estável é então o de menor energia $\Delta E_{min} = \min(\Delta E_{min}^{CB}, \Delta E_{min}^W)$. Uma vez que este estado seja definido, todos os parâmetros geométricos da gota (ângulo de contato θ , raio R , raio da base B e altura da capa esférica H , *Fig. 6*) são determinados e podem ser comparados com os obtidos de simulações numéricas e experimentos.

3 Modelo Numérico

O modelo numérico consiste em tomar uma superfície discreta definida pelos parâmetros geométricos "a", "h", "w", o fator suas respectivas desordens, onde o tamanho da superfície está diretamente relacionado ao tamanho da gota. A discretização da superfície consiste em dividi-la em uma rede de píxeis, onde a proporção píxel-micrômetro é 1 : 1. Para cada superfície, deposita-se a gota em diversos pontos e toma-se a distribuição das energias mínimas que cada um dos estados (Wenzel e Cassie-Baxter) assumem nestes lugares. O comportamento geral da superfície, representado pela média das distribuições, a caracterizará como uma superfície de tendências hidrofílica, hidrofóbica ou de ambas, esta última caracteriza a existência de metaestabilidade.

3.1 Construção da Superfície Discreta

Impõe-se um tamanho inicial para a gota R_0 , que se relaciona ao volume inicial V_0 a partir do volume de uma esfera perfeita ($V_0 = 4\pi R_0^3/3$). O volume é o parâmetro constante mais fundamental, a partir dele se calculam, para diferentes θ 's, os novos volumes da capa

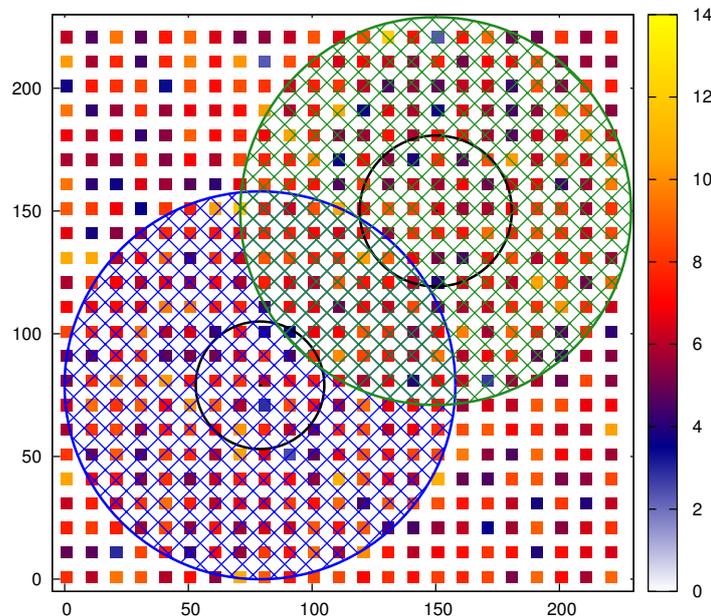


Figura 13 – Superfície discreta com desordem em "h", gerada a partir de $R_0 = 20\mu m$ onde $w = 5\mu m$, $h = 7\mu m$, $a = 5\mu m$ e $\sigma_h^* = 0.25$. À direita o eixo relaciona às cores dos pilares com às alturas deles. A imagem apresenta duas gotas depositadas nos pontos $(75, 75)$ e $(150, 150)$, onde os círculos maiores (azul e verde) representam o maior raio do disco projetado da gota B_{max} e os círculos menores (preto) os raios dos estados de menor energia das gotas, para os respectivos θ 's de contato gota-superfície.

esférica da gota para cada um dos dois estados. Pode-se ainda calcular o raio da gota projetado na superfície para cada ângulo ($B^S(\theta)$ onde $S = W$ ou CB). O raio da gota pode ser encontrado ao se solucionar a equação cúbica que relaciona o volume da capa esférica e o raio para cada um dos dois estados, no caso de Cassie-Baxter essa solução é simples e é dada por $R^{CB} = [12V_0^{CB}/\pi(8 + \cos 3\theta - 9 \cos \theta)]^{1/3}$. Por fim, o raio do disco da gota projetada sobre a superfície é simplesmente $B^S = R^S \sin \theta^S$ (Fig. 6).

Numericamente, o processo de minimização percorre os ângulos de $\theta = 0.02^\circ$ à $\theta = 180^\circ$. A partir do menor ângulo obtém-se o maior valor para o raio projetado: $B_{max}^S = B^S(\theta_{min}^S)$ (uma vez que a dependência de R^S com o $\cos \theta^S$ é maior que a de B^S com o $\sin \theta^S$). Gera-se numericamente uma rede de tamanho $3B_{max}$ por $3B_{max}$, onde B_{max} é o maior valor entre os raios projetados dos estados W e CB . Na Figura 13 pode-se ver uma superfície gerada numericamente a partir do $R_0 = 20\mu m$ com desordem em "h", onde $w = 5\mu m$, $h = 7\mu m$, $a = 5\mu m$, $\sigma_h^* = 0.25$ e o eixo à direita relaciona as cores dos pilares com suas alturas. Na imagem são representadas duas gotas, uma depositada na posição ($B_{max} = 75, B_{max} = 75$) da rede e a outra na posição ($2B_{max} = 150, 2B_{max} = 150$), que são respectivamente os pontos de início e de fim do quadrado central em que se varia a deposição da gota para o aumento da estatística dos dados de energia. A posição central da gota é variada entre $x, y \in [B_{max}, 2B_{max}]$ para garantir que independente do ângulo referente ao estado de energia mínima, toda a gota estará dentro da área da superfície.

Todas as considerações para a criação da superfície numérica com desordem nas alturas dos pilares são iguais para as superfícies com desordem nas distâncias relativas dos pilares e desordem química, modificando-se o respectivo cálculo de B_{max} .

3.2 Minimização da Energia para uma Superfície Discreta

A partir das deposições das gotas na superfície (Fig. 13), busca-se encontrar a menor energia de cada um dos pontos da rede. Esse valor de energia, uma vez que a posição da deposição é fixa, depende apenas do ângulo de contato da gota com a superfície (θ). O trabalho numérico consiste em variar este ângulo e, conseqüentemente, variar o raio do disco projetado na superfície. A Figura 14 apresenta dois gráficos com curvas de energia dependentes do ângulo para os dois pontos de deposição distintos da Fig. 13: (75, 75) e (150, 150). Os pontos das curvas de energia marcados com um círculo representam o valor de menor energia para o estado naquela posição (ΔE_{min}^S).

Cada variação de θ está associada a um raio projetado (B^S), que gera um disco sob a superfície. O algoritmo conta um a um os píxeis dentro deste disco e identifica seu "estado" (pilar, vazio ou vazio vizinho de pilar), soma as respectivas áreas de contato sólido-líquido e executa o cálculo da energia para o estado Wenzel. De forma semelhante, para o estado Cassie-Baxter, cada píxel não pilar contém dois valores de área, um relativo

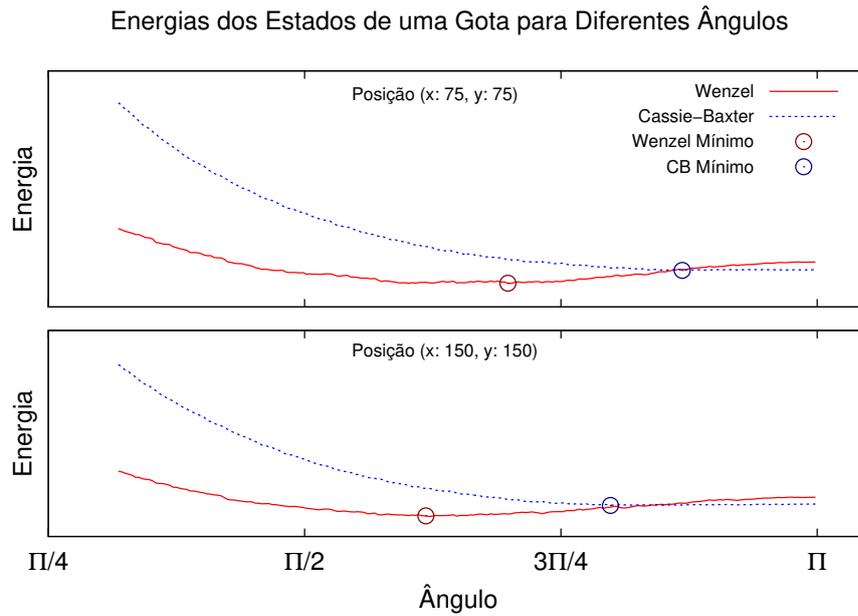


Figura 14 – Energias dependentes do ângulo θ para as duas posições de deposição da Fig. 13: (75, 75) e (150, 150). Os círculos em vermelho e azul representam, respectivamente, as energias mínimas dos estados W e CB (ΔE_{min}^S).

ao contato sólido-ar e outro relativo ao contato líquido-gás, pela existência de gás preso abaixo da gota. A área do contato líquido-gás é dada pela aproximação calculada na Eq. 2.9.

