

Márcio Roberto da Silva Oliveira

**SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS OBTIDAS ATRAVÉS DE
MICROESTRUTURAS LITOGRAFADAS**

São Paulo
2011

Márcio Roberto da Silva Oliveira

**Superfícies Super-hidrofóbicas obtidas através de Microestruturas
Litografadas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Programa de Pós-graduação da Engenharia
Elétrica.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cecília Barbosa
da Silveira Salvadori

São Paulo
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de novembro de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Oliveira, Márcio Roberto da Silva

**Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microes -
truturas litografadas / M.R.S. Oliveira. -- ed.rev. -- São Paulo,
2011.**

106 p.

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrô-
nicos.**

**1.Superfícies 2.Litografia (Processos de impressão) 3.Microe-
letrônica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Depar-
tamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.**

*Como o escultor que apenas fez de um bloco
A estátua – com supremo e nobre afinco
Estuda a natureza num só foco: A prata,
o silício, o cobre, o ferro, o bronze, o zinco...*

Cruz e Souza (1861 - 1898)

*Dedico este trabalho à Eliane,
carinhosamente.*

Agradecimentos

Agradeço à Prof^ª. Maria Cecília Salvadori pela orientação sempre precisa e metódica ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas do LFF pelo companherismo e ajuda mútua na realização dos experimentos. Agradeço ao Prof. Ronaldo Mansano (EPUSP) e a Prof^ª. Denise Petri (IQUSP) pelas dicas na execução de experimentos e empréstimos de reagentes. Agradeço também aos professores Prof. Frank Quina (IQUSP) e Prof. Amilcar Machulek (UFMS) pela ajuda na confecção da expositora de UV. Agradeço imensamente aos técnicos de eletrônica e mecânicos da FAP do Instituto de Física (IFUSP) pela indescritível eficácia e eficiência na execução de peças e sistemas. Ao técnico de laboratório Odair Gimenes Martins, agradeço pela ajuda na instalação e uso de softwares como o QTiplot, Sage, Scilab e Latex. Tenho também um agradecimento todo especial aos bibliotecários da USP por suas extraordinárias solitudes e pelas constantes boas surpresas que fui beneficiado devido à implementação de novos canais de pesquisa e oferecimento de treinamentos. Sou também muito agradecido aos vigilantes e recepcionistas do prédio Basilio Jafet pela convivência e amizades construídas ao longo destes anos. E, por fim, agradeço à EPUSP pelo acolhimento do nosso projeto, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro.

Resumo

Aqui apresentamos um modelo teórico para superfícies super-hidrofóbicas que são formadas por superfícies contendo padrões periódicos na forma de microcavidades. Com este modelo obtivemos a relação ideal entre profundidade e diâmetro das cavidades para que a superfície manifeste seu caráter super-hidrofóbico. Assim, fabricamos superfícies em PDMS (popular silicone) capazes de produzir ângulos de contato elevados. Produzimos amostras contendo microcavidades específicas (paralelepípedas, hexagonais e cilíndricas) as quais foram microfabricadas por litografia de feixes de elétrons e caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), e medidas de ângulo de contato. Os padrões das microcavidades das superfícies produzidas seguiram as considerações da teoria e as medidas dos ângulos de contato de avanço e recesso mostram boa concordância com as previsões do modelo. Portanto, podemos afirmar que a teoria aqui descrita permite projetar superfícies altamente hidrofóbicas.

Palavras-chave: Efeito Lótus, Super-hidrofobia, Microcavidades.

Abstract

Here we present a theoretical model for super-hydrophobic surfaces formed by surfaces containing periodic patterns in the form of microcavities. With this model we obtained the ideal relationship between depth and diameter of the cavities so that the surface expresses a super-hydrophobic character. Thus manufacture of PDMS surfaces (with known silicone) is capable of producing high contact angles. We produced samples containing specific microcavities (parallelepipeds, hexagonal and cylindrical) which have been microfabricated by electron beam lithography and characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. The patterns of the surfaces of the cavities produced following the considerations of theory and measurements of advancing and receding contact angles show good agreement with the model predictions. Therefore, we can attest that the theory described here allows the design of highly hydrophobic surfaces.

Keywords: Lotus Effect, Superhydrophobia, Microcavities.

Sumário

Agradecimentos	iii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Tabelas	xv
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Molhabilidade	2
1.2 Tensão superficial	4
1.3 Ângulo de contato e Equação de Young	5
1.4 Capilaridade	7
1.5 Modelo de Wenzel	8
1.6 Modelo de Cassie-Baxter	10
1.7 Superposição de micro e nanoestruturas em superfícies	11
1.8 Escala de molhabilidade	12
Capítulo 2	13
Modelo Teórico	13
Capítulo 3	27
Procedimentos	27
3.1 A escolha de um material hidrofóbico	27
3.2 Caracterização do PDMS para planeamento das microcavidades	28
3.3 Deposição de PDMS sobre a peça com microcavidades em SU-8	29
3.3.1 Preparação do substrato de Si	30
3.3.2 Procedimento da fabricação da peça com microcavidades em SU-8	31
3.3.3 Sensibilização e revelação do SU-8	32
3.3.4 Modificação do SU-8	34
3.3.5 Deposição da Primeira Camada de SU-8	34
3.3.6 Deposição da Segunda Camada de SU-8	35
3.3.7 Replicação das microcavidades em PDMS	36
3.3.8 Deposição de PDMS sobre a peça com microtorres em PDMS	38
3.4 Caracterização	38
3.4.1 Ângulo de Contato	38
3.4.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	40
3.4.3 <i>Atomic Force Microscopy</i> (AFM)	42
Capítulo 4	44
Resultados e discussão	44

4.1.1	Comparações entre réplicas positivas e negativas em PDMS	49
4.1.2	Limites das morfologias contendo microcavidades.....	53
4.1.3	Imersão da superfície em água	56
Capítulo 5	60
Conclusões	60
Capítulo 6	62
Continuidade do trabalho	62
Anexo A	63
Molhabilidade das microcavidades de SU-8	63
Anexo B	66
Modificação da hidrofobia da superfície por plasma	66
B.1	Funcionalização de SU-8 por plasma de O ₂	68
B.2	Funcionalização de PDMS por plasma de SF ₆	68
Anexo C	70
Modificação da hidrofobia do PDMS por <i>Spray</i> Água-repelente	70
C.1	Aplicação de <i>Spray</i> Scotchgard sobre PDMS.....	70
C.2	Aplicação de Meltonian sobre PDMS.....	72
Anexo D	75
Programas	75
D.1	Cálculo de h versus R	75
D.2	Cálculo de Ângulos de contato de Avanço e Recesso.....	77
D.3	Cálculo de α versus R	81
Anexo E	84
Circuito Elétrico da Expositora de Ultravioleta	84
Anexo F	85
Publicações em periódicos internacionais	85
F.1	Design and fabrication microcavities-array superhydrophobic surfaces	85
F.2	Design and fabrication of superhydrophobic surfaces	92
formed of microcavities.....	92	92
Anexo G	96
Participação em Congresso Internacional.....	96	96
Anexo H	97
Participação em Congresso Nacional	97	97
Anexo I	98
Tratamento dos resíduos gerados nesta pesquisa	98
I.1	Características dos resíduos	98
I.2	Procedimentos	99
Bibliografia	100

Lista de Abreviaturas

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>)
NPGS	Sistema de Nanolitografia no Microscópio Eletrônico de Varredura (<i>Nano Patterning Generation Systems</i>)
AFM	Microscopia de Forças Atômicas (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
PDMS	Polidimetilsiloxano (<i>Polydimethylsiloxane</i>)
CAM	Medidas de Ângulos de Contato (<i>Contact Angle Measurements</i>)
SU-8	Fotoreviste negativo baseado em resina epóxi
PMMA	Fotoreviste positivo baseado em Poli(metilmetacrilato)

Lista de Símbolos

θ	Ângulo de contato
θ^*	Ângulo de contato de superfície heterogênea
θ_{av}	Ângulo de contato de Avanço
θ_{re}	Ângulo de contato de Recesso
ϕ	Fração de sólido em contato com o líquido
ϕ_s	Fração de área de superfície sólida contendo microcavidades
ξ	Altura da gota
R	Raio inscrito na cavidade
h	Profundidade da cavidade
β	Menor espaçamento entre as cavidades
ρ	Densidade
g	Aceleração da gravidade
P_0	Pressão atmosférica
P_c	Pressão no interior da cavidade
ΔP	Diferença de pressão no interior da cavidade
V_i	Volume da cavidade
V_c	Volume de ar confinado na cavidade sob pressão P_c
V_{cap}	Volume da calota esférica convexa
V_{cap}^*	Volume da calota esférica côncava
c_c	Coefficiente de volume cilíndrico
c_p	Coefficiente de volume paralelepípedo
c_h	Coefficiente de volume hexagonal
σ	Tensão superficial
γ	Energia de superfície
γ_{SL}	Energia de superfície referente às interfaces sólido / líquido
γ_{SV}	Energia de superfície referente às interfaces sólido / vapor
γ_{LV}	Energia de superfície referente às interfaces líquido / vapor

r	Raio de tubo capilar
η	Espessura da calota côncava
Y	Espessura da calota convexa
δ	Máxima distância de invasão de líquido
α	Fração vertical de penetração de líquido na cavidade
r_w	Razão entre a área real de uma superfície rugosa e sua área projetada

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** (A) Diagrama exemplificando o efeito autolimpante de uma gota d'água movendo-se sobre uma superfície super-hidrofóbica, (B) Folha da flor-de-lótus e (C) pintura de fachada Lotusan para autolimpeza por meio da chuva ou respingo d'água [7]. 2
- Figura 1.2:** Fotografia de grama molhada. 3
- Figura 1.3:** Diagrama exemplificando medida de tensão superficial de um líquido. 4
- Figura 1.4:** Ângulo de contato de uma gota líquida em uma superfície sólida. 6
- Figura 1.5:** Imagem de uma gota d'água de aproximadamente 3 mm de altura sobre uma superfície sólida inclinada. Indicação da medida de ângulos de contato de avanço (θ_{av}) e recesso (θ_{re}). 6
- Figura 1.6:** (a) Superfície de um líquido em um recipiente com a borda formando um ângulo θ com a parede sólida. (b) Efeito de capilaridade. 7
- Figura 1.7:** Avanço infinitesimal de uma borda de gota em uma superfície rugosa. 9
- Figura 1.8:** (a) Gota depositada sobre superfície rugosa confinando ar na interface entre líquido e sólido. (b) Detalhe mostrando ar confinado na interface entre líquido e sólido. 10
- Figura 2.1:** Imagens em microscopia eletrônica de varredura de plantas hidrofóbicas [16]. 14
- Figura 2.2:** Superfície litografadas, apresentando pilares de seção transversal circular com diferentes alturas e diâmetros [26]. 14

- Figura 2.3:** (a) Visão do topo dos padrões escolhidos para as microestruturas. As regiões cinza correspondem o relevo e as regiões brancas ficam em um plano abaixo. A diferença em altura é dada pelo parâmetro h . Outros dois parâmetros (β e R) são indicados nas figuras. 15
- Figura 2.3:** (b) Perfil dos padrões escolhidos, apresentando os três parâmetros β , R e h envolvidos. 16
- Figura 2.4:** Perfil esperado para a interface líquido / ar abaixo da gota depositada sobre a superfície microestruturada. P_a corresponde à pressão exercida pela gota sobre a interface e P_c e V_c são a pressão e o volume de ar confinado em cada cavidade. 16
- Figura 2.5:** Perfil esperado da película d'água no topo das cavidades durante o processo de deposição do líquido. 18
- Figura 2.6:** Ilustração de uma cavidade parcialmente invadida pelas águas, definindo os parâmetros δ e y . O parâmetro δ é a profundidade máxima de invasão. 19
- Figura 2.7:** Gráfico da profundidade das cavidades h em função do tamanho das estruturas de raio R , para que a água penetre até uma fração $\alpha = 0,25$ da profundidade da estrutura, obtido pela Eq.(1.16) para $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$ e $\xi = 5 \text{ mm}$. 21
- Figura 2.8:** Ilustração da vista superior das cavidades paralelepípedas, em que a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície. 22
- Figura 2.9:** Ilustração da vista superior das cavidades circulares, em que a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície. 23
- Figura 2.10:** Ilustração da vista superior das cavidades hexagonais, em que a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície. 24

- Figura 2.11:** Gráfico dos ângulos de contato de avanço (θ_{av}^*) e de recesso (θ_{re}^*) calculados em função de R para as geometrias das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais, usando as equações Eq.(2.23) e Eq.(2.24). Nesses cálculos foram considerados $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\beta = 0,7 \mu m$ e $h = 2,1 \mu m$. 26
- Figura 3.1:** Programa de transferência de padrão da peça com microcavidades em SU-8 para o PDMS: a) preparo do substrato; b) deposição e exposição à UV da primeira camada de SU-8; c) deposição da segunda camada de SU-8; d) litografia da segunda camada por feixe de elétrons; e) molde (superfície com microcavidades em SU-8); f) deposição de PDMS; g) réplica negativa (desmoldagem); h) deposição de PDMS; e i) réplica positiva. 30
- Figura 3.2:** Câmara expositora de ultravioleta de lâmpada de mercúrio de 250 W, após conclusão da montagem. 33
- Figura 3.3:** Fluxo laminar equipado com câmara expositora de ultravioleta. 34
- Figura 3.4:** Fotografia da gota sob inclinação pelo aplicativo CAM -2000 para medida de ângulo de contato de avanço e recesso. 39
- Figura 3.5:** Fotografia do arranjo para variação de pressão em que as superfícies contendo microcavidades estariam sujeitas em imersão em água. 40
- Figura 3.6:** (a) Diagrama da coluna do MEV e (b) Fotografia do MEV modelo 6460LV da Jeol. 41
- Figura 3.7:** a) Diagrama de funcionamento do AFM em modo de contato e (b) Fotografia do AFM modelo NanoScope IIIA da Digital Instruments. 43
- Figura 4.1:** Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades paralelepípedas. 45

Figura 4.2:	Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades cilíndricas.	45
Figura 4.3:	Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades hexagonais.	45
Figura 4.4:	MEV da pétala de lírio chinês, mostrando a disposição periódica de microestruturas compostas de cavidades e figura inserida com fotografia da flor [43].	49
Figura 4.5:	Gráfico da fração α (penetração de água em microcavidades) calculadas em função de R para as geometrias das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais, usando a equação Eq.(2.16). Nesses cálculos foram considerados $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\beta = 0,7 \mu m$, $h = 2,1 \mu m$ e $\xi = 5 mm$.	54
Figura 4.6:	Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades hexagonais.	55
Figura A.1:	Micrografias das amostras fabricadas em SU-8 contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$.	63
Figura A.2:	Figura da borda da gota d'água sob superfície de microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$ em SU-8: a) microcavidades (superfície seca), b) borda da gota (superfície parcialmente molhada) e c) gota (superfície molhada).	65
Figura E.1:	Diagrama do circuito elétrico utilizado na câmara expositora de ultravioleta	84

Lista de Tabelas

Tabela 1.1:	Diagramas de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e valores correspondentes de ângulos de contato.	11
Tabela 4.1:	Resumo dos resultados. Imagens de MEV das superfícies contendo microcavidades, Dimensões: R , β , e h , ângulo de contato de avanço medido e calculado, desvio do ângulo de contato de avanço, ângulo de contato de recesso medido e calculado e desvio do ângulo de contato de recesso.	47
Tabela 4.2:	Microscopia eletrônica de varredura das réplicas positivas e negativas em PDMS e medidas de ângulos de contato de avanço e recesso.	51
Tabela 4.3:	Resumos dos resultados: fração das areias de superfície sólida ϕ das cavidades e torres do PDMS litografados: valores calculados (Cal) e medidos (Exp) de ângulo de contato (avanço θ_{av} e recesso θ_{re}) e desvios (Des).	52
Tabela 4.4:	Resumo dos resultados de dimensões limites. Imagens de MEV das superfícies contendo microcavidades, Morfologia: R , β , e h , ângulo de contato de avanço medido e calculado, desvio do ângulo de contato de avanço, ângulo de contato de recesso medido e calculado e desvio do ângulo de contato de recesso.	56
Tabela 4.5:	Sequência de imagens da bolha de ar para observação da solubilidade em 10 mL d'água à pressão de 1,67 Bar.	58
Tabela 4.6:	Medidas de ângulos de contato da amostra contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$ após imersão em água pressurizada.	59
Tabela B.1:	Medidas de ângulo de contato de SU-8 sob variação do tempo de	68

exposição em plasma de O₂.

- Tabela C1:** Imagens de MEV (panorâmica e ampliada) de PDMS liso com variação do tempo de aplicação de *Spray* Scotchgard e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso. 71
- Tabela C2:** Imagens ópticas de PDMS liso com variação do tempo de aplicação de *spray* Meltonian e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso. A dupla aplicação ocorreu em duas etapas de aplicação de 1 s com intervalo de 30 minutos entre elas. 73
- Tabela C3:** Imagens ópticas de PDMS contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$ aplicação de *spray* Meltonian e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso. 74

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos o Efeito Lótus (super-hidrofobia em superfícies) tem atraído uma quantidade considerável da atenção das comunidades acadêmicas e industriais.

Esse crescente interesse é causado pelas características físico-químicas fundamentais das superfícies e aspectos teóricos que permanecem obscuros em um grande número de promissoras aplicações práticas.

A super-hidrofobia resulta da combinação da química do material da superfície e sua morfologia, sendo este último um fator dominante [1]. Bons exemplos da combinação dessas duas características para produzir super-hidrofobia são oferecidos pela natureza, como ocorre em exemplares de algumas folhas de plantas [2], penas de pombos [3] e asas de insetos [4], os quais apresentam a característica comum de serem super-hidrofóbicas.