Na Figura 15 pode-se ver a seção transversal da gota, que com exceção da capa que é calculada perfeitamente esférica, é obtida numericamente, centrada no ponto (150, 150) da superfície. A seção é tomada para os valores $x \in [100, 190]$ e $y = 150$. Pode-se ver à esquerda a gota no estado Wenzel, de molhabilidade homogênea da superfície, e à direita o estado Cassie-Baxter, de completa repelência em relação à superfície, com o aprisionamento

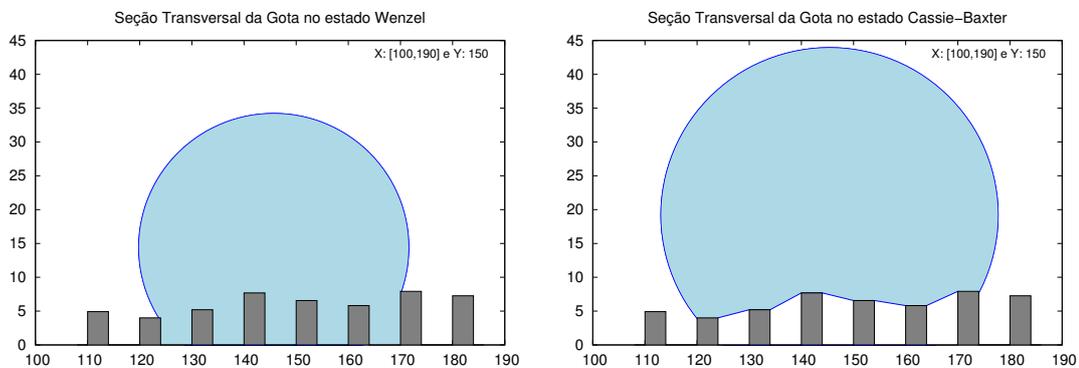


Figura 15 – Seção transversal de duas gotas obtidas numericamente, a menos da capa superior que é suposta perfeitamente esférica. A imagem à esquerda (Fig. 15.a) representa uma gota no estado Wenzel, de molhabilidade homogênea, e a imagem à direita (Fig. 15.b) representa uma gota no estado Cassie-Baxter, de repelência extrema.

do ar entre os pilares.

Para um ponto da rede existe apenas um mínimo de energia para o estado CB (ΔE_{min}^{CB}) e um mínimo para W (ΔE_{min}^W), mas, ao se depositar a gota diversas vezes em pontos diferentes, gera-se uma distribuição de estados de mínima energia para CB e W. A partir desta distribuição, pode-se inferir o comportamento da superfície simulada para os parâmetros "a", "h", " $\cos \theta_Y$ " e " σ^* ". Ainda, para o mesmo conjunto de parâmetros, o comportamento geral de uma superfície pode ser determinado pelos valores médios das distribuições de energias mínimas: $\langle \Delta E_{min}^{CB} \rangle$ e $\langle \Delta E_{min}^W \rangle$. Faz-se entender que "na média" a superfície tende a ser hidrofóbica ou hidrofílica a partir do menor valor das médias das distribuições de energia mínima. Como cada energia mínima está relacionada a um único ângulo de contato, para uma distribuição de energias mínimas obtém-se uma respectiva distribuição de ângulos mínimos.

A *Figura 16* representa exatamente a distribuição de todos os $75 * 75 = 5625$ valores de energia mínima da superfície gerada a partir de um $R_0 = 20\mu m$ (*Fig. 13*). As linhas verticais representam as médias das distribuições, que são os valores utilizados para se definir as regiões de W ou CB dentro de um espaço de parâmetros geométricos. O importante a se notar aqui é a forma como se dá a distribuição das energias mínimas, espalhando-as em um intervalo maior de valores. Para uma superfície gerada por estes parâmetros geométricos, observa-se que em qualquer ponto se tem $\Delta E_{min}^W < \Delta E_{min}^{CB}$, logo, o estado termodinâmico de uma gota depositada nesta superfície é Wenzel. O interessante

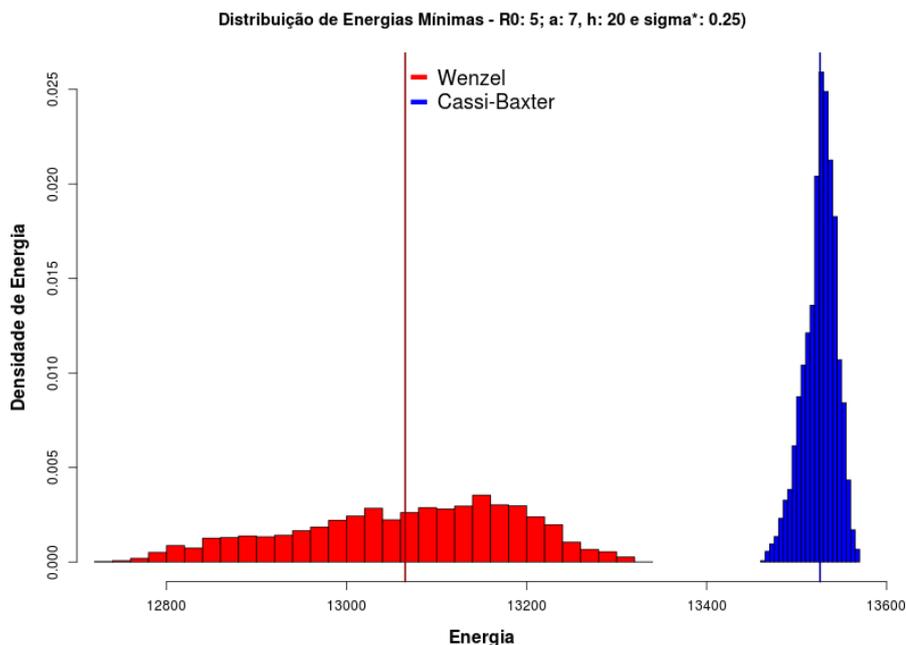


Figura 16 – Distribuição das energias mínimas do estado Wenzel (ΔE_{min}^W) e do estado Cassi-Baxter (ΔE_{min}^{CB}) para todos os pontos possíveis de deposição $x, y \in [75, 150]$ a partir de uma superfície gerada por $R_0 = 20\mu m$ (*Fig. 13*).

desta representação é que, pra determinado conjunto de parâmetros, pode-se ainda obter uma sobreposição das duas curvas, o que implica que para uma mesma superfície podem haver regiões de comportamento W e outras de comportamento CB. Esta sobreposição em energias mínimas pode indicar um fator de metaestabilidade para a superfície, obtido mesmo sem a consideração da dinâmica da gota na deposição.

4 Resultados

A partir das soluções de minimização da energia livre do modelo contínuo e do modelo numérico para a não uniformidade química (Eqs.: 2.3 e 2.4), para a desordem na distância dos pilares (Eqs.: 2.7 e 2.8) e para a desordem na altura dos pilares (Eqs.: 2.10 e 2.11), obtém-se os comportamentos de molhabilidade para superfícies com diferentes parâmetros (a , h , θ_Y) e diferentes graus de desordem química ou geométrica (σ_θ , σ_a e σ_h). Com os resultados de molhabilidade para diferentes desordens, podem-se compor diagramas de molhabilidade dos parâmetros associados à superfícies, representando as regiões no espaço de parâmetros em que as superfícies têm maior tendência à repulsão ou à absorção do líquido depositado. Um diagrama específico ainda mostra a coexistência dos dois casos para mesmas superfícies, os chamados diagramas de *metaestabilidade*.

Consideraremos neste trabalho a metaestabilidade como a coexistência dos dois estados (W e CB) para uma mesma superfície, o que difere da definição da literatura, que se baseia na evolução temporal do sistema e a subsequente troca completa de estados para um tempo suficientemente grande (de CB para W, por exemplo: (MONGEOT et al., 2010)).