Uma das características de superfícies super-hidrofóbicas é ser autolimpante. Nessas superfícies, quando inclinadas, uma gota de água não irá escorrer, mas sim rolar, levando consigo as impurezas adsorvidas na superfície. No diagrama da figura 1.1A é exemplificado o movimento de uma gotícula d'água no processo de remoção de resíduo sobre um revestimento. Isso favorece que a superfície permaneça sempre seca e limpa, através da autolimpeza por meio da chuva ou água em movimento.

O mais popular dos exemplos de super-hidrofobia na natureza são as folhas autolimpantes da planta flor-de-lótus (Fig. 1.1B) [5 e 6] em que micro e nano-estruturas, gerando super-hidrofobia, não deixam que partículas de sujeira, bactérias ou fungos possam aderir às suas folhas.



Figura 1.1: (A) Diagrama exemplificando o efeito autolimpante de uma gota d'água movendo-se sobre uma superfície super-hidrofóbica, (B) Folha da flor-de-lótus e (C) pintura de fachada Lotusan para autolimpeza por meio da chuva ou respingo d'água [7].

Um exemplo de aplicação técnica, que vem sendo comercializada, são os revestimentos de fachada Lotusan (figura 1.1C), os quais apresentam características similares às folhas de lótus [7].

Nesta tese discutiremos, a partir de inferências teóricas e experimentais, um modelo para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas.

Apresentaremos aqui, no Capítulo Introdução, os conceitos essenciais para o entendimento da proposta, tais como: molhabilidade, tensão superficial, medidas de ângulos de contato, entre outros.

1.1 Molhabilidade

Um problema antigo da física básica e com muitas consequências diretas no cotidiano, bem como na indústria, são os processos de molhabilidade ou molhamento.

O fenômeno da molhabilidade é a capacidade de um líquido manter contato com uma superfície sólida, o que é resultado das interações intermoleculares quando os dois são colocados em contato.

A Figura 1.1 mostra um caso cotidiano de baixa molhabilidade de folhas de plantas, em que o líquido se organiza na forma de gotículas d'água quase esféricas.



Figura 1.2: Fotografia de grama molhada.

Os impactos dos estudos da molhabilidade são muitos, mas os mais notórios estão nas estratégias de proteção das superfícies contra intempéries climáticas como precipitação e condensação d'água [8 e 9], redução de adesão de partículas de poeira ou neve [10], revestimento a prova d'água [1 e 11] ou óleo [12] para dispositivos e utensílios, eficiência de lubrificação de sistemas com partes móveis [13] e redução de desgastes de peças sólidas submetidas a escoamento de fluidos (líquidos e gasosos) [14].

Assim, a molhabilidade de líquidos em superfícies se mostra um tema de pesquisa de interesse fundamental em várias áreas técnicas e nas ciências básicas, como por exemplo, física, química, biologia, engenharias e medicina [11].

Neste trabalho iremos discutir estratégias para controle do grau de molhabilidade de peças sólidas de interesse tecnológico, e efetivamente fabricar e caracterizar superfícies com tais propriedades.

A seguir serão apresentados os conceitos necessários para a posterior descrição de um modelo desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos, onde uma superfície super-hidrofóbica pode ser projetada.

1.2 Tensão superficial

Tensão superficial σ e energia de superfície γ correspondem à mesma grandeza, podendo ser expressa por força/comprimento ou energia/área.

Uma maneira de medir a tensão superficial de um líquido é formar uma película fina em aro retangular, como ilustra a Figura 1.2. Um fio em formato de “U” compõe três dos quatro lados do retângulo e é fixo, enquanto o último lado é formado por um fio móvel de comprimento l . A força necessária para movimentar o fio de comprimento l na direção indicada pela Figura 1.2, será dada por

$$F = 2l \sigma, \quad (1.1)$$

sendo o fator 2 devido a película do líquido ter duas superfícies. Assim, medindo o módulo da força F podemos determinar a tensão superficial do líquido σ . O trabalho W realizado para efetuar esse deslocamento Δx será dado por $W = F \cdot \Delta x$, que deve corresponder ao incremento de energia das superfícies. Assim, sendo o incremento de energia dado por $2 \gamma l \Delta x$, temos

$$2 \gamma l \Delta x = F \cdot \Delta x \quad (1.2)$$

substituindo a Eq.(1.1) na Eq.(1.2), temos

$$2 \gamma l \Delta x = 2l \sigma \cdot \Delta x \quad \text{ou} \quad \gamma = \sigma \quad (1.3)$$

mostrando coerência com a afirmação de que tensão superficial σ e energia de superfície γ correspondem à mesma grandeza.

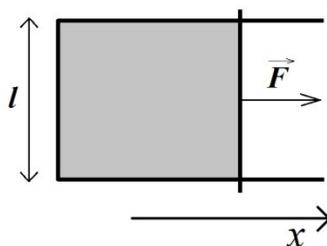


Figura 1.3: Diagrama exemplificando medição de tensão superficial de um líquido.

A tensão superficial de um líquido em contato com seu próprio vapor ou com o ar depende apenas da natureza do líquido e da temperatura.

1.3 Ângulo de contato e Equação de Young

Quando depositamos uma gota de um líquido em uma superfície sólida, a fase líquida irá se espalhar até um certo ponto de equilíbrio. Esse equilíbrio está associado à molhabilidade desse sólido pelo referido líquido. O ângulo de contato que a gota estabelece com a superfície sólida (veja Figura 1.3) corresponde à medida da molhabilidade do sólido pelo líquido em questão. Dizemos que um líquido “molha” uma superfície quando seu ângulo de contato é pequeno.

Para obtermos a equação de Young, consideremos a mudança na energia de superfície ΔG devido a um pequeno espalhamento da gota sobre a superfície sólida (veja Figura 1.3), que será dada por

$$\Delta G = \Delta A (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cos (\theta - \Delta\theta) \quad (1.4)$$

onde ΔA é o incremento de área coberta pelo líquido, devido ao espalhamento da gota, γ_{SL} , γ_{SV} e γ_{LV} são as energias de superfície referentes às interfaces sólido / líquido, sólido/ vapor e líquido / vapor, respectivamente.

Podemos obter a equação de Young pela minimização da energia de superfície, que ocorre no equilíbrio, onde temos

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (1.5)$$

o que nos leva a

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0$$

ou

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.6)$$

resultado conhecido como Equação de Young.

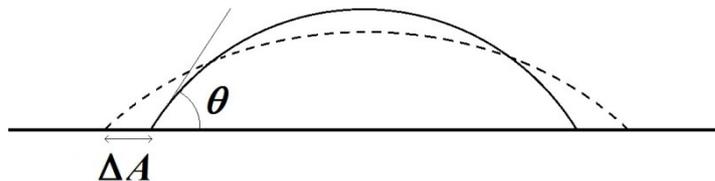


Figura 1.4: Ângulo de contato de uma gota líquida em uma superfície sólida.

Note que, ao depositarmos uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, o ângulo de contato poderá estar entre dois valores conhecidos como ângulo de contato de avanço (valor máximo) e de recesso (valor mínimo).

Uma forma de obter os ângulos de contato de avanço e recesso é inclinar a superfície contendo a gota até a iminência do deslizamento desta, como mostrado na figura 1.4. Assim, o ângulo formado entre o líquido e a superfície sólida na região onde a gota avança será o ângulo de contato de avanço e, na região onde a gota abandona a superfície, será o ângulo de contato de recesso.

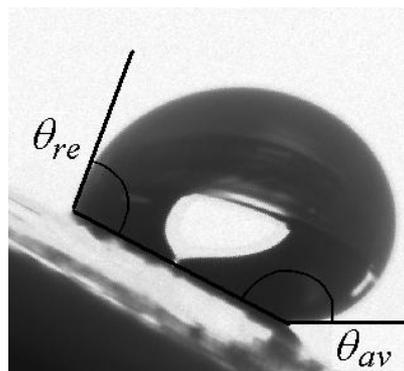


Figura 1.5: Imagem de uma gota d'água de aproximadamente 3 mm de altura sobre uma superfície sólida inclinada. Indicação da medida de ângulos de contato de avanço (θ_{av}) e recesso (θ_{re}).

1.4 Capilaridade

Consideremos a superfície de um líquido na borda de um recipiente, como ilustra a Figura 1.4(a). Da mesma forma usada para a gota depositada sobre uma superfície sólida, aqui também podemos descrever três interfaces: sólido / líquido, sólido / vapor e líquido / vapor. Para cada uma delas temos uma tensão superficial dadas por γ_{SL} , γ_{SV} e γ_{LV} , respectivamente. A curvatura da superfície do líquido próximo à parede sólida formará um ângulo θ , que corresponde ao ângulo de contato já descrito anteriormente. Se mergulharmos no líquido um tubo aberto de pequeno raio r (capilar), que também apresente ângulo de contato com o líquido menor que 90° , como ilustra a Figura 4(b), teremos uma elevação do nível do líquido no interior do tubo. Este efeito é conhecido como capilaridade. A diferença de altura entre os níveis do líquido dentro e fora do tubo pode ser calculada. A força responsável pela elevação do nível do líquido no interior do capilar é devida à tensão superficial γ_{SL} e seu módulo é dado por

$$F = 2\pi r \gamma_{SL} \cos \theta \quad (1.7).$$

A força que equilibra o sistema corresponde ao peso W do cilindro de água suspenso acima do nível do líquido de fora do capilar, cujo módulo é dado por

$$W = \rho g \pi r^2 y \quad (1.8)$$

onde ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e y é a diferença de altura entre os níveis do líquido dentro e de fora do tubo capilar.

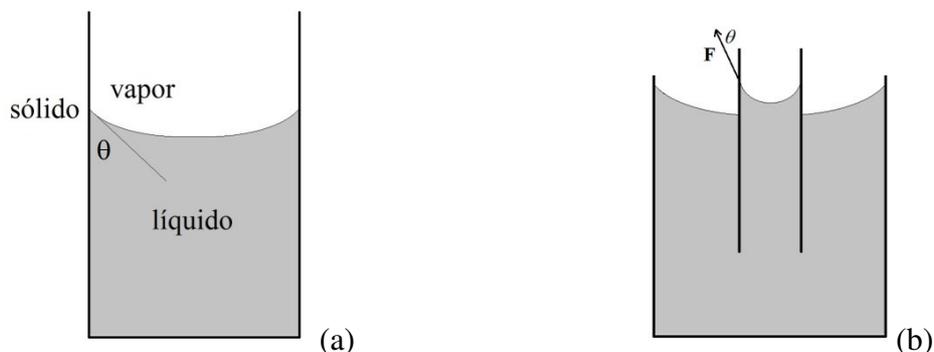


Figura 1.6: (a) Superfície de um líquido em um recipiente com a borda formando um

ângulo θ com a parede sólida. (b) Efeito de capilaridade.

Igualando a Eq.(1.7) e a Eq.(1.8), temos

$$y = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{\rho gr} \quad (1.9).$$

A Eq.(1.9) também pode ser escrita da forma

$$\rho gy = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r}$$

onde ρgy corresponde a diferença de pressão ΔP responsável pelo efeito de capilaridade, assim

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r} \quad (1.10).$$

1.5 Modelo de Wenzel

Wenzel foi o primeiro a propor um modelo que justificasse a influência de rugosidade na molhabilidade de uma superfície sólida. [15]. O ângulo de contato θ^* em uma superfície rugosa pode ser avaliado considerando um pequeno espalhamento de uma gota sobre uma superfície sólida rugosa como mostra a Figura 1.5.

Definindo o parâmetro r_W como sendo a razão entre a área real da superfície rugosa e sua área projetada, podemos fazer um balanço de energia, similar ao que foi feito para a obtenção da Eq.(1.4), onde temos

$$\Delta G = \Delta A_R (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A_P \gamma_{LV} \cos \theta^* \quad (1.11)$$

onde ΔA_R é o incremento de área rugosa coberta pelo líquido, devido ao espalhamento da gota, ΔA_P é o incremento de área projetada e θ^* é o ângulo de contato da superfície

rugosa. Minimizando a energia de superfície, podemos obter a situação de equilíbrio, onde temos

$$\lim_{\Delta A_P \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A_P} = 0 \quad (1.12)$$

o que nos leva a

$$r_W (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos \theta^* = 0. \quad (1.13)$$

Substituindo a Eq.(1.6) (Equação de Young) na Eq.(1.13) temos

$$\cos \theta^* = r_W \cos \theta \quad (1.14)$$

onde θ é o ângulo de contato do líquido com uma superfície sólida do mesmo material, mas lisa.

A Eq.(1.14) basicamente representa o modelo de Wenzel e mostra que o efeito da rugosidade da superfície consiste em aumentar a hidrofobia de superfícies hidrofóbicas e de aumentar a hidrofilia de superfícies hidrofílicas. Isto é, se $\theta > 90^\circ$, $\theta^* > \theta$, mas se $\theta < 90^\circ$, $\theta^* < \theta$.

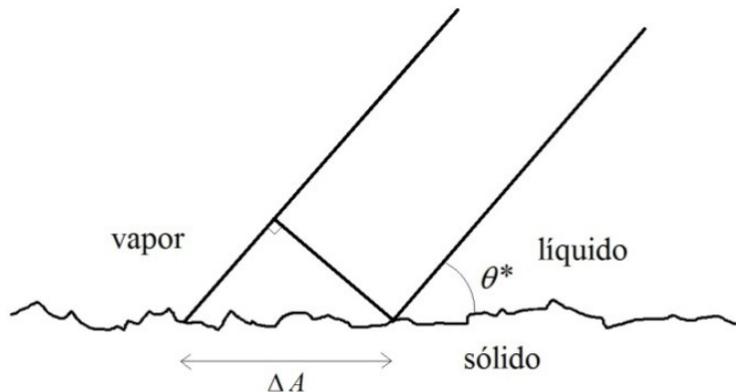


Figura 1.7: Avanço infinitesimal de uma borda de gota em uma superfície rugosa.

1.6 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Cassie-Baxter [16] foi proposto para tratar a molhabilidade de superfícies rugosas, no caso de ocorrência de ar confinado em pequenas regiões da interface entre o líquido e o sólido, como exemplifica a Figura 1.6.

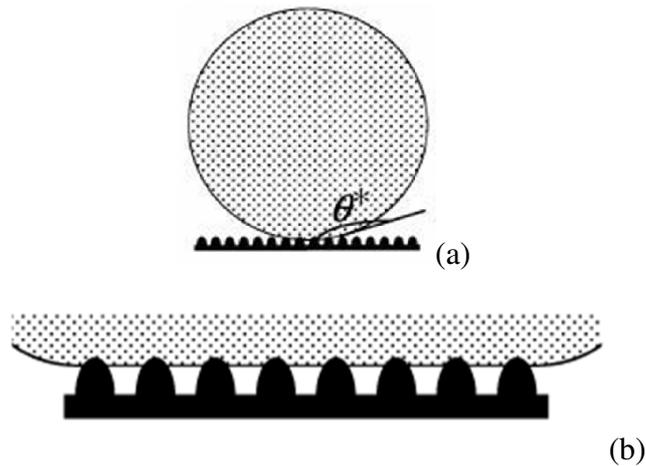


Figura 1.8: (a) Gota depositada sobre superfície rugosa confinando ar na interface entre líquido e sólido. (b) Detalhe mostrando ar confinado na interface entre líquido e sólido.

Para essa abordagem, consideramos a mudança na energia de superfície ΔG devido a um pequeno espalhamento da gota sobre uma superfície porosa, onde na área de avanço ΔA , a fração de sólido em contato com o líquido é de ϕ e a fração de área ocupada por poros é de $(1 - \phi)$, então

$$\Delta G = \phi \Delta A (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - \phi) \Delta A \gamma_{LV} + \Delta A \gamma_{LV} \cos \theta^* \quad (1.15)$$

onde θ^* é o ângulo de contato da superfície heterogênea, composta por sólido e ar. Minimizando a energia de superfície, podemos obter a situação de equilíbrio, onde temos

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (1.16)$$

o que nos leva a

$$\phi (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - \phi) \gamma_{LV} + \gamma_{LV} \cos \theta^* = 0. \quad (1.17)$$

Substituindo a Eq.(1.6) (Equação de Young) na Eq.(1.17) temos

$$\cos \theta^* = \phi \cos \theta + (1 - \phi) (-1). \quad (1.18)$$

A Eq.(1.18) é um caso particular da lei de Cassie-Baxter [16] que fornece o ângulo de contato para uma gota depositada em uma superfície composta por diferentes elementos: “o co-seno do ângulo de contato será a média ponderada do co-seno dos diferentes ângulos de contato, utilizando como peso a respectiva fração da área dos elementos que formam a superfície”. Assim, a Eq. (1.18) consiste nessa média ponderada onde $(-1) = \cos(180^\circ)$ corresponde ao ângulo de contato da água com relação ao ar.

1.7 Superposição de micro e nanoestruturas em superfícies

Folhas de certas plantas são conhecidas por serem água-repelentes devido a uma hierarquia na escala métrica da rugosidade em que as saliências e protuberância em superfície contam com o revestimento de uma fina película de cera hidrofóbica. Tal morfologia em superfície de folhas é capaz de confinar o ar na interface entre líquido e sólido conferindo um elevado efeito hidrofóbico conhecido por Efeito Lótus, em referência a planta flor-de-lótus (*Nelumbo nucifera*).

Recentemente, a superfície das folhas de diversas micro e nanoescalas têm sido caracterizadas a fim de separar os efeitos das estruturas micrométricas das nanométricas e também da cera sobre a hidrofobicidade resultante das plantas.

Bhushan e Jung [17] investigaram em diferentes polímeros o efeito da inserção de micro e nanopadrões em formato de torres para demonstrar como os ângulos de contato variam, além do efeito do tamanho das gotas, para prever quando as bolsas de ar, na interface entre o líquido e o sólido, deixam de existir. Assim, concluíram que a hierarquia da rugosidade por meio de superposição de micro e nanoestruturas cumpre a função de estabilização das bolsas de ar e intensificação da água-repelência.