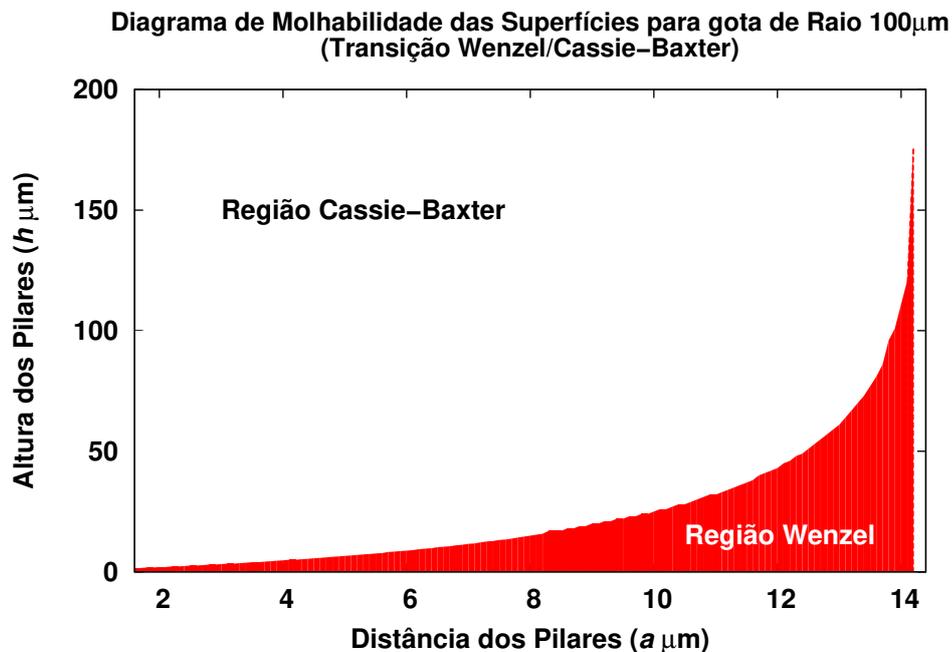


Figura 17 – Diagrama de molhabilidade para os parâmetros h por a , onde a região vermelha indica que o estado termodinamicamente mais estável é o Wenzel e a região branca que o estado é Cassie-Baxter, para uma gota de raio inicial $R_0 = 100\mu\text{m}$ e interação química do líquido com a superfície regida por $\theta_Y = 114^\circ$.

4.1 Diagramas de Molhabilidade e Metaestabilidade

Nesta seção explicamos como são definidos os diagramas de metaestabilidade. Para isto, usamos como exemplo o caso da desordem na altura dos pilares. Na seção seguinte, aplicaremos estas ideias aos demais tipos de desordens.

Os diagramas de molhabilidade são construídos a partir das médias das distribuições dos mínimos de energia para cada um dos dois estados, o estado que apresentar menor média de energia é definido como termodinamicamente estável. Matematicamente, usando a notação introduzida na seção anterior, se $\langle \Delta E_{min}^{CB} \rangle < \langle \Delta E_{min}^W \rangle$, o estado CB é o estado termodinamicamente estável.

Na *Figura 17* pode-se ver o diagrama de molhabilidade no espaço de parâmetros "h" por "a" para o caso de superfícies ordenadas e uma gota de raio inicial $100\mu m$, obtida pela minimização de energia do modelo contínuo (*Eqs. 2.1 e 2.2*). O diagrama apresenta as regiões cujos parâmetros reproduzem superfícies com maior tendência ao estado Wenzel, em vermelho, e ao estado Cassie-Baxter, em branco. Pela escala, pode-se ver que a distância dos pilares influencia mais dramaticamente no comportamento da linha de transição de fases que a variação da altura dos pilares, uma vez que "a" varia de 1 à 14 e "h" de 1 à 200. A imagem reproduz para parâmetros maiores o resultado encontrado em ([FERNANDES; VAINSTEIN; BRITO, 2015](#)). O limite dos parâmetros do diagrama é próximo dos valores característicos naturais (da flor de lotus, por exemplo, ([BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997](#))) e de algumas superfícies experimentais ([LACROIX et al., 2005](#); [BORAGNO et al., 2010](#)).

Como previsto pelo modelo teórico, alguns tipos de desordem não alteram o diagrama de molhabilidade, uma vez que criam dispersões na diferença mínima de energia mas não alteram sua média (desordem química e desordem na distância dos pilares: σ_θ e σ_a), já outras alteram a média e o tipo de distribuição (desordem na altura dos pilares: σ_h). Dessa forma, pode-se buscar entender o comportamento das distribuições das energias mínimas obtidas numericamente próximo à linha de transição de estado W/CB.

Na *Figura 18* vê-se na parte superior um diagrama de desordem na altura dos pilares, apresentado em função dos parâmetros: "média da altura dos pilares" ($\langle h \rangle$) e "distância dos pilares" (a). O diagrama mostra a região de estados Cassie-Baxter mais estáveis (pontos de simulação numérica azuis) e a região de estados Wenzel mais estáveis (pontos da simulação numérica vermelhos), tal que os resultados dos modelos numérico e analítico estão em bom acordo, uma vez que a linha de transição teórica dos dados encontra-se onde ocorre a separação dos pontos azuis e vermelhos do modelo numérico. A linha pontilhada é referente à linha de transição para uma superfície ordenada (apresentada na *Fig. 17*), onde pode-se observar uma leve diferença de $\sigma^* = 0.00$ para $\sigma^* = 0.20$, uma vez que a desordem em "h" aumenta a energia do estado CB e tende a diminuir a região deste estado no diagrama de molhabilidade.

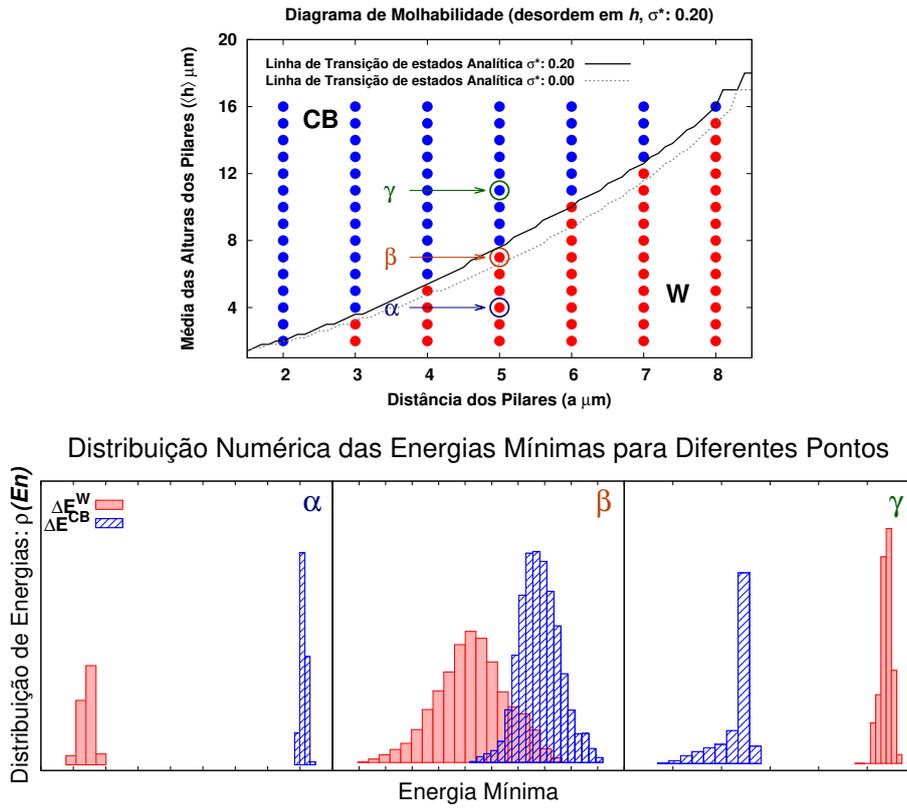


Figura 18 – Superior (a): diagrama de molhabilidade para desordem na altura dos pilares com desvio padrão normalizado $\sigma_h^* = 0.20$, onde se tem o bom acordo entre os resultados numérico (pontos discretos) e teórico (linha contínua de transição), identificando as regiões W e CB. Neste gráfico são identificados ainda 3 pontos para os quais é apresentada a respectiva distribuição de energias mínimas. Inferior (b): Distribuição de energias mínimas para os pontos identificados no diagrama de molhabilidade superior, no ponto α se tem o estado Wenzel como o mais estável para qualquer ponto da superfície, no ponto γ o estado mais estável é o CB e no ponto β apresenta-se a situação de metaestabilidade.

O diagrama representa as regiões de estados para uma desordem na altura equivalente a $\sigma_h^* = 0.20$. São identificados 3 pontos, respectivamente α , β e γ , para os quais a imagem inferior da *Fig. 18* mostra as distribuições de energias mínimas para superfícies descritas por cada conjunto de parâmetros (a , h e $\cos\theta_Y$). Nota-se nas distribuições de energia que o ponto α possui toda a distribuição de energia mínima do estado Wenzel menor que a do estado Cassie-Baxter, já o ponto γ apresenta a situação contrária, onde a distribuição de energias de CB é toda menor que a de W, indicando que não há pontos na superfície em que o estado termodinamicamente mais estável seja o W. Entretanto, o ponto β apresenta uma característica mais peculiar, nele ocorre a superposição das energias mínimas dos dois estados, indicando que para diferentes regiões da superfície, ambos os estados de molhabilidade, CB e W, podem ser termodinamicamente estáveis. Associamos este comportamento em que as distribuições de energia mínimas se cruzam

à ocorrência de coexistência dos dois estados (ou, a partir da definição utilizada neste trabalho, *metaestabilidade*).

Define-se ainda uma representação que identifica a influência da desordem no diagrama de molhabilidade, esta é chamada de diagrama de metaestabilidade. Este diagrama consiste em apresentar uma faixa em torno da linha de transição relativa aos pontos com estados metaestáveis.

Na *Figura 19* mostra-se esta nova representação para o caso com desordem na altura dos pilares (h) com parâmetro de desordem $\sigma_h^* = 0.20$, onde os pontos em amarelo representam a região de metaestabilidade obtida pelo modelo numérico, a área contínua hachurada (verde) mostra a solução numérica das equações do modelo analítico de energia dos dois estados para a desordem em "h" e a linha vermelha representa a transição teórica das fases W e CB originada pelas mesmas equações. Para a obtenção analítica da área hachurada utilizam-se os termos das equações 2.10 e 2.11, onde é definida a área do diagrama para os parâmetros que satisfaçam às seguintes condições. A linha inferior da área verde (que ocorre quando $\Delta E_h^W < \Delta E_h^{CB}$) é definida por $\Delta E_0^W + \delta E_{h|Disp}^W = \Delta E_h^{CB}$. A linha superior da área verde (que ocorre no caso onde $\Delta E_h^W > \Delta E_h^{CB}$) é definida pela igualdade $\Delta E_0^W - \delta E_{h|Disp}^W = \Delta E_h^{CB}$. No caso da desordem em altura "h" para o estado CB (2.11) não é possível definir uma dispersão de energia em torno do valor de

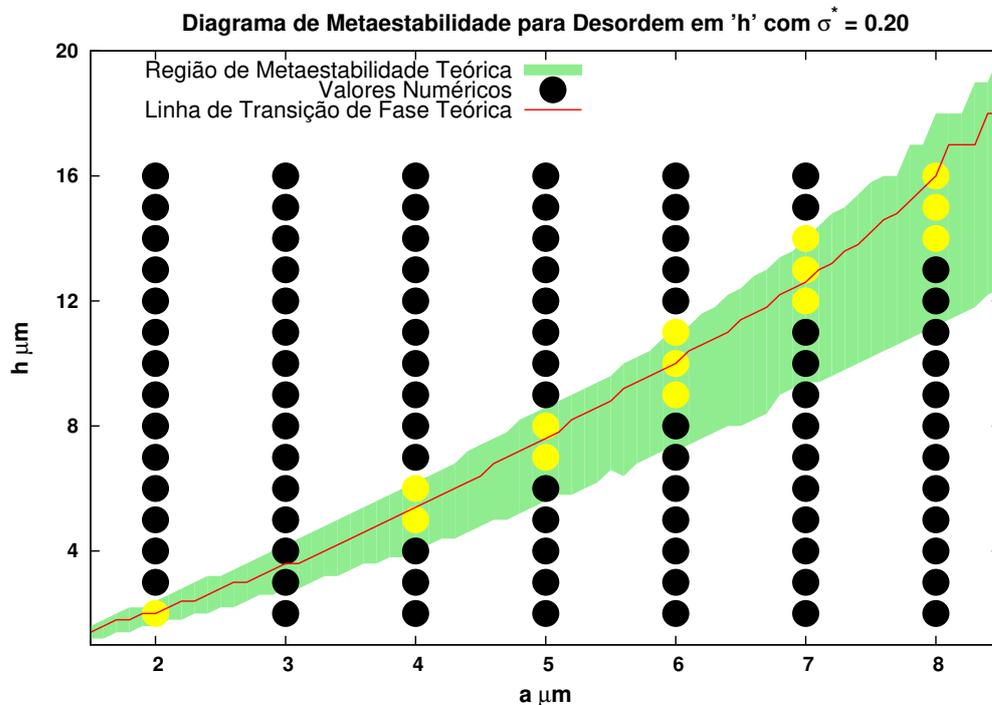


Figura 19 – Diagrama de metaestabilidade para a desordem na altura dos pilares. Os pontos amarelos indicam a região de metaestabilidade numérica, a área hachurada em verde indica a região de metaestabilidade analítica e a linha vermelha a separação analítica da região de estados W e CB menos energéticos.

energia do estado ordenado para o estado CB; o que se faz é analisar o cruzamento da dispersão de ΔE_h^W com a média da energia de CB (ΔE_h^{CB}). Para os outros tipos de desordem, leva-se sempre os dois valores de dispersão em consideração para definir a área de metaestabilidade: se $\Delta E^W < \Delta E^{CB} \Rightarrow \Delta E^W + \delta E_{Disp}^W = \Delta E^{CB} - \delta E_{Disp}^{CB}$ e quando $\Delta E^W > \Delta E^{CB} \Rightarrow \Delta E^W - \delta E_{Disp}^W = \Delta E^{CB} + \delta E_{Disp}^{CB}$, onde os valores δE_{Disp}^S estão definidos nas Eqs. 2.3 e 2.4, para a desordem em " θ_Y "; 2.7 e 2.8, para a desordem em "a" e 2.10, para a desordem em "h".

4.2 Superfícies Quimicamente Não Uniformes e com Texturas Não Regulares

Compreendida a construção dos diagramas de metaestabilidade, pode-se usá-los como indicadores da influência dos tipos de desordens nas superfícies. Nesta seção faremos as análises para uma gota de tamanho $R_0 = 100\mu m$, na seção seguinte exploraremos a extrapolação das análise para gotas maiores.

A *Figura 20* mostra de forma condensada os resultados para os diferentes tipos de desordem ($\cos\theta_Y$, a e h) para 3 graus de desordem diferentes, dados pelo desvio padrão normalizado da distribuição dos parâmetros, ($\sigma^* = 0.00, 0.15$ e 0.30) na forma dos diagramas de metaestabilidade com as respectivas linhas de transição de fase analíticas. O primeiro ponto a se notar são as regiões do diagrama analisadas, enquanto as desordens químicas e da distância dos pilares afetam mais enfaticamente o diagrama na "região mais alta" dos parâmetros ($a \in [8, 14]$ e $h \in [20, 80]$) a desordem na altura dos pilares já influencia desde a "região mais baixa" ($a \in [2, 16]$ e $h \in [2, 8]$), o que novamente evidencia a relevância da desordem em "h" frente à inomogeneidade química e outras não uniformidades geométricas. Nota-se ainda um bom acordo entre modelo e simulações, embora a área de metaestabilidade analítica seja superior à numérica para os casos de desordem química e de altura dos pilares, enquanto a desordem na distância dos pilares apresenta uma maior área de metaestabilidade para o modelo numérico que para o teórico.

Por mais que a *Fig. 20* apresente diferentes escalas de parâmetros para diferentes desordens, pode-se perceber como os diversos tipos de desordem influenciam o diagrama de metaestabilidade. Por exemplo, o aumento da desordem química age sobre todo o diagrama de forma branda, aumentando pouco a área de metaestabilidade. No entanto, o efeito da desordem na distância dos pilares é mais pronunciado, causando uma maior área de metaestabilidade do que no caso da inomogeneidade química. Uma forma de perceber essa comparação é no número de pontos numéricos em amarelo no conjunto de pontos em que $a = 13$ na coluna dos gráficos com desordem $\sigma^* = 0.30$. Pode-se perceber que os parâmetros baixos (relativos a cada desordem) são pouco afetados para pequenos graus de desordem e passam a pertencer as regiões de metaestabilidade.