Especialmente nesta tese está sendo abordado o efeito hidrofóbico devido a escala micrométrica de estruturas em superfícies.

1.8 Escala de molhabilidade

As medidas de ângulo de contato são centrais neste trabalho, definindo o grau de molhabilidade das superfícies. A Tabela 1.1 mostra os intervalos de valores de ângulos de contato compreendidos entre 0 (zero) e 180 graus acompanhada de diagramas representando os formatos esperados para as gotas d'água sobre superfícies em diferentes regimes de molhabilidade.

Regime	Super-hidrofilico	Hidrofilico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Tabela 1.1: Diagramas de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e valores correspondentes de ângulos de contato.

No primeiro exemplo da Tabela 1.1 é apresentada a superfície em que o líquido molha esta completamente e é chamada de superfície super-hidrofilica. Tais superfícies são caracterizadas por apresentarem ângulos de contato com a água menores que 10° [18]. Na sequência, é apresentado dois casos, em que no primeiro, a superfície apresenta $\theta < 90^\circ$, chamada de superfície hidrofilica, ao passo que no segundo, com $\theta > 90^\circ$, corresponde a uma superfície hidrofóbica [19]. Por fim, as superfícies nomeadas de super-hidrofóbicas são aquelas que apresentam $\theta > 150^\circ$ [20].

Capítulo 2

Modelo Teórico

O modelo consiste na determinação da molhabilidade de uma superfície microestruturada com padrão periódico específico para possibilitar o projeto e a fabricação de amostras altamente hidrofóbicas. Até o momento a literatura tem se baseado na natureza para a escolha da morfologia mais adequada para se obter superfícies super-hidrofóbicas [1, 21-28]. Imagens em microscopia eletrônica de varredura de diversas plantas hidrofóbicas [1] são apresentadas na Figura 2.1, exemplificando essa morfologia. Assim, tipicamente a literatura tem apresentado microestruturas de padrões contendo torres, pinos ou morfologias diversas na forma de protruções [29-34], como ilustra a Figura 2.2.

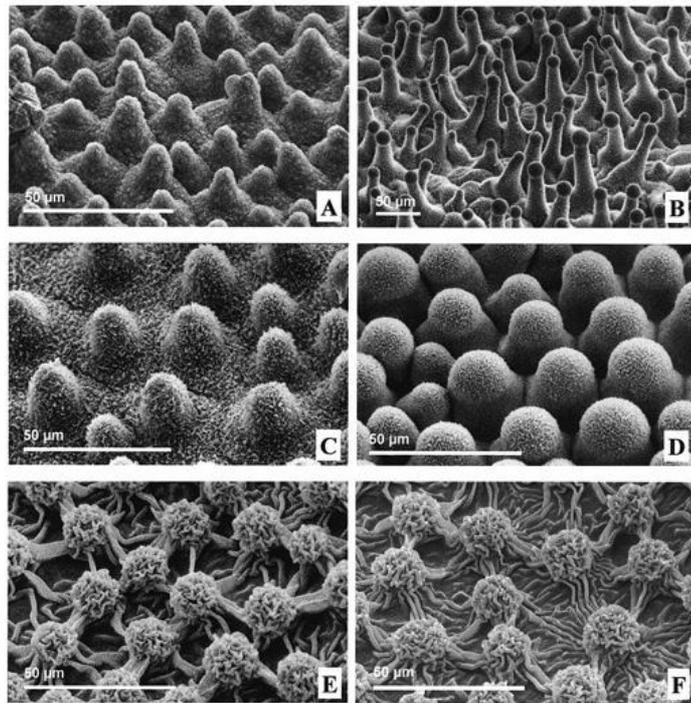


Figura 2.1: Imagens em microscopia eletrônica de varredura de plantas hidrofóbicas: (A) *Nelumbo nucifera* (flor-de-lótus), (B) *Liriodendron chinense*, (C) *Euphorbia myrsinites*, (D) *Colocasia esculenta*, (E) *Alocasia macrorrhiza* e (F) réplica da *Alocasia macrorrhiza* [1].

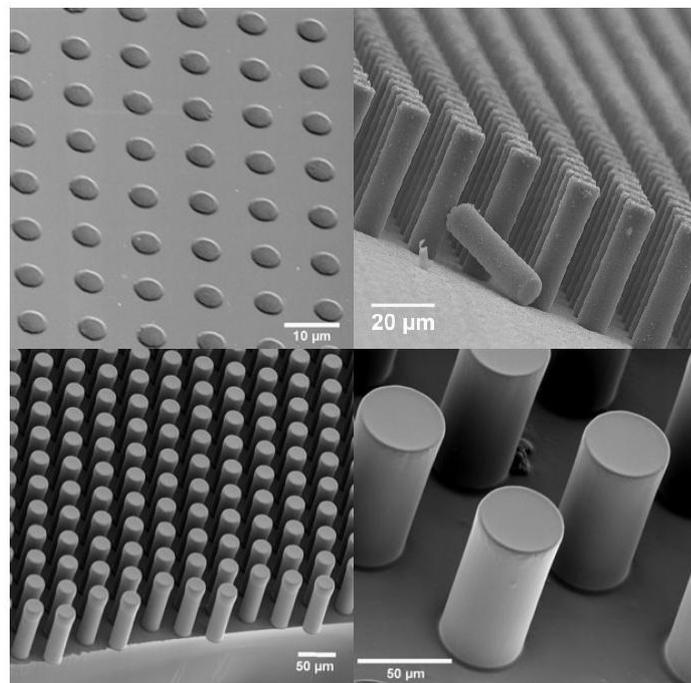


Figura 2.2: Superfície litografadas, apresentando pilares de seção transversal circular com diferentes alturas e diâmetros [31].

Este modelo propõe estruturas contendo cavidades, que são réplicas negativas da morfologia até então mais explorada pela literatura. A vantagem para essa morfologia está na estabilidade do efeito de super-hidrofobia, como será discutido mais adiante.

A ideia do modelo consiste em criar uma superfície composta por um material sólido onde devem ser microfabricadas cavidades que irão confinar ar. Assim, utilizando a lei de Cassie-Baxter [16] que fornece o ângulo de contato para uma gota depositada em uma superfície composta por diferentes elementos, temos que “o co-seno do ângulo de contato será a média ponderada do co-seno dos diferentes ângulos de contato, utilizando como peso a respectiva fração da área dos elementos que formam a superfície”. Em nosso caso particular, a superfície é composta por um sólido e ar, sendo que este último possui ângulo de contato de 180° . Assim, para esse caso, o ângulo de contato resultante será sempre maior do que o inicial. A equação que descreve o ângulo de contato final da superfície microestruturada é:

$$\cos\theta^* = \phi_s \cos\theta + (1 - \phi_s)(-1) \quad (2.1),$$

onde θ corresponde ao ângulo de contato do material sólido sem estruturas (superfície plana), ϕ_s é a fração sólida da área da superfície e $(1 - \phi_s)$ é a fração de área da interface líquido / ar abaixo da gota líquida.

Os padrões escolhidos são fornecidos na Figuras 2.3, a Figura 2.3(a) com visão de topo das cavidades e a Figura 2.3(b) fornecendo o perfil em que o modelo se baseia.

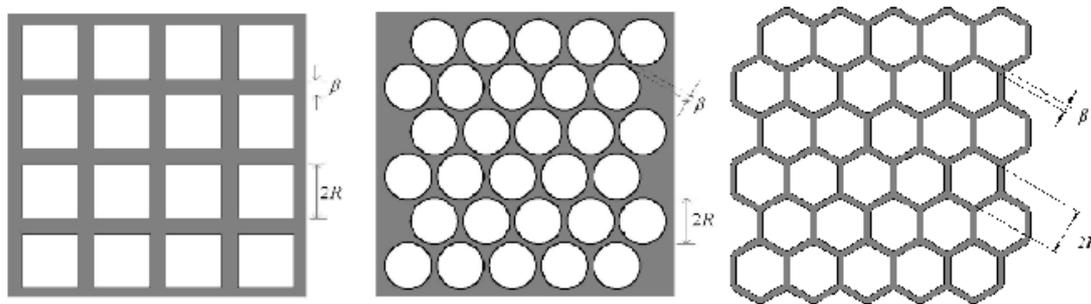


Figura 2.3(a): Visão do topo dos padrões escolhidos para as microestruturas. As regiões cinza correspondem o relevo e as regiões brancas ficam em um plano abaixo. A diferença em altura é dada pelo parâmetro h . Outros dois parâmetros (β e R) são indicados nas figuras.

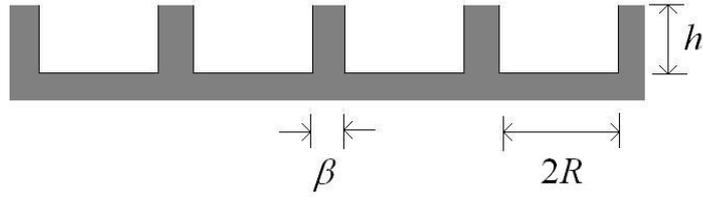


Figura 2.3(b): Perfil dos padrões escolhidos, apresentando os três parâmetros β , R e h envolvidos.

O modelo admite que o material a ser utilizado para produzir a superfície possua ângulo de recesso inferior a 90° , o que é muito comum, mesmo para materiais hidrofóbicos. Assim, o perfil esperado para a base da gota de água depositada sobre a superfície microestruturada é representado na Figura 2.4. A pressão P_a exercida sobre a interface líquido / ar abaixo da gota pode ser escrita por:

$$P_a = \rho g \zeta + P_0 \quad (2.2),$$

onde ρ é a densidade da água, g é a aceleração da gravidade, ζ é a altura da coluna de água a que está sujeita a superfície e P_0 é a pressão atmosférica. A pressão P_c e o volume V_c de ar confinado em cada cavidade podem ser relacionados à pressão P_0 e ao volume V_i iniciais, antes da deposição da gota sobre a superfície ou de sua imersão em água:

$$P_c V_c = P_0 V_i \quad (2.3).$$

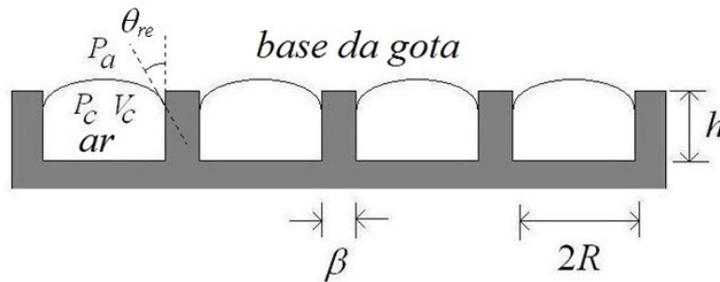


Figura 2.4: Perfil esperado para a interface líquido / ar abaixo da gota depositada sobre a superfície microestruturada, em que θ_{re} está demasiado pequeno para melhor representar o problema. P_a corresponde à pressão exercida pela gota sobre a interface e P_c e V_c são a pressão e o volume de ar confinado em cada cavidade.

Neste ponto podemos discutir a principal vantagem da morfologia escolhida na forma de cavidades periódicas. Em nossa proposta, quando a superfície é imersa em água, independentemente da profundidade de imersão, ao retornar para a superfície o ar confinado nas cavidades expulsa a água que as invadiu. Diferentemente disso, em morfologias contendo torres, pinos ou formas diversas de protruções, a água penetrará irreversivelmente por entre as estruturas, exigindo sua remoção para que a superfície volte a apresentar o caráter super-hidrofóbico.

No modelo proposto, a água tende a entrar nas cavidades por capilaridade, o que aumenta a pressão P_c até que o equilíbrio se estabeleça. A diferença de pressão que é criada em um tubo capilar de raio r para elevar o nível da água em seu interior é dada por [35]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (2.4)$$

onde θ é o ângulo de contato entre a água e a superfície sólida em ar e γ é a tensão superficial da água. Assim, considerando a superfície do menisco de água como uma calota esférica inscrita no quadrado de raio R de cada estrutura, temos:

$$P_c - P_a = \frac{2\gamma \cos\theta}{R} \quad (2.5).$$

Determinaremos a seguir a pressão no interior de cada cavidade P_c (veja Figura 2.4). Pela Eq.(2.3) temos $P_c = P_0 \frac{V_i}{V_c}$ onde V_i é o volume inicial de ar confinado na cavidade. Note que $V_i < V_0$ onde V_0 é o volume geométrico da cavidade.

Para cavidades na forma de paralelepípedos

$$V_{0p} = 4R^2h = c_p R^2h \quad (2.6)$$

onde $c_p = 4$.

Para cavidades cilíndricas

$$V_{0c} = \pi R^2h = c_c R^2h \quad (2.7)$$

onde $c_c = \pi$.

Para cavidades hexagonais

$$V_{0h} = 2\sqrt{3}R^2h = c_h R^2h \quad (2.8)$$

onde $c_h = 2\sqrt{3}$.

Para determinar V_i é necessário considerar o processo de avanço da água sobre as cavidades, onde parte da cavidade é invadida por água criando uma interface no formato de uma calota esférica, como ilustrado na Figura 2.5. Isso ocorre porque o ângulo de contato a ser considerado neste caso é o de avanço (θ_{av}).

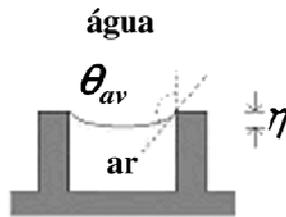


Figura 2.5: Perfil esperado da película d'água no topo das cavidades durante o processo de deposição do líquido.

Desta forma,

$$V_i = V_0 - V_{cal} \quad (2.9)$$

onde V_{cal} é o volume de água da calota esférica no topo da cavidade (ver Figura 2.5). Por fim, o volume V_c pode ser calculado considerando os parâmetros δ e y descritos na Figura 2.6, podemos escrever para o momento da remoção da água que está sobre a superfície:

$$V_c = V_0 \left(1 - \frac{\delta}{h} \right) + V_{cal}^*, \quad (2.10)$$

onde V_{cal}^* é o volume convexo da calota esférica (ver Figura 2.6).

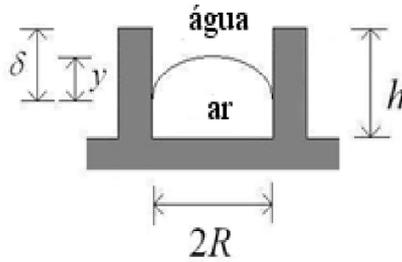


Figura 2.6: Ilustração de uma cavidade parcialmente invadida pelas águas, definindo os parâmetros δ e y em que o ângulo de contato está bem menor para melhor representar o problema. O parâmetro δ é a profundidade máxima de invasão.

Substituindo a Eq.(2.9) e Eq.(2.10) em Eq.(2.3) temos

$$P_c = \frac{1 - V_{cal}/V_0}{V_0(1 - \delta/h) + V_{cal}^*/V_0} \quad (2.11)$$

onde

$$V_{cal} = \frac{\pi\eta}{6}(3R^2 + \eta^2)$$

com

$$\eta = \frac{R(1 - \sin\theta_{av})}{-\cos\theta_{av}}$$

(η é definida na Figura 2.5) e por sua vez

$$V_{cal}^* = \frac{\pi y}{6}(3R^2 + y^2)$$

com

$$y = \frac{R(1 - \text{sen}\theta_{re})}{\cos\theta_{re}}$$

(y é definido na Figura 2.6), ou ainda

$$\frac{V_{cal}}{V_0} = -\frac{R}{h} f(\theta_{av}) \quad (2.12)$$

e

$$\frac{V_{cal}^*}{V_0} = \frac{R}{h} f(\theta_{re}) \quad (2.13)$$

onde

$$f(\theta) = \frac{\pi}{6c} \frac{1 - \text{sen}\theta}{\cos\theta} \left[3 + \frac{(1 - \text{sen}\theta)^2}{\cos^2\theta} \right] \quad (2.14)$$

Substituindo a Eq.(2.12) e Eq.(2.13) em Eq.(2.11), temos:

$$P_c = P_0 \frac{1 + \frac{R}{h} f(\theta_{av})}{1 - \frac{\delta}{h} + \frac{R}{h} f(\theta_{re})} \quad (2.15)$$

Substituindo Eq.(2.2) e Eq.(2.15) em Eq.(2.5) temos

$$P_0 \left\{ \frac{1 - \frac{R}{h} f(\theta_{av})}{1 - \alpha + \frac{R}{h} f(\theta_{re})} - 1 \right\} = \rho g \xi + \frac{4\gamma \cos\theta_{re}}{R} \quad (2.16)$$

onde, temos $\alpha = \delta h$ e por conseqüência $\alpha < 1$.

Dessa forma podemos obter, usando a Eq.(2.16), a profundidade das cavidades h em função do tamanho das estruturas de raio R , para que a água penetre até uma fração α da profundidade da estrutura.

A Figura 2.7 apresenta o gráfico da profundidade das cavidades h em função do tamanho das estruturas de raio R , obtido pela Eq.(2.16) para $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\xi = 5 \text{ mm}$ e para que a água penetre até uma fração da profundidade da estrutura de $\alpha = 0,25$. A escolha destes valores será justificada mais adiante no capítulo de procedimentos.

Assim, o modelo prevê que uma gota de 5 mm de altura deve penetrar 25% da profundidade h das cavidades, quando o material utilizado para fabricar a superfície possuir os ângulos de avanço e recesso dados acima. Com os resultados apresentados da Figura 2.7, a razão de aspecto das cavidades ($h/2R$) é menor que a unidade para $R > 0,5 \text{ }\mu\text{m}$, indicando que as microcavidades não precisam ser profundas para a obtenção do efeito de super-hidrofobia.