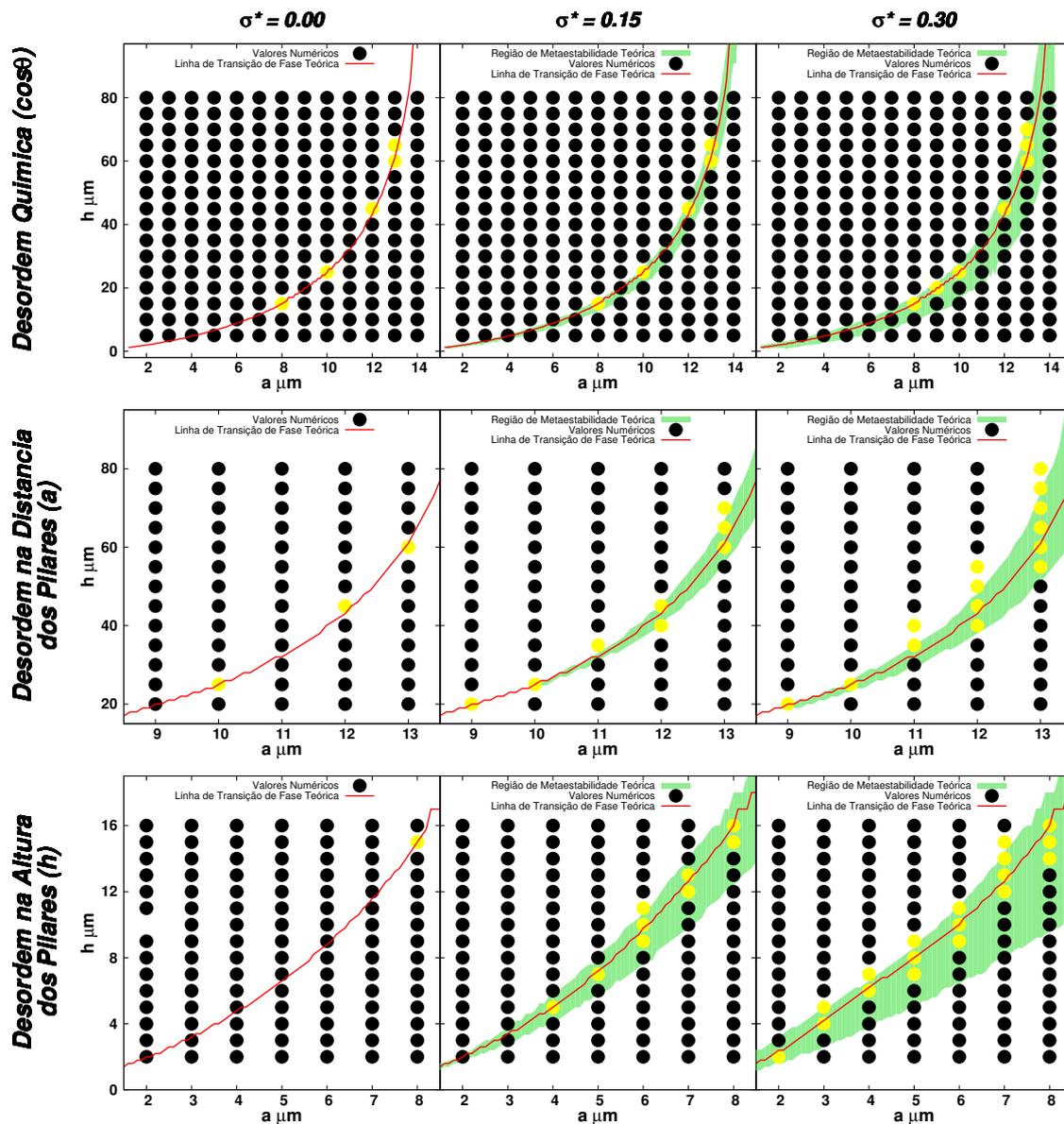


Figura 20 – Apresentação da influência da desordem sobre as superfícies na forma de diagramas de metaestabilidade. Linhas de cima para baixo: Inhomogeneidade Química, Desordem na Distância dos Pilares e Desordem na Altura dos Pilares; da esquerda para a direita as colunas tem desordem gaussiana medida pelo desvio padrão normalizado: $\sigma^* = 0.00$, 0.15 e 0.30 , respectivamente. Os diagramas apresentam os pontos amarelo como pontos de metaestabilidade obtidos pelo modelo numérico, as áreas hachuradas em verde como metaestabilidade teórica e a linha vermelha como a linha de transição de fases obtida analiticamente.

É curioso que para o caso sem desordem ($\sigma^* = 0.00$) apareçam alguns pontos numéricos amarelos que indiquem metaestabilidade, para todas os tipos de desordem. Isso se deve ao fato de uma superfície ordenada apresentar alguns poucos valores de energia diferentes. Ao depositar a gota em um pixel (x, y) da superfície, este pixel deve reproduzir o mesmo valor de energia mínima para a gota que o pixel $(x + d, y + d)$ (uma vez que

reproduzem exatamente a mesma "vizinhança", em termos de redes periódicas). Entretanto, os pixels intermediários apresentarão energias diferentes, criando distribuições de energias mínimas com pequena dispersão (d^2 valores de energia) e alta frequência, onde, para superfícies próximas a linha de transição de estados, podem se cruzar e apresentar supostos estados de metaestabilidade.

Por fim, vale notar que a diferença teórica da desordem na altura dos pilares gera uma área de metaestabilidade grande em relação as outras duas analisadas. Não é difícil compreender o porquê deste comportamento, se se pensar em termos da transição dos estados, mais especificamente na energia do estado CB (Eq. 2.11), é fácil ver que qualquer diferença da desordem já apresentará um aumento da energia média do estado repelente, modificando a linha de transição de fases e ainda mais a região de metaestabilidade. Assim, mesmo não se podendo prever a dispersão da energia do estado CB (δE_{Disp}^{CB}), os resultados numéricos indicam que considerar a área de metaestabilidade a partir do ponto em que a dispersão do estado W cruza a média do estado CB não apresenta grandes erros, o que é confirmado pela inspeção da distribuição de energias mínimas do estado CB obtidas numericamente.

4.3 Efeito da Desordem na Escala de Tamanho da Gota

Outro aspecto importante de análise da desordem em superfícies super hidrofóbicas é o quanto a não homogeneidade da superfície afeta as propriedades de molhabilidade em relação ao tamanho das gotas depositadas. Devido a limitações computacionais, o método de consideração numérica da desordem não permite que sejam simuladas gotas muito grandes (escalas termodinâmicas, $R_0 \approx 6000\mu m$) em tempos factíveis. Entretanto, o tamanho da gota depositada não afeta o método de solução do modelo analítico, se não apenas como um parâmetro das equações, permitindo assim a extrapolação teórica para gotas de tamanho real.

Esta seção tem por objetivo mostrar a influência da desordem para gotas com tamanho real para os três tipos de desordem.

Na *Figura 21* pode-se ver a dependência das áreas de metaestabilidade para diferentes raios de deposição de gotas em superfícies com desordem na altura dos pilares. A imagem apresenta em azul as áreas de metaestabilidade relativas aos diagramas de molhabilidade da superfície, onde a linha em vermelho é a linha de transição de fase do modelo analítico. A imagem mostra que para gotas maiores a linha de transição de fase ocorre para alturas menores dos pilares, e conseqüentemente a área de metaestabilidade também.

Um comportamento estranho que surge na análise para raios maiores é a aproximação da parte superior da área de metaestabilidade à linha de transição das fases.

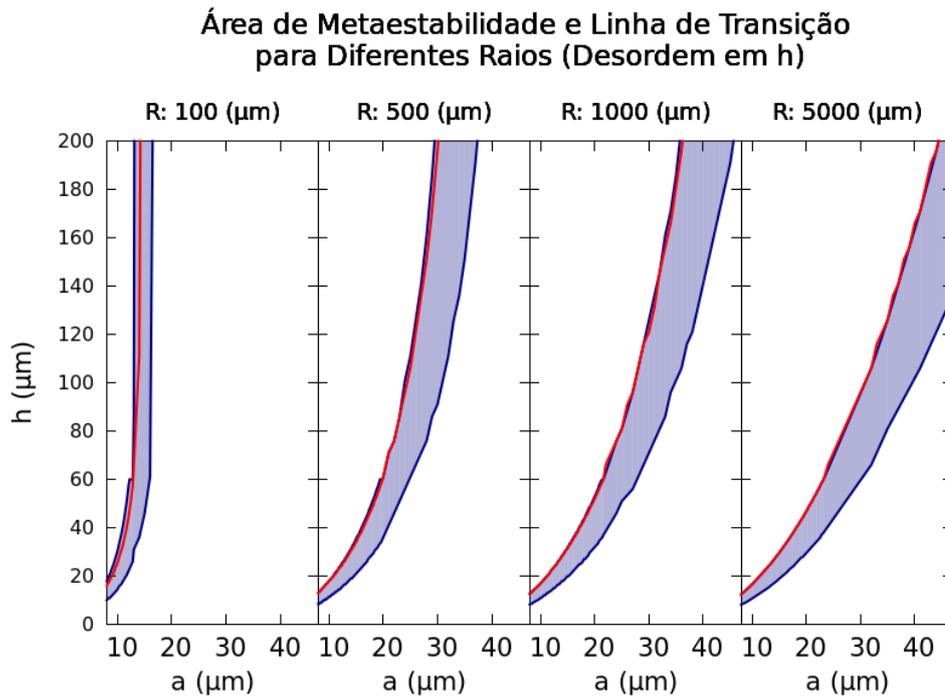


Figura 21 – Imagem que mostra a área de metaestabilidade, em azul, em torno da linha de transição de fases, em vermelho, para os diagramas de molhabilidade de uma superfície com desordem na altura dos pilares, com alto grau de desordem ($\sigma^* = 0.30$), e diferentes tamanhos de gotas depositadas.