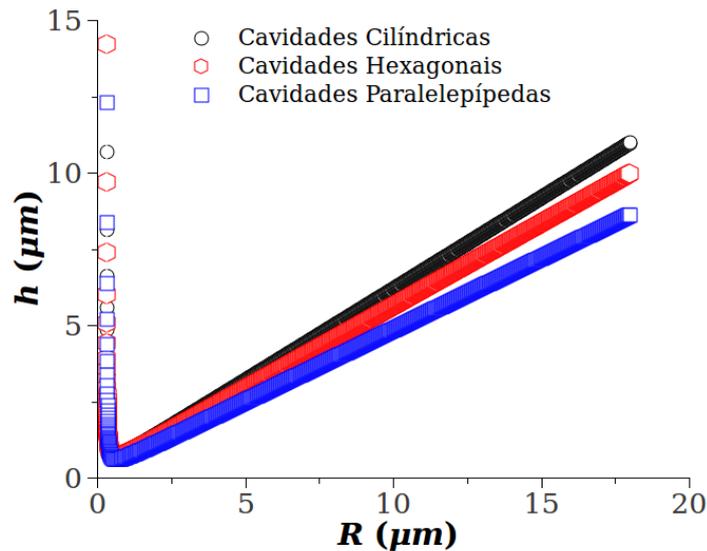


Figura 2.7: Gráfico da profundidade das cavidades h em função do tamanho das estruturas de raio R , para que a água penetre até uma fração $\alpha = 0,25$ da profundidade da estrutura, obtido pela Eq.(2.16) para $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$ e $\xi = 5 \text{ mm}$.

Para calcular os ângulos de avanço (θ_{av}^*) e recesso (θ_{re}^*) finais para as superfícies compostas por essas microcavidades, a lei de Cassie-Baxter representada pela Eq.(2.1) é utilizada, onde θ é o ângulo de contato característico (θ_{av}^* e θ_{re}^*) do material sólido

usado para fabricar a superfície (medido em uma superfície lisa desse material) e ϕ_s é a fração de área da superfície com a qual a gota de água mantém contato com o material sólido.

Assim, para calcular o ângulo de contato de avanço, θ_{av}^* , é necessário considerar a fração da superfície onde a gota mantém contato com o material sólido em cada uma das geometrias: paralelepípedo, cilíndrica e hexagonal.

A Figura 2.8 apresenta a visão superior das cavidades paralelepípedas, onde a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície, apresentando a área de contato entre sólido e líquido em cor cinza.

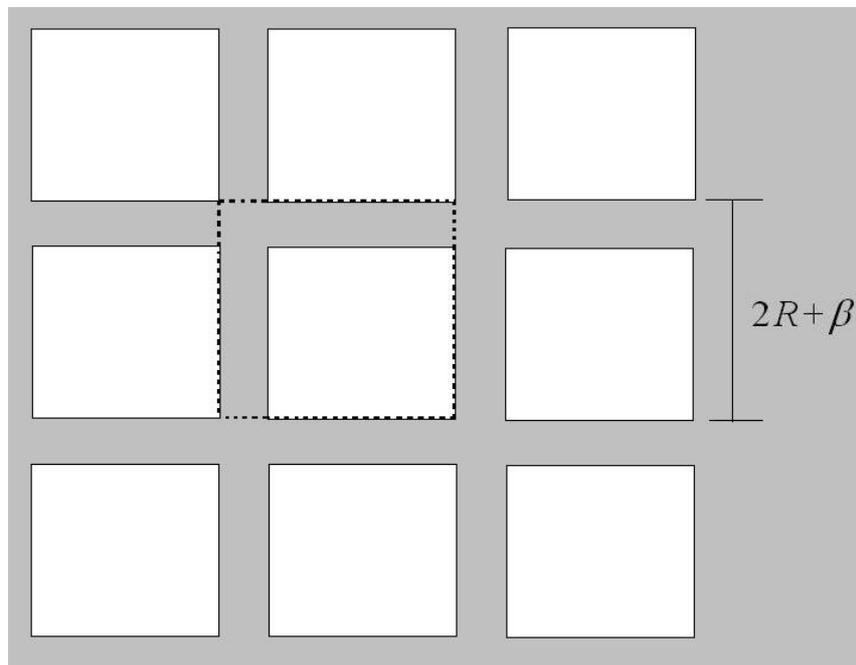


Figura 2.8: Ilustração da vista superior das cavidades paralelepípedas, em que a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície.

Desta forma temos para as cavidades paralelepípedas:

$$\phi_{av}^p = \frac{\beta(4R + \beta)}{(2R + \beta)^2} \quad (2.17)$$

A Figura 2.9 apresenta a vista superior das cavidades circulares, onde a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície; a região cinza define a área de contato entre sólido e líquido.

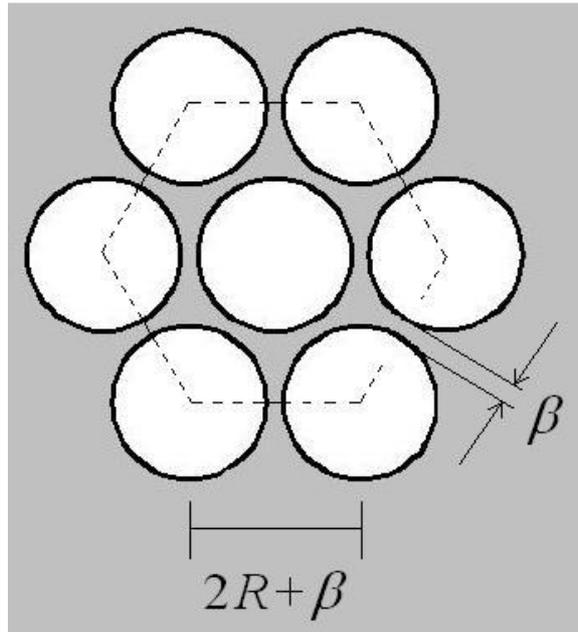


Figura 2.9: Ilustração da vista superior das cavidades circulares, em que a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície.

Assim, para as cavidades cilíndricas temos:

$$\phi_{av}^c = \frac{(2R + \beta)^2 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}}R^2}{(2R + \beta)^2} \quad (2.18)$$

Na figura 2.10 é apresentada a vista superior das cavidades hexagonais, onde a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície, a área de contato entre sólido e líquido é apresentada em cor cinza.

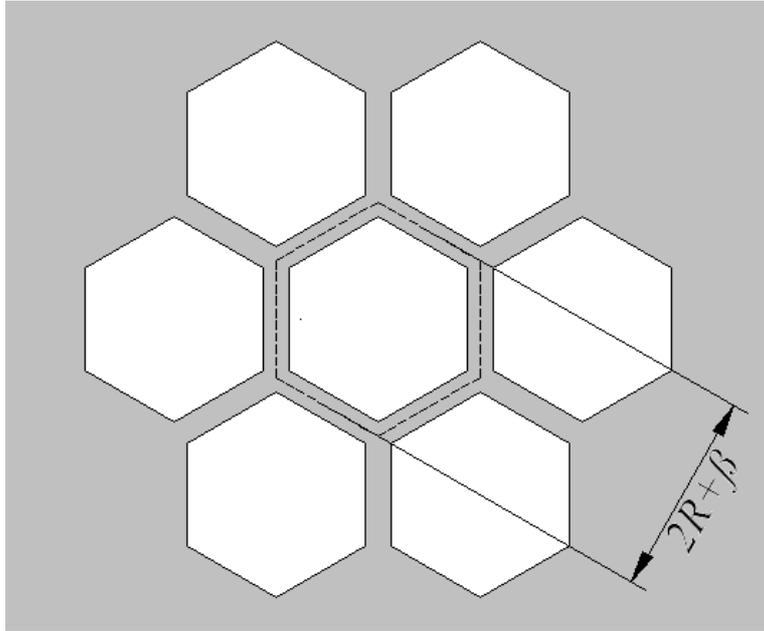


Figura 2.10: Ilustração da vista superior das cavidades hexagonais, em que a linha tracejada define o padrão elementar que pode reproduzir toda a superfície.

Por fim, para as cavidades hexagonais temos:

$$\phi_{av}^h = \frac{2\sqrt{3}\left(R + \frac{\beta}{2}\right)^2 - 2\sqrt{3}R^2}{2\sqrt{3}\left(R + \frac{\beta}{2}\right)^2} \quad (2.19)$$

Para calcular o ângulo de contato de recesso θ_{re}^* da superfície construída, temos que levar em conta a invasão parcial de água nas cavidades, o que aumenta a fração da superfície onde o líquido mantém contato com o material sólido. Esta penetração do líquido nas cavidades foi estimada pelo parâmetro α .

Para o caso das cavidades paralelepípedas temos:

$$\phi_{re}^p = \frac{\beta(4R + \beta) + 8R\alpha h}{(2R + \beta)^2 + 8R\alpha h} \quad (2.20)$$

para o caso das cavidades cilíndricas temos

$$\phi_{re}^c = 1 - R^2 \left[\frac{\sqrt{3}}{2\pi} (2R + \beta)^2 + 2R\alpha h \right]^{-1} \quad (2.21)$$

e para o caso das cavidades hexagonais temos

$$\phi_{re}^h = 1 - \frac{R^2}{(R + \beta/2)^2 + 2Rh\alpha} \quad (2.22)$$

Então, usando a Eq.(2.1), os ângulos de contato finais da superfície projetada são dadas por:

$$\cos\theta_{av}^* = \phi_{av} \cos\theta_{av} + (1 - \phi_{av})(-1) \quad (2.23)$$

e

$$\cos\theta_{re}^* = \phi_{re} \cos\theta_{re} + (1 - \phi_{re})(-1) \quad (2.24)$$

Na Figura 2.11 é apresentado um gráfico dos ângulos de contato de avanço θ_{av}^* e recesso θ_{re}^* em função de R , incluindo a geometria das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais. Para esses cálculos assumimos que $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $h = 2,1 \mu m$, $\beta = 0,7 \mu m$ e α foi calculado através da Eq.(2.16).

Note que, para $h = 2,1 \mu m$, existe um valor máximo para R , desde que α deve ser menor que a unidade. O valor máximo de R para as cavidades paralelepípedas é $18 \mu m$, para as cavidades cilíndricas é $14 \mu m$ e para as hexagonais é $16 \mu m$.

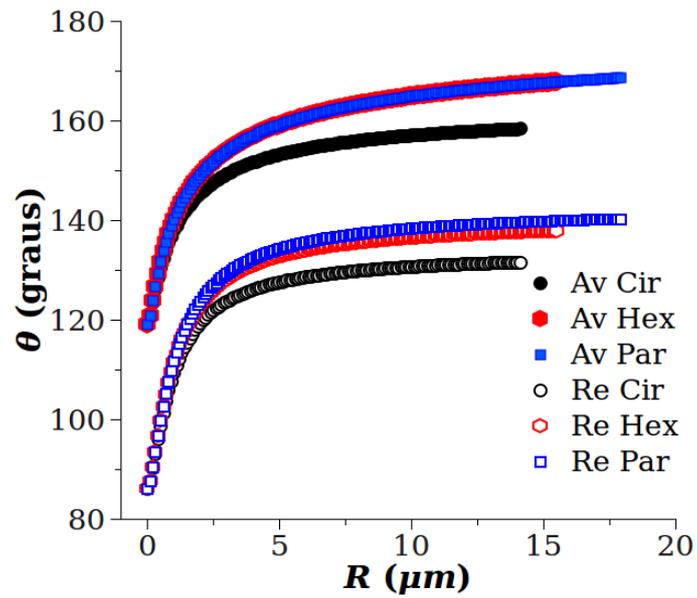


Figura 2.11: Gráfico dos ângulos de contato de avanço (θ_{av}^*) e de recesso (θ_{re}^*) calculados em função de R para as geometrias das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais, usando as equações Eq.(2.23) e Eq.(2.24). Nesses cálculos foram considerados $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\beta = 0,7 \mu\text{m}$ e $h = 2,1 \mu\text{m}$.

Capítulo 3

Procedimentos

Neste capítulo apresentamos os procedimentos para obtenção das superfícies super-hidrofóbicas contendo microcavidades periódicas seguindo as condições impostas pelo modelo proposto no capítulo anterior.

Usamos PDMS para obter as superfícies com microcavidades, visto que a eficiência do modelo teórico está atrelada a uma hidrofobicidade mínima que o material tem que oferecer.

Se a superfície não for suficientemente hidrofóbica, ou pelo contrário, se for hidrofílica, a água não se sustenta no topo das cavidades. Isso pode ser checado pelo perfil esperado da calota de água no topo das cavidades apresentadas nas Figuras 2.5 e 2.6 do capítulo anterior.

Portanto, uma hidrofobia de natureza química é o ponto de partida, e também é a condição indispensável para alcançar a super-hidrofobia. Em termos práticos, admitimos que o material a ser utilizado para produzir a superfície possua ângulo de recesso o mais próximo possível de 90° .

3.1 A escolha de um material hidrofóbico

Fizemos os testes preliminares em SU-8, PMMA a fim de caracterizar o comportamento destes materiais com a água e eleger o mais promissor para a super-hidrofobia por meio de microcavidades.

O PMMA apresentou ângulo de avanço e recesso de respectivamente 75° e 72° , porém, ao longo de vários ciclos de medidas estes valores sofriam diminuição evidenciando que o material se deteriorava ou absorvia a água.

O SU-8 apresentou valores de ângulos de contato de avanço e recesso de 95° e 65° , o que corresponde a um ângulo de recesso muito baixo. Já para a superfície contendo as microcavidades o resultado foi um ângulo de contato de avanço elevado, de 130° ,

enquanto que o ângulo de contato de recesso não pôde ser obtido, pois esta parte da gota não se moveu com a inclinação da amostra (ver Anexo A).

Há um conjunto de trabalhos sobre super-hidrofobia que descrevem fenômenos parecidos com este (ângulo de contato de avanço elevado combinado com ângulo de contato de recesso muito baixo) em pétalas de rosas. Neste caso, embora a aparência de uma gota d'água sobre esta superfície ser perfeitamente esférica ela oferece resistência ao deslizamento da gota [36].

Estes resultados preliminares negativos apontaram para a necessidade de dopagem ou revestimento destes materiais com outros mais hidrofóbicos.

De modo geral, os projetistas de superfícies super-hidrofóbicas usam o SU-8 e o PMMA com modificações de sua hidrofobia por meio de tratamento por plasma ou pela aplicação de aditivos como: silicone, óxidos de metais ou polímeros fluorados [12, 23, 29, 31].

Até mesmo a borracha de silicone que tem registrado na literatura uma hidrofobia elevada, próxima de 110° , é em alguns casos processada com deposição de múltiplas camadas semifluoretadas para intensificar sua hidrofobia [37] e com isso se obtêm ângulos de contato na ordem de até 130° .

Assim, testamos também a modificação da hidrofobia do SU-8 com plasma de O_2 e SF_6 (ver Anexo B), com hidrocarbonetos por meio de *spray* impermeabilizante Meltonian *Water & Stain Protector* e com silicone por meio de *spray* impermeabilizante Scotchgard *Fabric & Upholstry Protector*. Contudo, nenhum destes tratamentos foi capaz de fornecer ângulos de contato de recesso próximo de 90° .

3.2 Caracterização do PDMS para planejamento das microcavidades

O PDMS foi a mais eficiente solução para testar o modelo de super-hidrofobia em superfícies com microcavidades, pois os ângulos de contato do material com superfície plana foram $\theta_{av} = 119^\circ$, e $\theta_{re} = 86^\circ$ (ver Anexos B e C).

Com cálculos realizados sob o modelo teórico utilizando a Eq.(2.16), obtivemos a profundidade h necessária para as cavidades em função do tamanho das estruturas de base quadradas, circulares e hexagonais de raio R , a qual permanece perfeitamente seca, mesmo quando submersa em água.

Estimamos o ângulo de contato final das superfícies microfabricadas utilizando o caso especial da equação de Cassie-Baxter com as modificações descritas no capítulo Teoria pelas equações Eq.(2.23) e Eq.(2.24).

Ao longo deste capítulo apresentaremos os aspectos essenciais para a fabricação das microcavidades super-hidrofóbicas em PDMS. Iniciaremos pela da produção do molde em SU-8, seguindo, os processos para eliminar a interface de desmoldagem entre PDMS e SU-8, a qual gera contaminação de SU-8 que prejudica a hidrofobia do PDMS.

Então, mostraremos nossa estratégia para a transferência, por desmoldagem, do padrão litografado do PDMS para o próprio PDMS com alta fidelidade de réplica.

3.3 Deposição de PDMS sobre a peça com microcavidades em SU-8

A Figura 3.1 descreve todo o processo de fabricação da superfície de PDMS pelas seguintes etapas:

- a) preparo do substrato de Si (limpeza e secagem);
- b) deposição e exposição à UV da primeira camada de SU-8 que compõe o fundo das microcavidades;
- c) deposição da segunda camada de SU-8 pela qual se obteve as paredes das microcavidades;
- d) litografia da segunda camada de SU-8 por exposição a feixe de elétrons;
- e) obtenção do molde das microcavidades em SU-8;
- f) deposição de PDMS sobre o molde de SU-8;
- g) obtenção da réplica negativa da morfologia de microcavidades em PDMS;
- h) deposição de PDMS sobre o molde de PDMS (réplica negativa); e

i) obtenção da réplica positiva da superfície contendo microcavidades em PDMS.