Este comportamento pode ser explicado pelas características das superfícies, por exemplo, tomando em análise superfícies com diferentes valores médios da altura dos pilares ($\langle h \rangle$) e mesmo valor de distância dos pilares (a), que simbolizam uma linha vertical no diagrama de metaestabilidade, tem-se que a partir do momento em que se obtém uma superfície hidrofóbica, quando cruza-se a linha de transição do estado W para o CB, o estado de menor energia passa a ser o da gota completamente repelida do espaço interior aos pilares da superfície. Para uma superfície neste regime, o processo de minimização de energia do estado W encontrará um ponto de mínima energia tão repelido quanto possível da superfície, Como este estado é definido com pelo menos uma coluna de água tocando a base da superfície, ele nunca reproduzirá exatamente o estado CB, e mais, diferirá deste pela energia de uma coluna de água de volume w^2h ($\gamma_{GL}4wh$).

Aqui pode-se compreender o porquê da grande dificuldade dos trabalhos recentes da literatura em se encontrar transições de W para CB, uma vez que qualquer definição do estado W se torna de ocorrência "não natural" sob circunstâncias hidrofóbicas. Ainda mais, este resultado (sem dependência temporal) corrobora os resultados de metaestabilidade dinâmica da literatura (com dependência temporal) e mostra que talvez a definição de metaestabilidade usada aqui possa ter alguma relação com a utilizada nos estudos contemporâneos.

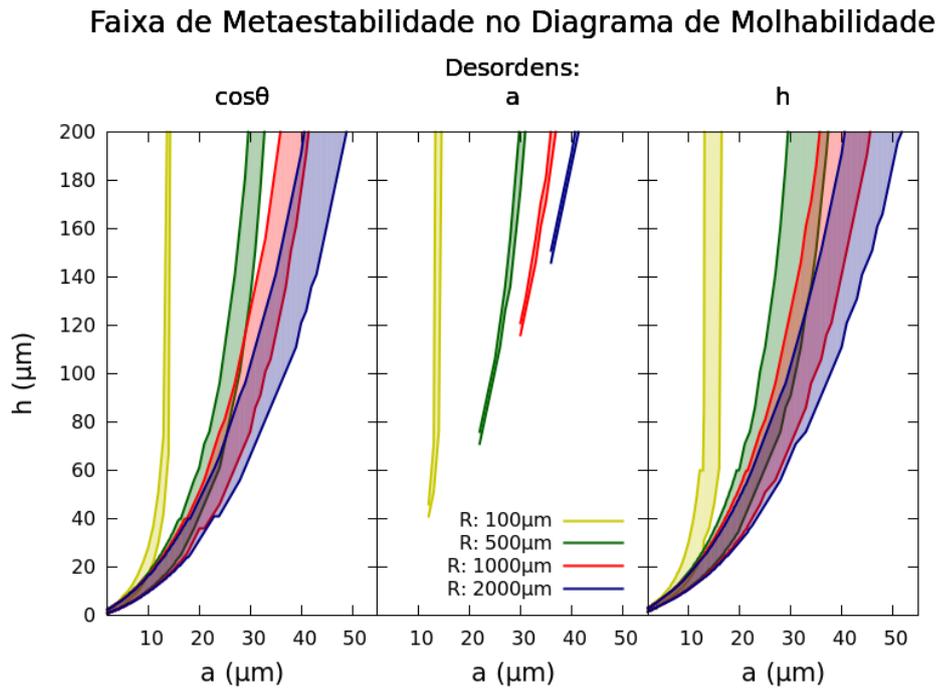


Figura 22 – Diagramas de metaestabilidade para os três tipos de desordem, com o maior grau das desordens ($\sigma^* = 0.30$), e diferentes tamanhos de gota depositadas.

A *Figura 22*, por sua vez, mostra os comportamentos das áreas de metaestabilidade no diagrama de molhabilidade para os 3 tipos de desordens e raios iniciais das gotas de $100\mu m$ a $2000\mu m$. A figura apresenta dados obtidos do modelo teórico na região de $a \in [0 : 50]$ e $h \in [0 : 200]$, onde frente às desordens estes parâmetros se tornam as respectiva médias $\langle a \rangle$ e $\langle h \rangle$. O primeiro fator a se notar é um resultado que já aparece na *Fig. 21*, onde as áreas de metaestabilidade se estendem para além do diagrama. Os limites do intervalo são definidos a partir dos tomados para o diagrama de molhabilidade, com mesmo limite para "h" e correspondente "a" (*Fig. 17*).

É interessante notar que para a desordem na distância dos pilares (σ_a) o comportamento é diferente e apresenta faixas de metaestabilidade bem mais estreitas que para os diagramas de não uniformidade na altura dos pilares e de desordem química das superfícies. As faixas seguem a evolução da linha de transição de fases, mas são muito pouco significativas frente às outras desordens. Este comportamento pode ser compreendido pelo fato de a desordem na distância dos pilares ser um fator que afeta apenas a energia da borda do disco da base da gota (disco de contato da gota com a superfície), enquanto para os outros tipos de inhomogeneidade a desordem afeta a energia de todo o interior do disco da base da gota.

Por fim, uma síntese da importância da desordem em relação ao tamanho da gota é apresentada na *Figura 23*, onde se mostra a influência da desordem para diferentes raios iniciais das gotas depositadas, nos três tipos de desordem. A normalização é feita a partir

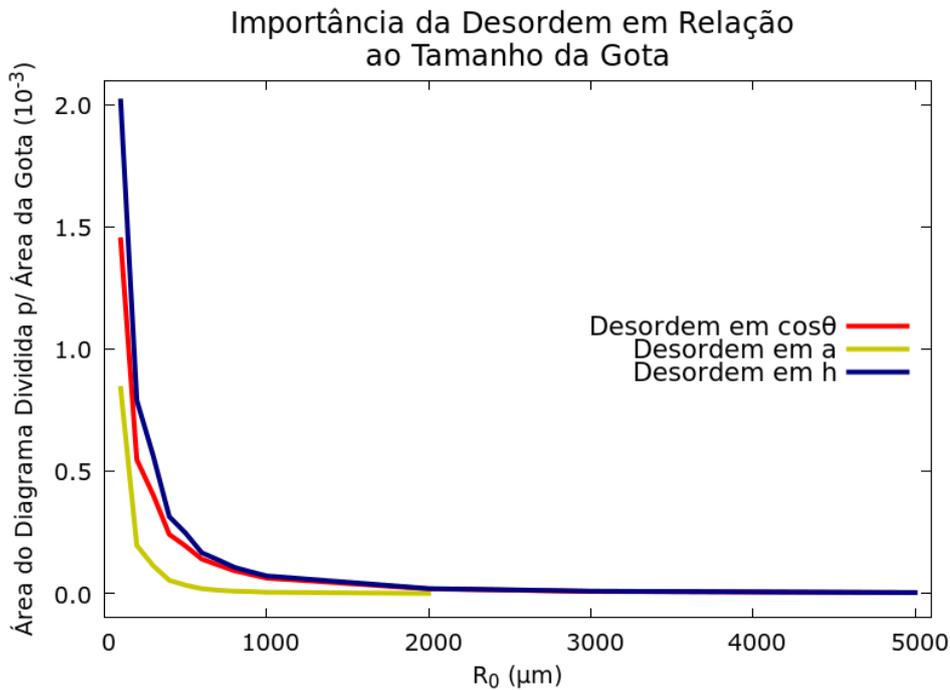


Figura 23 – Representação da área da faixa de metaestabilidade do diagrama de molhabilidade para diferentes tamanhos de gotas. Nesta representação pode-se ver mais claramente a forte influência das desordens para gotas menores e a estagnação dessa dependência com o aumento da gota.

de algum parâmetro de referência da gota, onde se busca uma variável adimensional. Assim, normaliza-se a área da região de metaestabilidade (unidades de $(\mu\text{m})^2$) pela informação da área esférica total da gota ($4\pi R_0^2$ também em $(\mu\text{m})^2$).