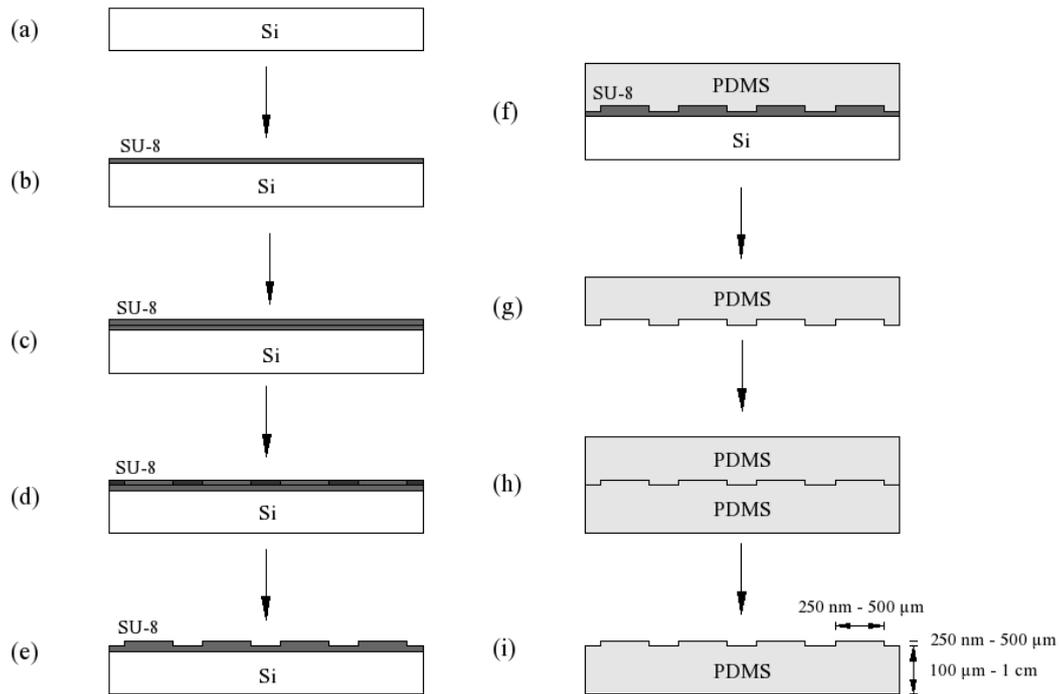


Figura 3.1: Programa de transferência de padrão da peça com microcavidades em SU-8 para o PDMS: a) preparo do substrato; b) deposição e exposição à UV da primeira camada de SU-8; c) deposição da segunda camada de SU-8; d) litografia da segunda camada por feixe de elétrons; e) molde (superfície com microcavidades em SU-8); f) deposição de PDMS; g) réplica negativa (desmoldagem); h) deposição de PDMS; e i) réplica positiva.

Um detalhamento de cada uma dessas etapas de fabricação é apresentado a seguir.

3.3.1 Preparação do substrato de Si

Foram utilizadas lâminas de 3 (três) polegadas de silício fornecidas pela empresa Heliodinâmica, as quais foram submetidas a:

1. Limpeza mecânica

A limpeza mecânica constituiu de lavagem do Si em acetona e álcool isopropílico. Então, esfregamos a lâmina com algodão embebido de acetona e em seguida esfregamos o algodão embebido de álcool isopropílico.

2. Limpeza em ultrassom

A lâmina de Si então foi levada a um banho em ultrassom, *5 min* em tricloroetileno seguido de *5 min* em acetona, e finalizando com banho de *5 min* em álcool isopropílico.

3. Secagem

Após o banho em álcool isopropílico, a lâmina foi para a secagem no spinner, e submetida a *3000 rpm* por *30 s*. Em seguida foi colocada na placa quente convencional já pré-aquecida a 200°C durante *30 min*.

3.3.2 Procedimento da fabricação da peça com microcavidades em SU-8

Para produzir a peça com microcavidades em SU-8 usamos a exposição por luz ultravioleta (*350 nm* a *400 nm*) e também por feixe de elétrons.

A exposição de UV foi empregada na etapa de produção da primeira camada de SU-8. A utilização dessa etapa é motivada pela necessidade de produzir as microcavidades sobre uma superfície plana e contínua de SU-8 e assim obter microcavidades totalmente constituídas de um único material.

Por sua vez, a litografia de feixes de elétrons gerou as microcavidades em superfícies sobre a segunda camada de SU-8. Para isso foi utilizado o NPGS (*Nanometer Pattern Generation System*) que é um sistema acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), situado no Laboratório de Filmes Finos, no Instituto de Física da USP. Ele é capaz de controlar as bobinas de varreduras do MEV, movimentando o feixe de elétrons de acordo com coordenadas obtidas de um desenho

assistido por computador (CAD). A litografia produzida por este processo apresenta elevada resolução de estruturas e reprodutibilidade.

A superfície com microcavidades foi assim totalmente constituída de SU-8, pois precisávamos garantir que a única interface a que o PDMS estaria sujeito fosse o deste epóxi (SU-8), isso porque na literatura é comumente descrito que a desmoldagem do PDMS sobre os diversos tipos de epóxios se dá com facilidade, tendo elevada qualidade e, ainda mais, o molde de epóxi sobrevive a dezenas de sequência de desmoldagens [38].

3.3.3 Sensibilização e revelação do SU-8

Há no mercado especializado em microeletrônica uma grande variedade de fotorresistes, no entanto estes materiais podem ser classificados em dois grupos:

1. Resistes positivos: os quais a região exposta ao feixe se torna solúvel ao solvente empregado na revelação das estruturas;
2. Resistes negativos: os quais a região exposta ao feixe é fixada no substrato enquanto que a parte não exposta é removida pelo solvente, visto que esta permanece solúvel.

Optamos pelo resiste negativo SU-8 justamente para permitir que as paredes das cavidades fossem estreitas ($\beta < 1 \mu m$) e com uma altura adequada ($h \cong 2 \mu m$).

O catálogo do fabricante de SU-8 recomenda a sensibilização do polímero em luz de comprimento de onda de $361 nm$. Para gerar esta exposição em uma grande área (dezenas de centímetros) usamos uma fonte UV composta por uma lâmpada de iluminação externa, adaptada a uma câmara, como mostram as Figuras 3.2 e 3.3.



Figura 3.2: Câmara expositora de ultravioleta de lâmpada de mercúrio de 250 W, após conclusão da montagem.

Construímos no Laboratório de Filmes Finos - IFUSP - uma câmara de ultravioleta, utilizando uma lâmpada de mercúrio de iluminação externa com 250 W com as devidas adaptações (ver Anexo E).

Sua construção partiu de uma lâmpada convencional, a qual foi removido o bulbo de vidro externo e, com este, a película de fósforo que faz a conversão de ultravioleta para luz visível. A lâmpada foi então instalada no interior de uma caixa metálica com acessórios para a circulação do ar responsável pelo arrefecimento do sistema.

No que se refere aos efeitos à saúde humana e ao meio ambiente, a radiação UV é responsável por danos diversos dos quais se destacam suas propriedades cancerígenas e germicidas. Assim, a câmara metálica que compõe o sistema cumpre a função de proteger o usuário dos efeitos deletérios da radiação.

Com este arranjo obtivemos uma rápida e persistente polimerização do resiste. Nos testes preliminares de sensibilização do SU-8 não foram necessários mais que 10s para que o material fosse fixado.

Note que o objetivo desta etapa é a produção de uma camada plana e uniforme de SU-8 na superfície do substrato de silício.

No Laboratório de Filmes Finos - IFUSP, utilizamos a câmara expositora de ultravioleta dentro do fluxo laminar (Figura 3.3) para garantir a limpeza do processo.



Figura 3.3: Fluxo laminar equipado com câmara expositora de ultravioleta.

3.3.4 Modificação do SU-8

Foi necessário concentrar o SU-8 comercial (SU-8 2002) para conseguirmos as espessuras (β) e alturas (h) das cavidades planejadas, isto é $\beta < 1 \mu m$ e $h \cong 2 \mu m$.

Para isso, provocamos a evaporação do solvente do SU-8 comercial mediante o fluxo de ar. Assim, foram colocados 80 mL de SU-8 em um béquer protegido por papel de filtro e deixado na capela até que o volume tivesse sido reduzido a 60 mL.

Foram usados dois tipos de epóxis: SU-8 2002, original na primeira camada e SU-8 2002 com parte do solvente evaporado na segunda camada.

3.3.5 Deposição da Primeira Camada de SU-8

A deposição da primeira camada seguiu o procedimento padrão apresentado no manual do produto SU-8 2002 [39], como será descrito a seguir.

Após a espera de aproximadamente 5 min para o esfriamento, a lâmina recebeu o SU-8 que a recobriu completamente, segundo as etapas:

1. Espalhamento do resiste SU-8 por rotor spinner a 5000 rpm durante 70 s ;
2. Aquecimento realizado em placa quente a 65°C por 1 min seguido por aquecimento de 95°C por 2 min .

A lâmina então foi levada à câmara expositora de ultravioleta a qual permaneceu sob irradiação durante 3 min .

3.3.6 Deposição da Segunda Camada de SU-8

Após a exposição, a lâmina recebeu novo aquecimento em placa quente a 65°C durante 1 min e aquecimento a 95°C por 1 min .

A etapa de *hard bake*, isto é, a fixação permanente do SU-8 se deu na placa quente convencional por 200°C durante 1 min . Foi então aplicada a segunda camada de SU-8, novamente recobrindo toda a lâmina sob rotação de 5000 rpm .

E analogamente à produção da primeira camada foi aquecida em placa quente a 65°C por 1 min seguido por aquecimento de 95°C por 2 min . Mas, desta vez a lâmina foi levada ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para realização da litografia por feixe de elétrons (NPGS), o microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um 6460 LV da Jeol.

A exposição ao feixe de elétrons é a etapa mais crítica desta microfabricação, pois envolve por volta de 8 horas de contínua escrita eletrônica sob aplicação de corrente de 12 pA a uma dose de $0,09\text{ nC/cm}$ nos substratos.

Revelação

A revelação das microcavidades litografadas no resiste se deu pelo revelador padrão XP de SU-8 2002 (solução de solvente orgânico composta por propileno glicol monometil éter acetato) em uma placa de Petri durante 2 min sob branda agitação. A

interrupção da revelação aconteceu por meio da imersão da lâmina litografada em álcool isopropílico durante aproximadamente 30 s sob agitação.

3.3.7 Replicação das microcavidades em PDMS

Partindo da peça com as microcavidades sobre SU-8 fizemos a moldagem negativa desta sobre a superfície de PDMS visando obter estruturas com variações de dimensões (fidelidade) inferiores a 3%.

Para isso usamos o PDMS (Polidimetilsiloxano) produzido pela Dow Corning Corp., de nome comercial Sylgard 184, que é conhecido na literatura pela capacidade de produzir réplicas de alta qualidade mesmo em escala sub-micrométrica [33 e 34].

Polimerização do PDMS

A polimerização do PDMS inicia-se com a mistura de dois produtos, que são um catalisador (agente cura) e uma base (silicone) na razão de 10% (*m/m*).

Para misturá-los usamos bastões e espátulas, o que invariavelmente gera bolhas de ar na solução. O problema foi resolvido submetendo o material à condição de vácuo durante 15 *min* em cada etapa de adição de PDMS [40]. As bolhas foram removidas completamente à pressão de 1×10^{-2} MPa [41]. Por fim, o material é aquecido a 150°C durante 15 *min* para concluir a etapa de endurecimento.

Desmoldagem do PDMS

Para facilitar as desmoldagens da interface PDMS / SU-8 e permitir a desmoldagem da interface PDMS / PDMS fizemos a aplicação do surfactante monolaurato de sorbitano etoxilado, nome comercial Tween 20 (Sigma Aldrich). Trata-se de um material tensoativo neutro não tóxico, composto por uma cadeia hidrofóbica de 12 carbonos e cabeça de sorbitano etoxilado. Usamos a concentração de $9,8 \times 10^{-5}$ mol/L do surfactante em água.

Todas as peças que receberam deposição de PDMS foram previamente:

1. Lavadas por imersão em água durante *3 min* em ultrassom;
2. Lavadas em água corrente por *1 min*;
3. Submersas no surfactante Tween 20 por *3 min* em ultrassom;
4. Secadas pelo fluxo de ar da capela em aproximadamente *10 min* na posição vertical.

Assim, as etapas que incluem a moldagem de PDMS são:

1. Aplicação de surfactante Tween 20;
2. Espalhamento do PDMS sobre a peça litografada em SU-8 e PDMS;
3. Polimerização térmica por aquecimento a 150°C durante *15 min*;
4. Remoção do PDMS com ajuda de pinças em meio à imersão em água.

A desmoldagem se deu em água com lentidão suficiente para que o surfactante se dissolvesse no processo, liberando assim as microestruturas intactas.

Por fim, foi reproduzido o procedimento de limpeza, que se deu pela lavagem com água em ultrassom por *3 min* e em água corrente por *1 min*.

Tratamento térmico do PDMS

O PDMS foi submetido a tratamento térmico de 200°C por *2 h* para melhoria das propriedades termomecânicas, restituição da hidrofobia do material, como será discutido mais adiante no capítulo dos resultados e, principalmente porque viabiliza a desmoldagem na etapa posterior (desmoldagem da interface PDMS / PDMS).

3.3.8 Deposição de PDMS sobre a peça com microtorres em PDMS

Após a etapa de tratamento térmico, lavagens em água e tratamento com o surfactante como descrito nos itens anteriores, a peça com microtorres em PDMS foi recoberta com PDMS.

A desmoldagem da interface PDMS / PDMS ocorreu de forma análoga a de PDMS / SU-8, seguindo para a lavagem em água.

O processo de microfabricação finalizou-se então com o tratamento térmico das duas faces do PDMS. Face positiva com microcavidades e face negativa com microtorres.

3.4 Caracterização

As etapas seguintes foram de caracterização das microestruturas moldadas no PDMS por imagens de MEV e AFM e medidas de ângulos de contato.

Fizemos a caracterização das dimensões das estruturas e dos moldes com a média de 50 medidas associada a cada dado como: alturas de degraus, largura de paredes e raios de cavidades.

Com as medidas de ângulo de contato obtivemos o grau de hidrofobia que as superfícies atingiram. Para isso realizando uma média entre 10 medidas de cada valor de ângulo de contato em que gotas de 10 a 20 μL foram depositadas sobre as amostras com as superfícies secas por jato de ar.

3.4.1 Ângulo de Contato

A medida do ângulo de contato é uma forma de avaliar quantitativamente a molhabilidade de um sólido por um dado líquido. Como foi dito no Capítulo Introdução, o ângulo de contato é formado pelo líquido e a superfície na fronteira, em que o líquido, o gás (ou um segundo líquido imiscível) e sólidos se encontram.

Trata-se, portanto, de uma medida direta das interações que ocorrem entre os elementos gasosos, líquidos e sólidos, tais como as tensões superficiais entre esses meios.

A medida dinâmica de ângulos de contato é dividida em ângulo de contato de avanço e ângulo de contato de recesso, como apresentado na Figura 3.4.

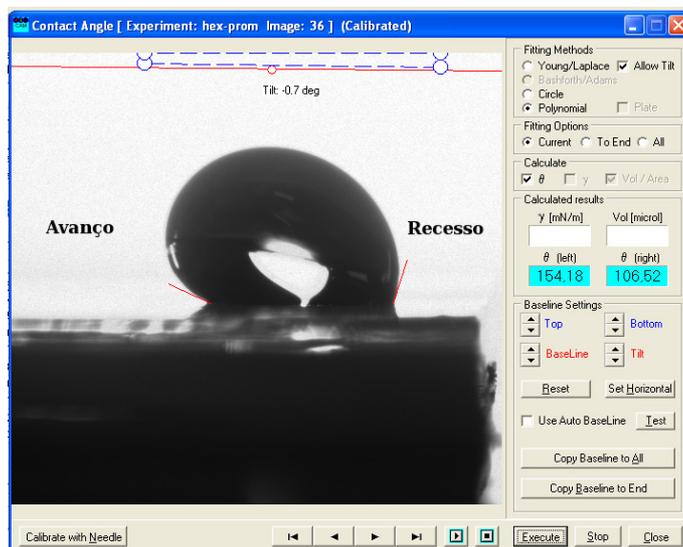


Figura 3.4: Fotografia da gota sob inclinação pelo aplicativo CAM -2000 para medida de ângulo de contato de avanço e recesso.

A medida é feita quando a borda da gota depositada sobre a superfície inicia seu deslizamento forçado pelo aumento da inclinação da superfície.

Para isso utilizamos o Goniômetro CAM-2000 fabricado pela KSV Instrument, que fotografa sucessivamente a gota durante o movimento de deslizamento e registra, ao mesmo tempo, a inclinação que a superfície foi submetida.

Imersão em água da superfície contendo microcavidades

Para avaliar o efeito da imersão em água sobre uma superfície contendo microcavidades foi colocado uma amostra do material dentro de uma seringa com água e aplicado sobre esta uma força conhecida. Para isso foi utilizado uma seringa de plástico de raio 9,5 mm, com volume d'água de 10 mL. A força aplicada em seu êmbolo foi correspondente ao peso de 2,16 kg, conforme o arranjo da fotografia apresentada na Figura 3.5.

Após fazer alguns cálculos, temos que neste arranjo a pressão é de 1,67 Bar, que equivale a uma submersão em água de 7,5 metros.

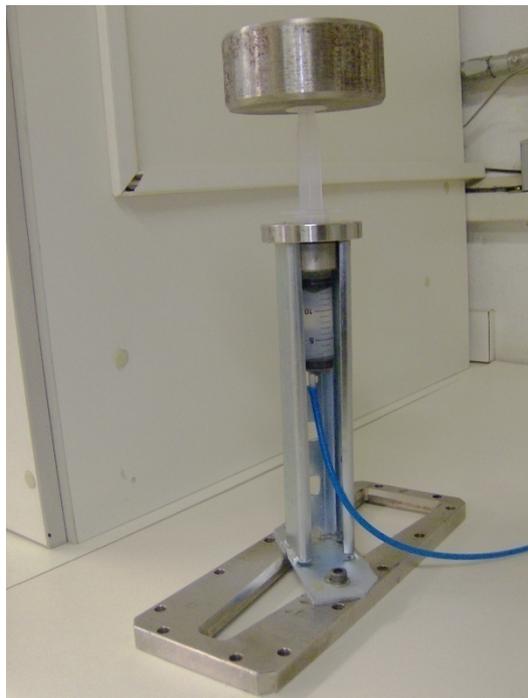


Figura 3.5: Fotografia do arranjo para variação de pressão em que as superfícies contendo microcavidades estariam sujeitas em imersão em água.