Claramente pode-se notar como os 3 tipos de desordem perdem importância rapidamente com o aumento do volume da gota, aparentemente, este decaimento da influência da desordem parece se comportar exponencialmente em função do aumento da gota. Percebe-se ainda que, como esperado a partir da *Fig. 22*, a desordem em "a" tem ainda menos influência do grau da desordem, em relação aos outros tipos de inhomogeneidade, indo a zero para valores bem menores de raio.

Assim, para valores termodinâmicos de gotas (Volume $\approx 1(\text{mm})^3 \Rightarrow R_0 \approx 6000\mu\text{m}$), o modelo proposto indica que a desordem tem pouca influência nos estados finais da gota. Entretanto, em experimentos de evaporação onde o volume da gota diminui ao longo do tempo, a desordem da superfície pode se tornar um fator relevante para entender as propriedades de molhabilidade das superfícies.

Conclusão

Normalmente as abordagens teóricas se restringem a superfícies ordenadas espacial e quimicamente. No entanto, as superfícies reais são desordenadas (BORAGNO et al., 2010; QUÉRÉ, 2008). Assim, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da desordem nas propriedades de molhabilidade da gota a partir da proposição de um novo método numérico de análise de molhabilidade de superfícies em conjunção com desenvolvimento e análise teórica.

Trabalhando-se os modelos teóricos que vêm sendo desenvolvidos desde o século XIX (YOUNG, 1805; WENZEL, 1936; CASSIE; BAXTER, 1944; QUÉRÉ, 2008), de algumas aproximações e da consideração de desordens gaussianas, pela praticidade analítica que elas fornecem, desenvolveu-se uma abordagem abrangente para encarar a influência das desordem dos parâmetros de altura e distância dos pilares (σ_h e σ_a) e inomogeneidades químicas (σ_θ) na molhabilidade de superfícies.

É importante notar a influência da desordem gaussiana em cada um dos parâmetros analisados:

- **Desordem em " θ_Y ":** A desordem química é de fácil implementação numérica e análise teórica. Ela não modifica a média das energias de minimização de ambos os estados, Wenzel (W) e Cassie-Baxter (CB), e, conseqüentemente, não modifica a linha de transição de fases destes estados no diagrama de molhabilidade. A desordem no fator químico apenas aumenta a dispersão da distribuição de energias mínimas dos dois estados, o que gera áreas de metaestabilidade que afetam todas as regiões em torno da linha de transição de fase do diagrama de metaestabilidade.
- **Desordem em "a":** A desordem na distância dos pilares primeiros vizinhos tem implementação numérica mais delicada. Tal e qual a desordem no tipo químico, ela não modifica a média das energias mínimas dos dois estados considerados, W e CB, se não apenas aumenta a dispersão das distribuições destes. Entretanto, diferente da desordem química, o desenvolvimento analítico da desordem em "a" mostra que este é um efeito que atinge apenas as bordas do disco base da gota (disco 2D da área de contato da gota com a superfície, 11.a) e não na área do seu interior, tornando o efeito da desordem na distância muito menor que os outros tipos de desordem. Este efeito fraco explica o porquê da ocorrência de metaestabilidade para parâmetros tão grandes do diagrama, em comparação ao outros tipos de desordem.
- **Desordem em "h":** A desordem na altura dos pilares tem fácil implementação numérica e é o tipo de inomogeneidade que apresenta resultados mais significativos.

É a única desordem que modifica a linha de transição de fases, tornando o estado repelente (CB) menos provável para alguns parâmetros. Ela ainda apresenta a maior faixa de metaestabilidade nos diagramas, e, mesmo sem a possibilidade de obtenção analítica da dispersão de energia do estado CB, os valores numéricos e teóricos possuem boa convergência.

Vale notar ainda que a definição de metaestabilidade utilizada no trabalho, a partir da coexistência dos dois estados termodinamicamente estáveis de molhabilidade para os mesmos parâmetros de uma superfície desordenada, tende a reproduzir resultados da literatura sobre efeitos de transições de fases e metaestabilidade dinâmicas. Ou seja, a assimetria da faixa de metaestabilidade mostra que para gotas grandes não existe estado W metaestável e para todos os tamanhos existe CB metaestável, resultado obtido nos estudos experimentais de (MONGEOT et al., 2010) e (MONGEOT et al., 2010) sobre transições espontâneas de CB para W.

Pode se ainda entender a conclusão de (CONINCK; DUNLOP; HUILLET, 2013) sobre a super hidrofobicidade ser robusta à desordem, pois de fato é. Apesar de a desordem criar regiões de metaestabilidade em torno das faixas de transição e uma diminuição efetiva da região do estado CB menos energético, para a desordem em "h", para a conjunção certa de parâmetros (a e h) existem pontos na região CB que não são afetados pela desordem, mantendo para estas superfícies características de super hidrofobicidade.

Ainda, demonstra-se ao término da seção de resultados que os efeitos da desordem se tornam ínfimos para gotas maiores. Ou seja, a partir de $R_0 \approx 2000\mu m$ não se vê mais efeito da inomogeneidade da superfície sobre as gotas; exceto para o caso de desordem na altura dos pilares, uma vez que ainda se pode captar um vestígio da desordem na linha de transição dos estados de molhabilidade para experimentos (ou simulações) suficientemente acurados. Mas a desordem é extremamente relevante para o comportamento de gotas pequenas, em experimentos como evaporação (GROSS; VARNIK; RAABE, 2009) ou nucleação de líquidos.

Por fim, o ponto mais importante do trabalho surge no bom acordo entre o método numérico proposto e o desenvolvimento analítico. Afirmado-se a validade do método numérico, pode-se partir para outros tipos de distribuições para a desordem dos parâmetros, estas podem ser trivialmente implementadas na altura dos pilares e do tipo químico de interação superfície-líquido; mas devem ser mais bem pensadas para a distribuição das distâncias dos pilares, uma vez que esta é feita a partir de uma média bem definida e algumas considerações de ordem não linear (vide *Apêndice A*).

Referências

- ANBARSOOZ, M. A numerical study on drag reduction of underwater vehicles using hydrophobic surfaces. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*, SAGE Publications Sage UK: London, England, p. 1475090217740470, 2017. Citado na página 11.
- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, v. 202, n. 1, p. 1–8, Apr 1997. ISSN 1432-2048. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s004250050096>>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 38.
- BLOSSEY, R. Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 5, p. 301–306, 2003. Citado na página 11.
- BORAGNO, C. et al. Transition from heterogeneous to homogeneous regime in disordered superhydrophobic surfaces. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, The Surface Science Society of Japan, v. 8, p. 275–277, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 11, 12, 38 e 47.
- BUSH, J. W.; HU, D. L.; PRAKASH, M. The integument of water-walking arthropods: form and function. *Advances in insect physiology*, Elsevier, v. 34, p. 117–192, 2007. Citado na página 11.
- CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, v. 40, p. 546–551, 1944. Citado 3 vezes nas páginas 10, 15 e 47.
- CHENG, E.; COLE, M. W. Physical adsorption near an oblique corner. *Physical Review B*, APS, v. 41, n. 14, p. 9650, 1990. Citado na página 11.
- COLLET, P. et al. From substrate disorder to contact angle hysteresis, and back. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 291, n. 2, p. 291–298, 2013. Citado na página 11.
- COLLET, P. et al. Dynamics of the contact line: Contact angle hysteresis. *Physical review letters*, APS, v. 79, n. 19, p. 3704, 1997. Citado na página 11.
- CONINCK, J. D.; DUNLOP, F.; HUILLET, T. Is superhydrophobicity robust with respect to disorder? *The European Physical Journal E*, Springer, v. 36, n. 9, p. 104, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 11, 12 e 48.
- EISENBERG, B.; SULLIVAN, R. Why is the sum of independent normal random variables normal? v. 81, 01 2008. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 53.
- FERNANDES, H. C. M.; VAINSTEIN, M. H.; BRITO, C. Modeling of droplet evaporation on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, v. 31, n. 27, p. 7652–7659, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 12, 21 e 38.
- GROSS, M.; VARNIK, F.; RAABE, D. Fall and rise of small droplets on rough hydrophobic substrates. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 88, n. 2, p. 26002, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 48.

GROU, G. et al. Relation between the size of fog droplets and their contact angles with cr39 surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 37, n. 23, p. 3350, 2004. Citado na página 11.

HERMINGHAUS, S. Wetting on random roughness: the ubiquity of wenzel prewetting. *arXiv preprint arXiv:1203.5215*, 2012. Citado na página 11.

HERMINGHAUS, S. Wetting, spreading, and adsorption on randomly rough surfaces. *The European Physical Journal E*, Springer, v. 35, n. 6, p. 43, 2012. Citado na página 11.