As amostras foram submetidas à imersão em água pressurizada em diferentes intervalos de tempo tais como: 2 min, 40 min, 4 h e 16 h. Ao ser retirada d'água foi rapidamente realizada, sobre a superfície, as medidas de ângulo de contato. O tempo entre a remoção da amostra de dentro d'água, a aplicação de uma gota para medida do ângulo de contato e o deslizamento desta foi de aproximadamente 40 s.

3.4.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico reconhecido pela produção de imagens com uma aparência tridimensional característica, além da capacidade de realizar análises de composição química das amostras.

O diagrama da Figura 3.6 apresenta o processo de geração do feixe eletrônico na coluna do MEV e sua incidência sobre as amostras no interior da câmara de vácuo.

Dentro da coluna de vácuo do microscópio, os elétrons são gerados a partir de um catodo (filamento termiônico de tungstênio) e acelerados em direção ao sistema de lentes eletrônicas por uma diferença de potencial entre catodo e anodo, que pode variar de 0,3 a 30 *kV*.

Como se vê na Figura 3.6(a) o feixe eletrônico passa por lentes condensadoras, que reduzem o seu diâmetro, e pela lente objetiva, que o focaliza sobre a superfície da amostra. Acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe eletrônico sobre a amostra.

O feixe eletrônico interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 a 6 μm , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação das imagens e para a análise de composição (microanálise).

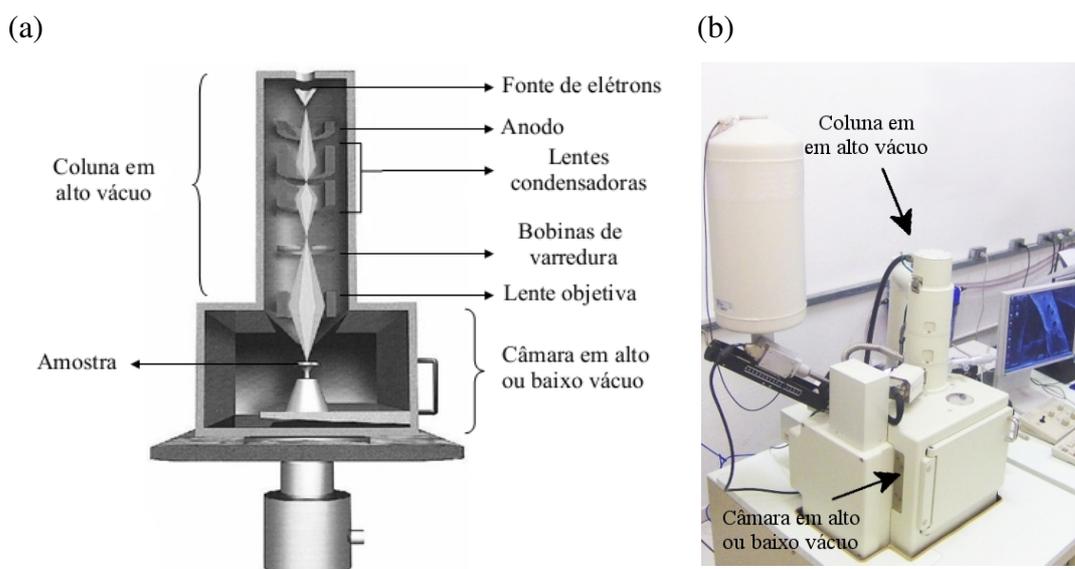


Figura 3.6: (a) Diagrama da coluna do MEV e (b) Fotografia do MEV modelo 6460LV da Jeol.

As imagens de MEV apresentadas nesta tese foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Jeol 6460LV, instalado no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP. Esse microscópio eletrônico de varredura possui resolução nominal de 3 *nm*, com aumento de 8 X a 300.000 X e capacidade de atuar em modo de baixo vácuo, com pressão ajustável de 10 a 270 *Pa*.

Dado que o PDMS é um material não condutivo este teve que ser recoberto, na etapa de caracterização, com uma camada de material condutor.

Uma fina cobertura de ouro foi depositada por *sputtering* de baixo vácuo nas amostras. Isso é feito para prevenir a acumulação de cargas eletrostáticas no PDMS devido a incidência do feixe eletrônico durante a produção das imagens.

3.4.3 Atomic Force Microscopy (AFM)

O AFM é uma modalidade de microscopia da família de microscópios de varredura por sonda.

A caracterização por AFM é obtida por uma sonda, uma ponta piramidal presa à extremidade de um cantilever (ponteira) que interage com a superfície da amostra (ver diagrama da Figura 3.7).

Neste trabalho usamos especificamente a modalidade de AFM de contato, em que a ponta é colocada em contato com a superfície da amostra e é feito o monitoramento da deflexão do cantilever ao longo da varredura. A varredura e a movimentação na direção vertical são realizadas através de cerâmicas piezelétricas. A deflexão, que é mantida constante, é monitorada através de um feixe de laser refletido na extremidade do cantilever e incidente em um conjunto de fotodiodos.

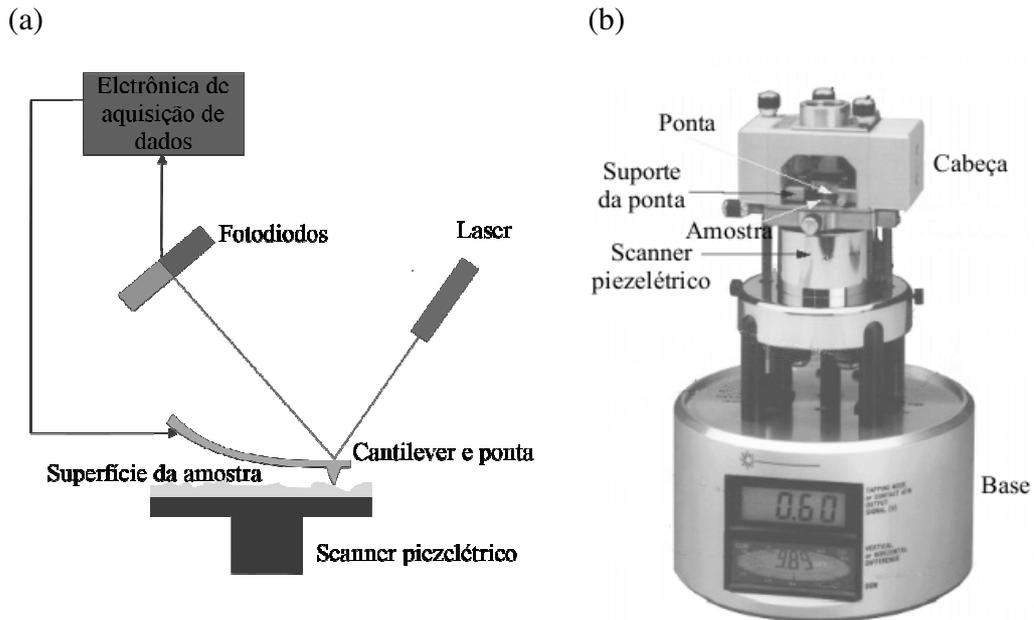


Figura 3.7: a) Diagrama de funcionamento do AFM em modo de contato e (b) Fotografia do AFM modelo NanoScope IIIA da Digital Instruments.

Durante a varredura, a ponta passa por pontos das amostras sob os quais são registrados as coordenadas x , y e de alturas diferentes, o que faz com que o *scanner* piezolétrico faça movimentos na direção z para corrigir a deflexão. O conjunto de pontos (x , y , z) formam então a topografia da região varrida.

Nesta caracterização, o equipamento utilizado foi o microscópio Nanoscope IIIA da Digital Instruments, instalado no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Produção das superfícies super-hidrofóbicas em PDMS

Realizamos a fabricação de superfícies de PDMS (polidimetilsiloxano) contendo cavidades partindo da litografia por feixe de elétrons em SU-8 e finalizando com duas moldagens em PDMS, gerando réplicas negativas e outras positivas das morfologias: paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais.

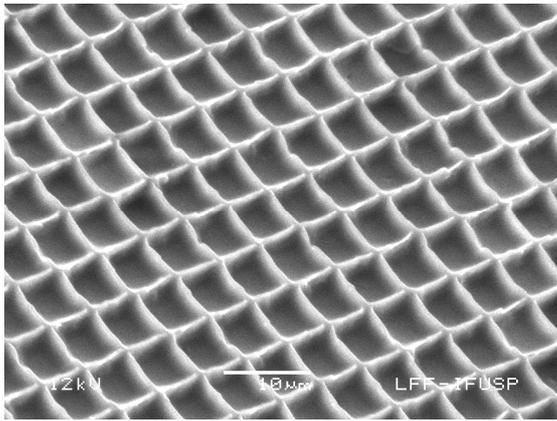
Inicialmente, seis diferentes padrões foram testados e confrontados segundo as diferenças geométricas e de dimensão. A área total litografada em cada superfície foi de $9\text{ mm} \times 9\text{ mm}$. A qualidade destas amostras microfabricadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (ver as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3).

Os ângulos de contato de avanço e de recesso foram obtidos para as réplicas positivas à taxa de inclinação de $0,1\text{ grau/s}$. Os resultados refletem a média dos ajustes em 10 fotografias de gotas distintas depositadas sobre a superfície após a secagem da mesma, compelida por um borrifador de ar.

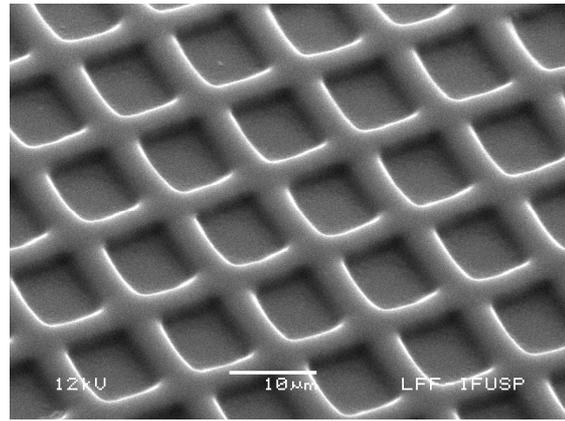
Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura de seis amostras litografadas em PDMS. Em que as Figuras 4.1(a) e 4.1(b) mostram as cavidades paralelepípedas, as Figuras 4.2(a) e 4.2(b), as cavidades cilíndricas e as Figuras 4.3(a) e 4.3(b) apresentam as cavidades hexagonais.

Note que todas as figuras têm a mesma ampliação visando facilitar as comparações entre elas.

Contudo, as dimensões das cavidades de cada amostra foram medidas pelo MEV e pelo AFM e são apresentadas na Tabela 4.1.

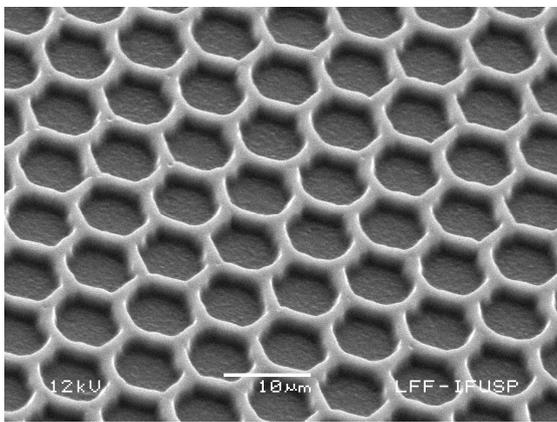


(a) $R = 3,3 \mu\text{m}$

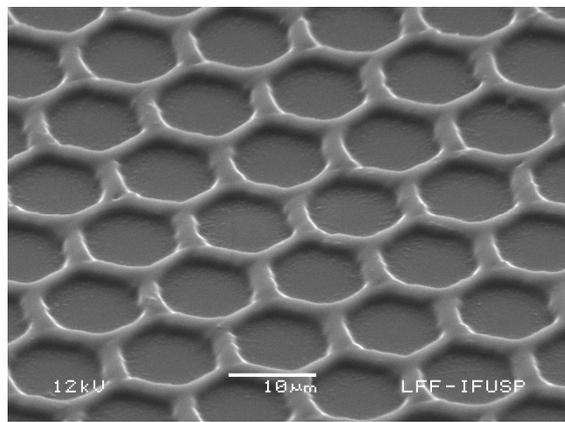


(b) $R = 4,8 \mu\text{m}$

Figura 4.1: Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades paralelepípedas.

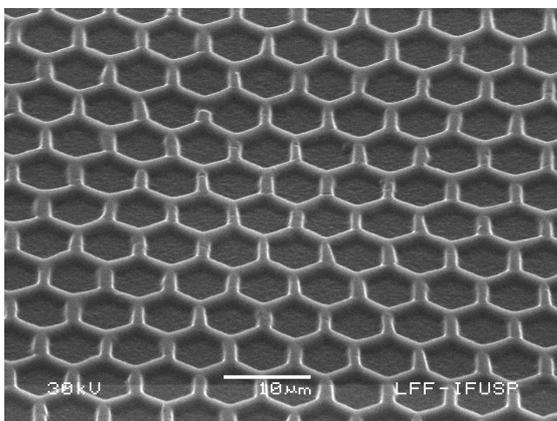


(a) $R = 3,4 \mu\text{m}$

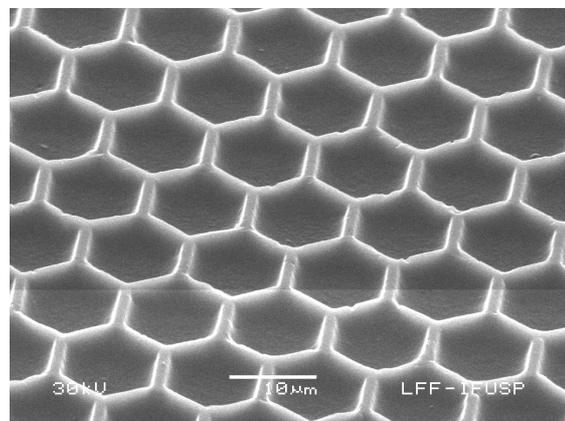


(b) $R = 5,2 \mu\text{m}$

Figura 4.2: Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades cilíndricas.



(a) $R = 3,2 \mu\text{m}$



(b) $R = 5,8 \mu\text{m}$

Figura 4.3: Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades hexagonais.

Todas as amostras de PDMS tiveram seus ângulos de contato medidos sobre as litografias e também sobre uma parte lisa na proximidade de cada face litografada.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados, inclusive os ângulos de contato calculados e medidos para o avanço e recesso de cada amostra e seus correspondentes desvios.

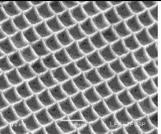
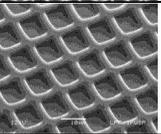
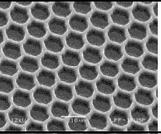
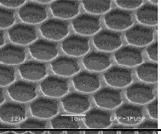
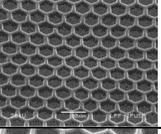
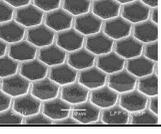
Figura	Dimensões das Cavidades			Ângulo de Contato de Avanço			Ângulo de Contato de Recesso		
	$R(\mu m)$	$\beta(\mu m)$	$h(\mu m)$	θ_{av}^{cal}	θ_{av}^{exp}	Dev_{av}	θ_{re}^{cal}	θ_{re}^{exp}	Dev_{re}
	3,3	0,7	2,1	$154,4 \pm 0,3^\circ$	$153,2 \pm 0,8^\circ$	1%	$131,1 \pm 0,5^\circ$	$107 \pm 1^\circ$	18%
	4,8	2,9	2,1	$141,7 \pm 0,5^\circ$	$141,0 \pm 0,4^\circ$	1%	$117,0 \pm 0,5^\circ$	$98,0 \pm 0,7^\circ$	16%
	3,4	2,5	2,1	$137,0 \pm 0,5^\circ$	$141,5 \pm 0,8^\circ$	3%	$111,8 \pm 0,6^\circ$	$102,1 \pm 0,5^\circ$	9%
	5,2	2,4	1,4	$141,1 \pm 0,3^\circ$	$146,6 \pm 0,9^\circ$	4%	$118,6 \pm 0,2^\circ$	$106 \pm 1^\circ$	11%
	3,2	1,2	1,2	$148,1 \pm 0,2^\circ$	$145,1 \pm 0,4^\circ$	2%	$123,4 \pm 0,3^\circ$	$101,1 \pm 0,4^\circ$	18%
	5,8	1,7	3,8	$151,0 \pm 0,2^\circ$	$148,4 \pm 0,5^\circ$	2%	$126,0 \pm 0,3^\circ$	$103,3 \pm 0,7^\circ$	18%

Tabela 4.1: Resumo dos resultados. Imagens de MEV das superfícies contendo microcavidades cujas dimensões são: R , β , e h , ângulo de contato de avanço medido e calculado, desvio do ângulo de contato de avanço, ângulo de contato de recesso medido e calculado e desvio do ângulo de contato de recesso.

O material utilizado para a fabricação das superfícies (PDMS) apresenta ângulo de contato de avanço e recesso de 119° e 86° , já os valores medidos nas superfícies de nossas amostras foram acima de 141° para os ângulos de contato de avanço e acima de 98° para os ângulos de contato de recesso. Esses resultados mostram uma melhoria significativa da hidrofobicidade das superfícies.