KIM, D.; PUGNO, N. M.; RYU, S. Wetting theory for small droplets on textured solid surfaces. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 37813, 2016. Citado na página 11.

LACROIX, L.-M. et al. Tuneable rough surfaces: A new approach for elaboration of superhydrophobic films. *Surface Science*, v. 592, n. 1, p. 182 – 188, 2005. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602805008101>>. Citado na página 38.

LEE, H. et al. Zwitter-wettability and antifogging coatings with frost-resisting capabilities. *American Chemical Society Nano*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 2172–2185, 2013. Citado na página 11.

MEULER, A. J.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E. Exploiting topographical texture to impart icephobicity. *American Chemical Society Nano*, v. 4, n. 12, p. 7048–7052, 2010. Citado na página 11.

MONGEOT, F. B. de et al. Wetting process in superhydrophobic disordered surfaces. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 7, p. 1409–1412, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 11, 37 e 48.

NAYAK, P. Random process model of rough surfaces in plastic contact. *Wear*, Elsevier, v. 26, n. 3, p. 305–333, 1973. Citado na página 11.

OGILVY, J.; FOSTER, J. Rough surfaces: Gaussian or exponential statistics? *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 22, n. 9, p. 1243, 1989. Citado na página 11.

PARK, J.; MOON, J. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, v. 22, n. 8, p. 3506–3513, 2006. Citado na página 11.

PRAKASH, S.; XI, E.; PATEL, A. J. Spontaneous recovery of superhydrophobicity on nanotextured surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, p. 201521753, 2016. Citado na página 12.

QUÉRÉ, D. Wetting and roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 38, p. 71–99, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 10, 14, 15 e 47.

RASCÓN, C.; PARRY, A. Geometry-dominated fluid adsorption on sculpted solid substrates. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 407, n. 6807, p. 986, 2000. Citado na página 11.

SAVVA, N.; KALLIADASIS, S.; PAVLIOTIS, G. A. Two-dimensional droplet spreading over random topographical substrates. *Physical review letters*, APS, v. 104, n. 8, p. 084501, 2010. Citado na página 11.

SILVESTRINI, M. *Molhabilidade de Superfícies Reentrantes*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.

TSAI, P. et al. Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures. *Phys. Rev. Lett.*, v. 104, n. March, p. 116102, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 12.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936. Citado 3 vezes nas páginas 10, 14 e 47.

YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, JSTOR, v. 95, p. 65–87, 1805. Citado 3 vezes nas páginas 10, 13 e 47.

APÊNDICE A – Demonstração: desordem gaussiana 2D gera distribuição gaussiana da distância dos pilares para os primeiros vizinhos.

Na seção teórica de desordem na distância dos pilares é dito que ao se tomar uma superfície ordenada de pilares com distâncias "d" um do outro e desordená-los de forma gaussiana em 2 dimensões obtém-se uma distribuição igualmente gaussiana da distância dos pilares, para os seus primeiros vizinhos. Esta afirmação pode ser confirmada matematicamente.

Tomando-se por simplicidade pilares pontuais ($w \rightarrow 0$). A distância entre dois pontos ($P_1 = (\xi_1, \psi_1)$ e $P_2 = (\xi_2 + \langle a \rangle, \psi_2)$) sorteados aleatoriamente em duas dimensões por distribuições gaussianas iguais, centradas no mesmo ponto ($\langle \xi \rangle = \langle \psi \rangle = 0$ e $Var(\xi) = Var(\psi) = \sigma^2$) é dada por:

$$d(P_1, P_2) = \sqrt{(\langle a \rangle + \xi_2 - \xi_1)^2 + (\psi_2 - \psi_1)^2}. \quad (\text{A.1})$$

Pelo teorema da soma (subtração) de variáveis estocásticas (EISENBERG; SULLIVAN, 2008) sem correlação, tem-se que a distribuição $\chi \equiv \xi_2 - \xi_1 = \psi_2 - \psi_1$ tem os momentos dados por $\langle \chi \rangle = \langle \xi_2 \rangle - \langle \xi_1 \rangle = 0$ e $Var(\chi) = Var(\xi_2) + Var(\xi_1) = \sigma^2 + \sigma^2 = 2\sigma^2$. E assim:

$$d(P_1, P_2) = \sqrt{(\langle a \rangle + \chi)^2 + \chi^2}, \quad (\text{A.2})$$

onde a adição da constante $\langle a \rangle$ à distribuição χ representa apenas uma translação da média.

A partir das novas distribuições $X \equiv (\langle a \rangle + \chi)^2$ e $Y = \chi^2$, têm-se as médias $\langle Y \rangle = \langle \chi^2 \rangle = \sigma^2$ e $\langle X \rangle = \langle \langle a \rangle^2 + 2\langle a \rangle\chi + \chi^2 \rangle = \langle a \rangle^2 + \sigma^2$. Já a variância deve ser calculada com um pouco mais de cuidado, a partir da definição: $Var(\xi) = \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2$, pode-se calcular as novas variâncias para X e Y :

$$Var(Y) = Var(\chi^2) = \langle \chi^4 \rangle - \langle \chi^2 \rangle^2 = 2\sigma^4 + 4\sigma^2 \langle \chi \rangle^2 = 2\sigma^4, \quad (\text{A.3})$$

$$Var(X) = Var((\langle a \rangle + \chi)^2) = 2\sigma^4 + 4\sigma^2 \langle \langle a \rangle + \chi \rangle^2 = 2\sigma^4 + 4\sigma^2 \langle a \rangle^2. \quad (\text{A.4})$$

Somando-se agora as distribuições pode-se obter o argumento da raiz: $Z = X + Y$, pelo teorema de somas gaussianas para variáveis independentes, $\langle Z \rangle = \langle X \rangle + \langle Y \rangle = \langle a \rangle^2 + 2\sigma^2$ e $Var(Z) = Var(X) + Var(Y) = 4\sigma^2(\sigma^2 + \langle a \rangle^2)$. Assumindo-se então sem perda de

generalidade a representação da variável estocástica como: $Z = \langle Z \rangle \pm \sqrt{\text{Var}(Z)}$ e lembrando da relação $\sigma^* = \sigma/\langle a \rangle$, obtém-se:

$$\begin{aligned} d(P_1, P_2) &= \sqrt{X + Y} = \sqrt{Z}, \\ d(P_1, P_2) &= \sqrt{\langle a \rangle^2 + 2\sigma^2 \pm 2\sigma\sqrt{\sigma^2 + \langle a \rangle^2}} = \langle a \rangle \sqrt{1 + 2(\sigma^*)^2 \pm 2\sigma^* \sqrt{(\sigma^*)^2 + 1}}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

como $\sigma^* < 1$ e $(\sigma^*)^2$ é bem pequeno em relação à unidade, pode-se expandir as raízes:

$$\begin{aligned} d(P_1, P_2) &= \langle a \rangle \sqrt{1 + 2(\sigma^*)^2 \pm 2\sigma^* \left(1 + \frac{1}{2}(\sigma^*)^2 - O((\sigma^*)^4)\right)}, \\ d(P_1, P_2) &= \langle a \rangle \left[1 + \frac{1}{2} \left(\pm 2\sigma^* + 2(\sigma^*)^2 \pm (\sigma^*)^3 \mp O((\sigma^*)^4)\right)\right] \approx \langle a \rangle \pm \sigma + \langle a \rangle (\sigma^*)^2. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Como $\max(\sigma^*) = 0.30 \Rightarrow \max((\sigma^*)^2) = 0.09$, a aproximação da distância dos pilares como gaussiana é válida dentro de um limite dos parâmetros de desordem. Por exemplo, o valor de desordem (desvio padrão normalizado) $\sigma^* = 0.30$ representa um erro de aproximadamente 10% na média da distribuição de distâncias dos pilares ($\langle d(P_1, P_2) \rangle = \langle a \rangle (1 + (\sigma^*)^2) \geq \langle a \rangle$). Tendo-se em mente o desvio de no máximo 10% da distribuição de distância dos pilares para uma distribuição gaussiana, a fim de se poder compará-la com o método numérico pode-se considerá-la gaussiana da forma:

$$\rho(a) = d(P_1, P_2) \approx \langle a \rangle \pm \sigma. \quad (\text{A.7})$$

Como a expressão representa a distância de dois pontos quaisquer desordenados de forma gaussiana e distância média imposta $\langle a \rangle$, pode-se facilmente generalizar a expressão para a distribuição das distâncias de todos os pilares aos seus primeiros vizinhos. Dessa forma, pode-se ver que a distribuição gaussiana dos pilares em duas dimensões, gera a mesma distribuição das distâncias dos pilares, gaussiana com mesma variância σ^2 e média $\langle a \rangle$.

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{GL}}} \quad (\text{A.8})$$