Considerando os ângulos de contato de avanço calculados, podemos observar que os desvios dos valores medidos são muito baixos, entre 1% e 4%. Para os cálculos dos ângulos de contato de recesso, os desvios são de aproximadamente 10% para as cavidades cilíndricas, que é razoável, mas para as cavidades paralelepípedas e hexagonais os desvios se aproximam a 18%. Esses resultados podem ser justificados com base no modelo proposto, visto que este considera que a água entra na cavidade por capilaridade e que, em uma primeira aproximação, calculamos a diferença de pressão como sendo criado em um tubo capilar circular de raio R . Desta forma, para as cavidades cilíndricas o cálculo é mais preciso. Mas, no caso das cavidades paralelepípedas e hexagonais, o raio R obtido pelo círculo inscrito no quadrado e hexágono, o cálculo é uma aproximação.

Assim, a explicação da diferença entre os desvios das medidas com o modelo é obtida ao levar em consideração que os cantos quadrados (das cavidades paralelepípedas) e hexagonais (das cavidades hexagonais) têm um raio de curvatura local muito menor que o raio R do círculo. Portanto, o efeito de capilaridade local será mais intenso, aumentando a penetração de água nas cavidades paralelepípedas e hexagonais e assim diminuindo o ângulo de contato de recesso da superfície como um todo.

Contudo, nossas superfícies se mostraram capazes de manifestar seu caráter super-hidrofóbico, pois as inferências feitas sobre o modelo nos permitiram fabricar amostras de PDMS com capacidade de produzir ângulos de contato de avanço bem elevados, como 153° , e em acordo com as previsões de ângulos de contato do modelo. Diante deste resultado, podemos afirmar que a teoria e procedimentos aqui descritos permitem projetar superfícies altamente hidrofóbicas.

Uma observação importante se refere à reprodutibilidade dos resultados apresentados. A amostra de geometria paralelepípeda de $R = 3,3 \mu m$ foi reproduzida dezenas de vezes, comprovando a reprodutibilidade de sua característica super-hidrofóbica.

4.1.1 Comparações entre réplicas positivas e negativas em PDMS

Nesta seção iremos tratar de uma questão que diz respeito às vantagens técnicas na utilização da morfologia de cavidades com relação à morfologia de pino e torres em superfícies águas-repelente.

Vimos que a recente evolução das superfícies super-hidrofóbicas foi, em grande medida, apoiada em observação de sistemas biológicos.

Neste sentido poderíamos questionar: “Porque há na natureza poucos exemplos de morfologia com cavidades para produzir super-hidrofobia, se comparado com a morfologia de torres presentes em diversas sementes e folhas de plantas, asas de insetos e penas de pássaros?”.

Considerando essa questão podemos afirmar que não é raro sistemas biológicos que se aproveitam de microcavidades para as mais variadas operações.

Na Figura 4.4 apresentamos um exemplo de superfície biológica em que o revestimento com microcavidades é predominante.

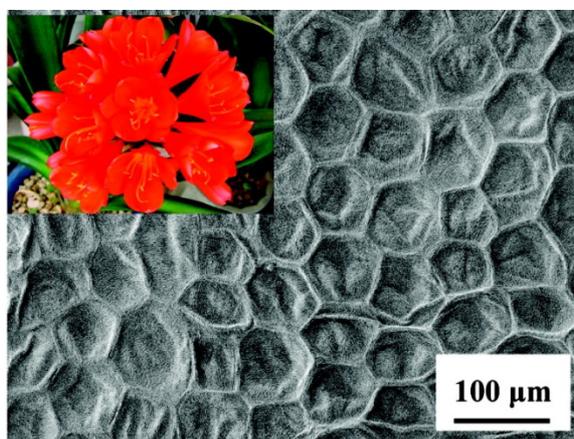


Figura 4.4: MEV da pétala de lírio chinês, mostrando a disposição periódica de microestruturas compostas de cavidades e figura inserida com fotografia da flor [43].

A Figura 4.4 mostra as microestruturas das pétalas da flor do lírio chinês que foi caracterizada como super-hidrofóbica, porém, com uma histerese de ângulo de contato elevada [43]. Esta morfologia de microcavidades também pode ser encontrada em

outras plantas, como por exemplo, nas sementes de *Passiflora alata* (maracujá) e *Castilleja coccínea*.

No caso do lírio chinês, os pesquisadores verificaram que as cavidades tinham raio médio de $75 \mu m$ e uma largura de paredes de aproximadamente $780 nm$ e que as réplicas deste revestimento em Polivinil e Poliestireno apresentavam molhabilidade com as mesmas características da planta [43], isto é, ângulo de contato de avanço elevado, porém, com ângulo de recesso baixo.

Outro exemplo é encontrado em micrografias do ácaro da família Tydeidae. Este ácaro, nomeado de La Formosa Lorryia é geralmente pequeno (a extensão de um espécime adulto não ultrapassa $250 \mu m$) e fusiformes [44]. O corpo é mole e completamente revestido por complexos padrões reticulados que tem formato de microcavidades [45].

Nesta seção é apresentada a comparação da molhabilidade de superfícies microestruturadas com réplicas positivas e negativas das três geometrias: paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais.

Utilizamos a equação de Cassie-Baxter (ver Eq.(1.18)) para inferir os valores dos ângulos de contato de avanço e recesso das réplicas negativas (contendo torres) enquanto que o nosso modelo foi aplicado às réplicas positivas (contendo cavidades).

Assim, temos o caso particular no qual a superfície composta por um material sólido (apresentando um ângulo de contato θ) e ar pode ser avaliada pela equação Eq.(1.18) através da inserção dos valores de ângulo de contato de avanço θ_{av} e recesso θ_{re} obtidos para a superfície lisa.

Nesta comparação, entre réplicas positivas (contendo cavidades) e negativas (contendo torres), seis amostras foram preparadas com três diferentes geometrias: paralelepípedas, hexagonais e cilíndricas. Isto é, pares de réplicas negativas e positivas.

A Tabela 4.2 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras e suas respectivas medidas de ângulos de contato de avanço e recesso.

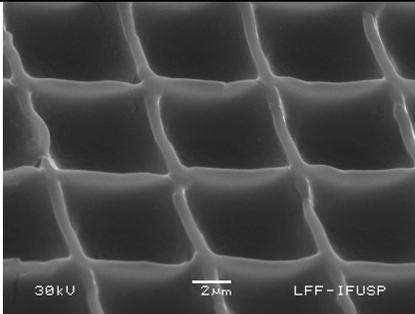
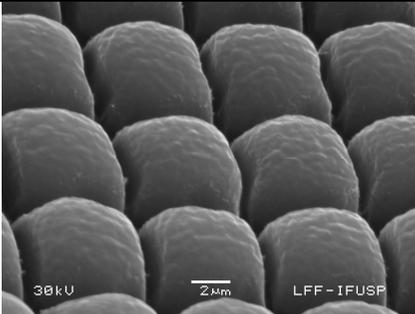
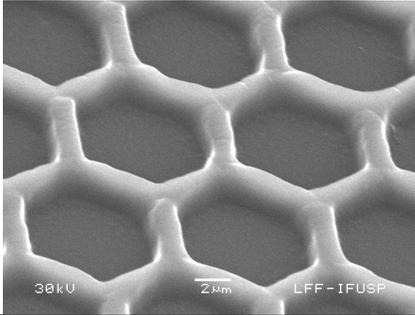
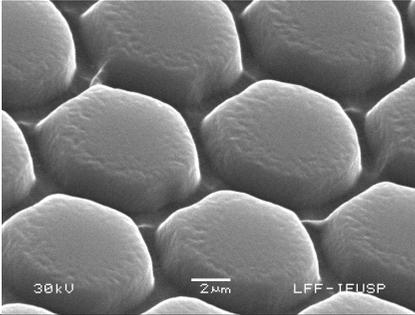
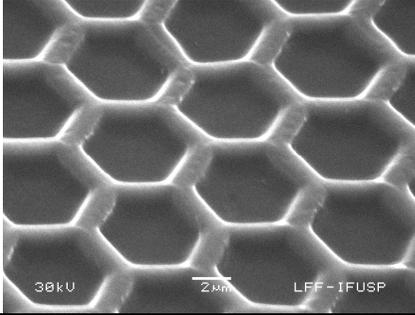
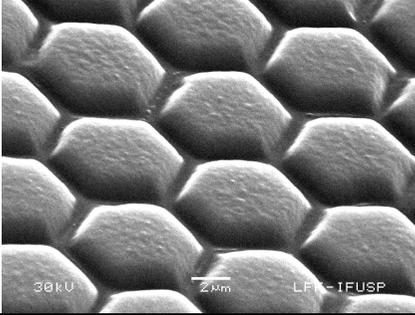
<i>Geometria</i>	Positiva (cavidades)			Negativa (torres)		
	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}	Figura	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}	Figura
Paralelepípeda	$153,2 \pm 0,3^\circ$	$107 \pm 1^\circ$		$143,5 \pm 0,5^\circ$	$99,4 \pm 0,6^\circ$	
Cilíndrica	$141,5 \pm 0,8^\circ$	$102,1 \pm 0,5^\circ$		$141,8 \pm 0,6^\circ$	$87,3 \pm 0,3^\circ$	
Hexagonal	$145,1 \pm 0,4^\circ$	$101,1 \pm 0,4^\circ$		$139,0 \pm 0,6^\circ$	$74,5 \pm 0,4^\circ$	

Tabela 4.2: Microscopia eletrônica de varredura das réplicas positivas e negativas em PDMS e medidas de ângulos de contato de avanço e recesso.

Na Tabela 4.3 é apresentado um resumo dos resultados, incluindo as frações de área calculadas para as superfícies, valor medido e calculado dos ângulos de contato de avanço e recesso das várias amostras e seus respectivos desvios.

Geometria	Réplica	Fase	ϕ	θ^{cal}	θ^{exp}	Desvio
Paralelepípeda	Positiva	Av	0,18	$154,4 \pm 0,3^\circ$	$153,2 \pm 0,8^\circ$	1%
		Re	0,18	$131,1 \pm 0,5^\circ$	$107 \pm 1^\circ$	18%
	Negativa	Av	0,82	$124,2 \pm 0,5^\circ$	$143,5 \pm 0,5^\circ$	16%
		Re	0,82	$97,5 \pm 0,4^\circ$	$99,4 \pm 0,6^\circ$	2%
Cilíndrica	Positiva	Av	0,50	$137,0 \pm 0,5^\circ$	$141,5 \pm 0,8^\circ$	3%
		Re	0,50	$111,8 \pm 0,6^\circ$	$102,1 \pm 0,5^\circ$	9%
	Negativa	Av	0,50	$138,3 \pm 0,5^\circ$	$141,8 \pm 0,6^\circ$	3%
		Re	0,50	$118,5 \pm 0,4^\circ$	$87,3 \pm 0,3^\circ$	26%
Hexagonal	Positiva	Av	0,27	$148,1 \pm 0,2^\circ$	$145,1 \pm 0,4^\circ$	2%
		Re	0,27	$123,4 \pm 0,3^\circ$	$101,1 \pm 0,4^\circ$	18%
	Negativa	Av	0,73	$129,2 \pm 0,3^\circ$	$139,0 \pm 0,6^\circ$	8%
		Re	0,73	$103,3 \pm 0,2^\circ$	$74,5 \pm 0,4^\circ$	28%

Tabela 4.3: Resumos dos resultados: fração das áreas de superfície em contato com a gota ϕ das cavidades e torres do PDMS litografados; valores calculados (*Cal*) e medidos (*Exp*) de ângulo de contato (avanço θ_{av} e recesso θ_{re}) e desvios.

Em geral, os desvios obtidos para os ângulos de contato de avanço foram baixos, ~3%, contrariamente, os ângulos de contato de recesso tiveram desvios elevados, ~25%. Uma exceção foram os valores obtidos para o padrão negativo (torres) de paralelepípedo, em que tivemos o resultado oposto. Note que, neste caso, o topo das torres são arqueadas e, provavelmente, a interface entre a gota e o ar teve maior fração de área do que foi utilizado no cálculo (veja os valores na Tabela 4.3).

Podemos, com isso, dizer que as geometrias paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais foram igualmente promissoras para produzir superfícies contendo torres e cavidades capazes de gerar uma superfície composta de sólidos e ar, para assim expressar o Efeito Lótus.

E particularmente, no caso das amostras contendo cavidades, se verifica que os desvios entre valores teóricos e experimentais obtidos pela nossa proposta teórica são menores que os obtidos pela equação de Cassie-Baxter (aplicada às amostras contendo torres).

A comparação dos ângulos de contato de avanço e recesso das réplicas negativas (padrões contendo torres) e positivas (padrões contendo cavidades) mostra um resultado muito interessante e, de certa forma, contrário à literatura.

Lee e Kwon [46] trabalharam especificamente com réplicas de morfologia (com torres e cavidades) de folhas de plantas hidrofóbicas, os resultados mostraram claramente uma maior hidrofobia para as réplicas contendo torres, quando comparadas com as réplicas contendo cavidades. Com as superfícies aqui apresentadas, obtivemos o resultado oposto: as morfologias das superfícies com microcavidades foram mais hidrofóbicas do que a morfologia da superfície com as microtorres.

Na verdade, o resultado é altamente dependente da fração de área de contato entre líquido e sólido, que no nosso caso é menor para as réplicas contendo cavidades e que no caso da referência [46] é menor para as réplicas contendo torres.

4.1.2 Limites das morfologias contendo microcavidades

O modelo apresentado possui limites de validade que são aqui explorados.

A Figura 4.5 apresenta o gráfico da fração de penetração de água em microcavidades α em função de R por meio da equação Eq.(2.16) para $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\beta = 0,7 \mu m$, $h = 2,1 \mu m$, considerando que uma gota de $5 mm$ de altura é depositada sobre a superfície.

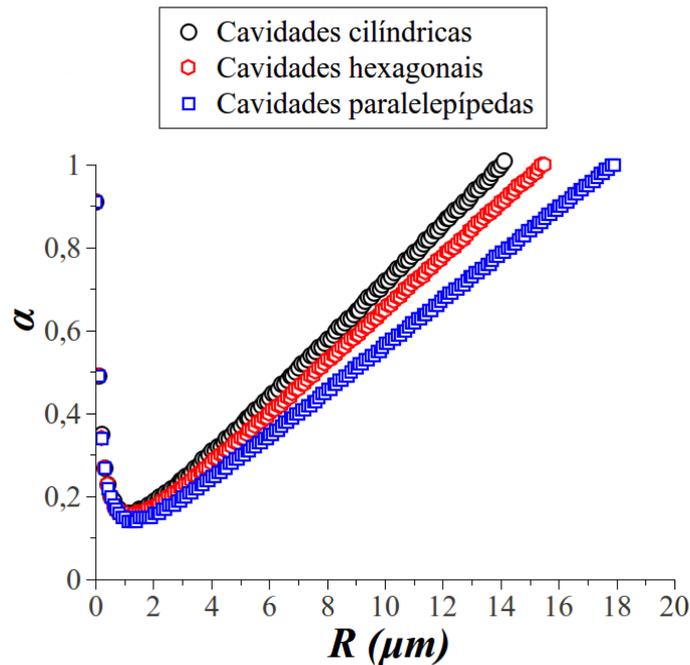


Figura 4.5: Gráfico da fração α (penetração de água em microcavidades) calculada em função de R para as geometrias das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais, usando a equação Eq.(2.16). Nesses cálculos foram considerados $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\beta = 0,7 \mu m$, $h = 2,1 \mu m$ e $\xi = 5 mm$.

Como se observa na Figura 4.5 o efeito da diminuição das microcavidades para raios menores que $1 \mu m$ sobre a molhabilidade da superfície de PDMS é de uma maior penetração de água nas cavidades por capilaridade.

Em consonância com essas afirmações a Figura 2.11 mostra que a superfície fabricada com estas cavidades muito pequenas será menos hidrofóbica. De fato, o valor do ângulo de contato de avanço para $R = 1 \mu m$ será de 138° .

Por sua vez, a Figura 4.5 mostra que à medida que os raios das microcavidades são aumentados a fração molhada é incrementada progressivamente, atingindo desta forma o completo preenchimento das cavidades com água ($\alpha = 1$) em menos de $20 \mu m$ de raio para as diferentes geometrias estampadas nas superfícies.

Espera-se, portanto, que superfícies com microcavidades de raios acima deste valor limite tenham ângulos de contato similares a superfície lisa, isto é, com baixos ângulos de contato.

Em resumo, do ponto de vista teórico, tanto o aumento quanto a diminuição progressiva dos raios das estruturas levam ao prejuízo da hidrofobia da superfície.

Para uma mais profunda e detida avaliação do impacto dos raios das microcavidades em superfície produzimos amostras em duas situações limites em que a primeira explora

o comportamento da molhabilidade de cavidades muito pequenas, isto é, com raios de frações de micrometro, e a segunda com microcavidades muito grandes, ou seja, com raios de dezenas de micrometros (mais especificamente com $R > 20 \mu m$).

A Figura 4.6 apresenta as imagens de MEV das superfícies de PDMS contendo microcavidades cujos respectivos tamanhos dos raios, $0,25 \mu m$ e $40 \mu m$, compreendem às duas dimensões limites que foram discutidas anteriormente sob do ponto de vista teórico.

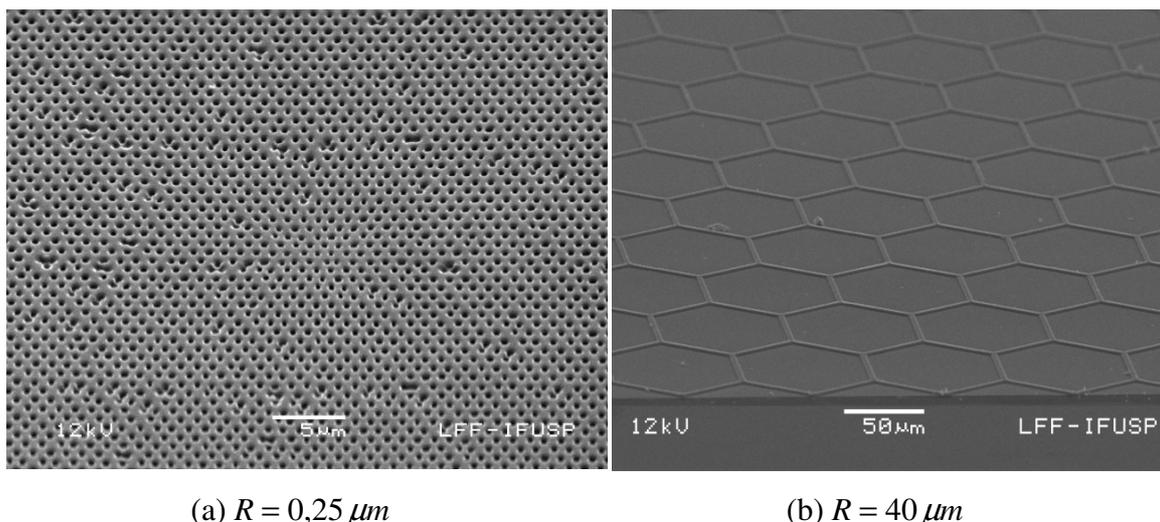


Figura 4.6: Micrografias das amostras fabricadas em PDMS contendo microcavidades hexagonais.

Assim, apresentamos na Tabela 4.4 os dados das morfologias das superfícies fabricadas, contendo microcavidades de raios $0,25 \mu m$ e $40 \mu m$, destacando as medidas de ângulos de contato em confronto com os valores calculados com base nos modelos.

Os cálculos dos ângulos de contato de estrutura grande foram realizados com a equação de Wenzel (ver Eq.(1.14)), visto que o parâmetro alfa foi de $\alpha = 4,2$ (maior que 1 (um)), portanto, fora do regime de aprisionamento de ar discutido em nossa teoria.

Por outro lado, uma superfície completamente molhada é perfeitamente enquadrada no modelo de Wenzel, discutido no capítulo introdutório deste texto.

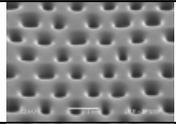
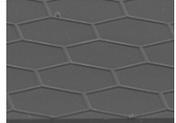
Figura	Dimensões das Cavidades			Ângulo de Contato de Avanço			Ângulo de Contato de Recesso		
	$R(\mu m)$	$\beta(\mu m)$	$h(\mu m)$	θ_{av}^{cal}	θ_{av}^{exp}	Dev_{av}	θ_{re}^{cal}	θ_{re}^{exp}	Dev_{re}
	0,25	0,6	0,4	$126,2 \pm 0,5^\circ$	$131,9 \pm 0,7^\circ$	5%	$94,4 \pm 0,5^\circ$	$73,7 \pm 0,4^\circ$	22%
	40	2,4	1,2	$120,3 \pm 0,3^\circ$	$133,8 \pm 0,6^\circ$	11%	$86,8 \pm 0,4^\circ$	$82,9 \pm 0,8^\circ$	5%

Tabela 4.4: Resumo dos resultados de dimensões limites. Imagens de MEV das superfícies contendo microcavidades. Morfologia: R , β e h , ângulo de contato de avanço medido e calculado, desvio do ângulo de contato de avanço, ângulo de contato de recesso medido e calculado e desvio do ângulo de contato de recesso. No caso de $R = 40 \mu m$ foi utilizado o modelo de Wenzel.

Note que, em consonância com as previsões teóricas, o estado super-hidrofóbico não se manifestou em nenhuma das duas morfologias, embora fossem completamente constituídas por microcavidades.

Apesar do elevado desvio para o ângulo de contato de recesso (22%), nosso modelo foi capaz de prever este resultado para as superfícies com raios pequenos.

Já para as superfícies de raios grandes, avaliadas pelo modelo de Wenzel, houve uma boa concordância entre os valores de ângulos de contato experimentais e calculados em que os erros foram de até 11%.

Assim, se o valor do parâmetro alfa for maior ou igual a 1 (um) nosso modelo não poderá fazer previsões de ângulos de contato. Neste caso, é oportuno realizar os cálculos segundo o modelo de Wenzel, pois este tem como pressuposto que a morfologia da superfície esta completamente molhada (impregnada pela água).

4.1.3 Imersão da superfície em água

Aqui apresentamos o experimento de imersão em água de uma superfície contendo microcavidades.

Para simular a condição de imersão em água em uma dada profundidade, aproximadamente 8 metros, as amostras foram colocadas em uma seringa plástica com água e sobre esta aplicada uma pressão de 1,67 *Bar*.

Uma vez que a superfície encontra-se imersa em água há, além da diminuição do volume de ar no interior das microcavidades pela pressão aplicada, o aumento da solubilidade de ar em água. A situação limite seria o caso em que o ar no interior das microcavidades fosse completamente solubilizado em água, tornando assim a superfície impregnada de água (molhada), o que comprometeria seu caráter super-hidrofóbico.

Assim, iremos aqui estimar a quantidade de ar que as microcavidades comportam no início da imersão e a quantidade limite de ar que o volume d'água do arranjo é capaz de solubilizar para inferir os possíveis resultados experimentais.

Cálculo da solubilidade do ar em água

A solubilidade de ar em água à pressão (1 *Bar*) e temperatura ambiente (25 °C) é de 0,045 *g/kg* ao passo que no arranjo experimental (1,67 *Bar*) a solubilidade é de 0,060 *g/kg*. Assim, a quantidade de ar para a saturação de 10 *mL* de água por compressão entre 1 *Bar* e 1,67 *Bar* será $1,5 \times 10^{-4}$ *g*. Como a densidade do ar é de 1,1 *kg/m³* temos que esta quantidade de ar terá volume de $1,25 \times 10^{-7}$ *m³* ou 0,125 *mL*.

Já na área da amostra contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu\text{m}$ em que a superfície litografada é de $18 \times 14 \text{ mm}^2$, $\phi = 0,18$ e $h = 2,1 \mu\text{m}$, o volume de ar será de $4,33 \times 10^{-10} \text{ m}^3$.

Portanto, a quantidade de ar nas cavidades é três ordens de grandeza menor que a necessária para saturar a água. Assim, o resultado esperado é que o ar das microcavidades, em um determinado intervalo de tempo, seja completamente dissolvido em água, prejudicando assim a super-hidrofobia da superfície.

Estimativa do tempo de dissolução do ar em água

Para estimar o tempo necessário para a dissolução do volume de ar equivalente ao volume de ar aprisionado nas superfícies contendo microcavidades durante uma imersão, foi colocado uma peça de PDMS lisa dentro da seringa com 10 *mL* de água.

No PDMS foi aplicado uma bolha de ar. O diâmetro horizontal desta bolha é de 3 mm à pressão ambiental e seu volume estimado é de $1,4 \times 10^{-8}\text{ m}^3$.

Ao aplicar a pressão de $1,67\text{ Bar}$ esta bolha desaparece após $2\text{ h } 18\text{ min}$, como pode ser verificado nas fotografias da Tabela 4.5. Portanto, podemos inferir que as microcavidades em superfície terão a completa dissolução do ar em um intervalo de tempo igual ou menor que este, pois o volume de ar é, no caso das amostras, ainda menor que o empregado.

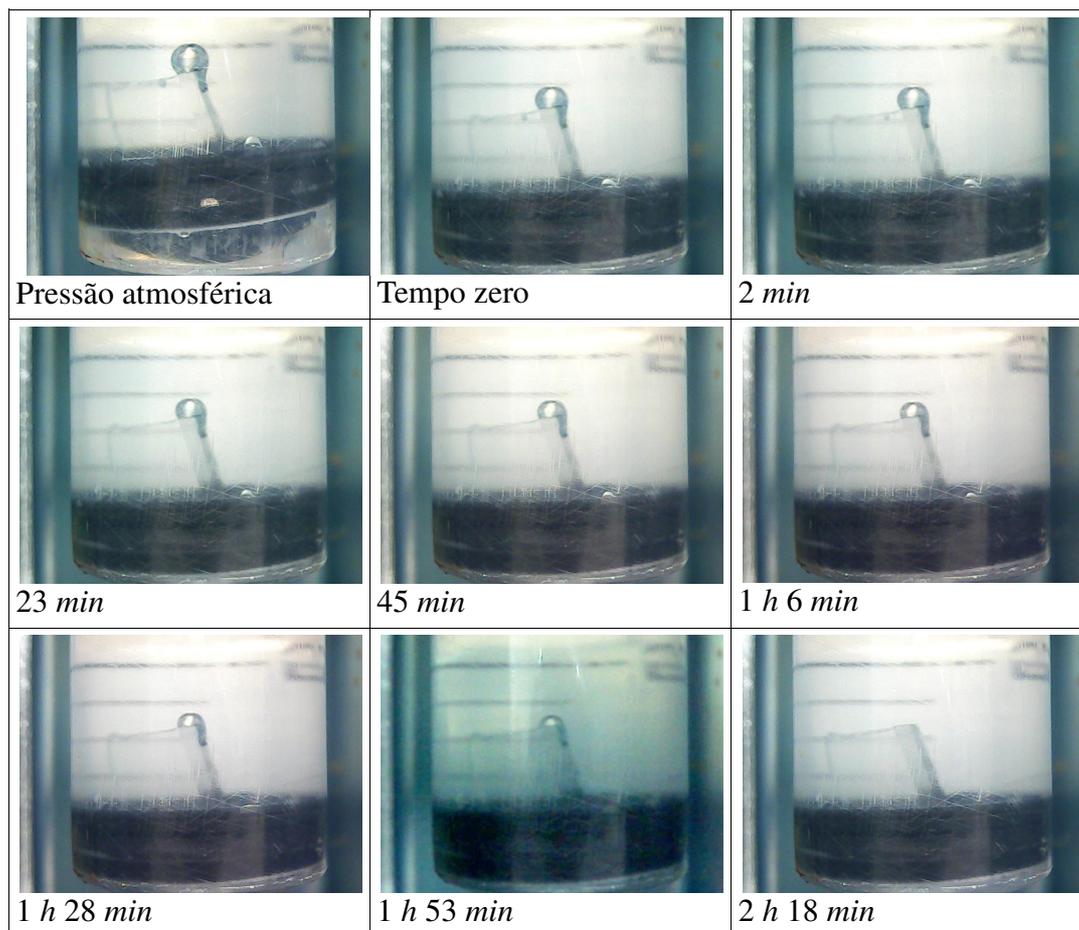


Tabela 4.5: Sequência de imagens da bolha de ar para observação da solubilidade em 10 mL d'água à pressão de $1,67\text{ Bar}$.

A amostra contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3\ \mu\text{m}$ foi submetida à imersão em água pressurizada em diferentes intervalos de tempo tais como: 2 min , 40 min , 4 h e 16 h .

Ao ser retirada d'água foi rapidamente realizada, sobre a superfície, as medidas de ângulo de contato em ambiente com 23°C e umidade relativa de 55% . O tempo entre a

remoção da amostra de dentro d'água, aplicação de uma gota para medida do ângulo de contato e o deslizamento desta foi de aproximadamente 40 s.

A Tabela 4.6 apresenta as medidas de ângulos de contato da amostra contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$ após imersão em água pressurizada com variação do intervalo de tempo de até 16 h.

Tempo	Ângulo de contato	
	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}
zero	$153,7 \pm 0,6^\circ$	$109,8 \pm 0,6^\circ$
40 min	$154,4 \pm 0,5^\circ$	$108,2 \pm 0,8^\circ$
4 h	$154,7 \pm 0,8^\circ$	$107 \pm 1^\circ$
16 h	$156 \pm 1^\circ$	$108 \pm 1^\circ$

Tabela 4.6: Medidas de ângulos de contato da amostra contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$ após imersão em água pressurizada.

Como resultado temos que, tanto o ângulo de contato de avanço quanto o ângulo de contato de recesso da amostra não foram prejudicados pelo tempo de imersão em água pressurizada. Isso nos leva a concluir que mesmo sofrendo impregnação pela água o processo de recuperação da superfície contendo microcavidades é bastante rápido.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese discutimos e testamos experimentalmente um modelo para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, onde o ângulo de contato pode ser previsto através da geometria e dimensões de microcavidades fabricadas em uma superfície.

A partir de inferências feitas sobre o modelo fabricamos superfícies em PDMS capazes de produzir ângulos de contato de avanço elevados, como 153° , e em acordo com as previsões de ângulos de contato do modelo.

As previsões do modelo mostram que a razão entre a profundidade das cavidades e seu diâmetro pode ser muito inferior à unidade, indicando que as microcavidades não precisam ser profundas, a fim de aumentar a hidrofobicidade, o que foi verificado experimentalmente.

Produzimos 8 (oito) amostras originais (inéditas) contendo microcavidades específicas (paralelepípedas, hexagonais e cilíndricas) as quais foram microfabricadas por litografia de feixes de elétrons e caracterizadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), e medidas de ângulo de contato.

Os padrões das microcavidades das superfícies produzidas seguiram as considerações da teoria e as medidas dos ângulos de contato de avanço e recesso mostraram boa concordância com as previsões do modelo. Com isso certificamos a eficácia deste.

As superfícies microfabricadas demonstraram que é possível projetar superfícies altamente hidrofóbicas, não somente para o caso de gotículas em repouso na superfície à pressão atmosférica, mas também quando a superfície está submersa.

A comparação entre a molhabilidade de superfícies microestruturadas com réplicas positivas (padrões contendo cavidades) e negativas (padrões contendo torres) das três geometrias: paralelepípedas, cilíndrica e hexagonal mostraram que tanto réplicas

positivas quanto negativas, a hidrofobicidade está fortemente relacionada com a fração de área de contato entre a superfície do líquido e do sólido com o ar.

Por fim, foram testados os limites para a validade do modelo em que as superfícies com cavidades de raio de $0,25 \mu m$ e de raio de $40 \mu m$ foram obtidas. No caso de raios de cavidades pequenas, o modelo se mostrou ainda coerente com os resultados experimentais. Quanto ao raio maior, o modelo de Wenzel foi aplicado com sucesso.

Capítulo 6

Continuidade do trabalho

O modelo foi testado por meio da avaliação da eficiência do efeito super-hidrofóbico expresso nas peças fabricadas. No entanto, buscamos dados mais conclusivos acerca do comportamento das peças sob condições adversas como, por exemplo: variação de pressão, temperatura e contaminantes do meio ambiente. Estes experimentos são indispensáveis para a consolidação dos nossos procedimentos, como os aperfeiçoamentos eficazes para o estado da arte de superfícies águas-repelente.

Nossas propostas para a continuidade do trabalho ainda inclui a produção de uma metodologia, preferencialmente de baixo custo, para recobrimento de grandes áreas superficiais, tais como superfícies de eletrodomésticos, carros ou ferramentas que trabalhem sob imersão. Isso possivelmente pode ser viabilizado, no caso, com microcarimbos de PDMS.

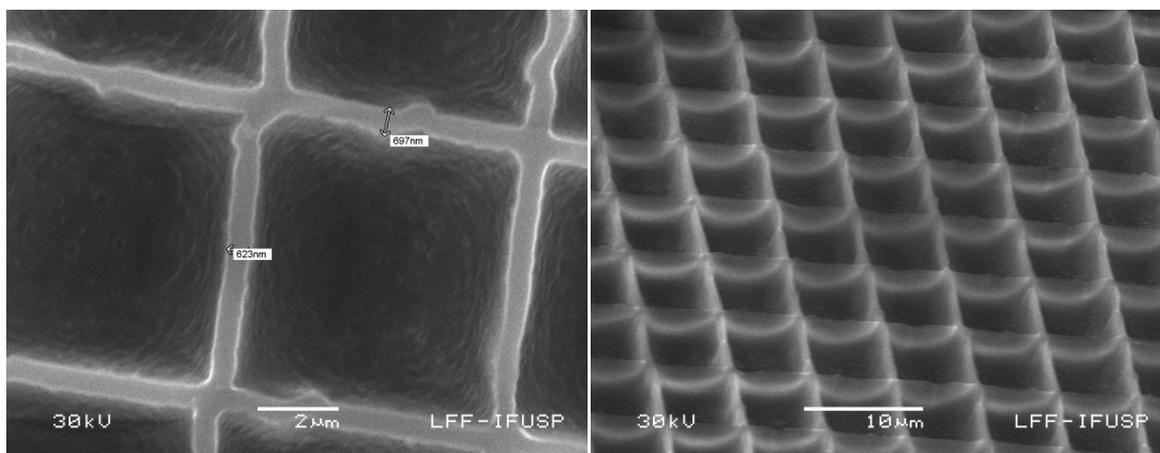
Anexo A

Molhabilidade das microcavidades de SU-8

Nossa primeira amostra com cavidades sob a qual realizamos a verificação da molhabilidade foi constituída de SU-8. Ela foi fabricada numa região $8 \times 8 \text{ mm}^2$ e com microcavidades paralelepípedas de aproximadamente $6 \mu\text{m}$ de lado.

Essa morfologia foi constituída pela litografia de feixe de elétrons de linhas paralelas espaçadas por $7 \mu\text{m}$ ao longo da superfície do SU-8. Por fim, uma nova sequência de linha com as mesmas características foram aplicadas sobre as primeiras, porém, com 90 graus de rotação.

Por medidas de AFM das microcavidades obtivemos; $R = 3,3 \mu\text{m}$, $\beta = 0,7 \mu\text{m}$ e $h = 2,6 \mu\text{m}$. As imagens de MEV da Figura A.1 permite, por sua vez, uma avaliação qualitativa da morfologia.



(a) Topo das microcavidades

(b) Visão com inclinação de 45 graus das microcavidades

Figura A.1: Micrografias das amostras fabricadas em SU-8 contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu\text{m}$.

A caracterização da molhabilidade do SU-8 se deu pela medida de ângulo de contato em que obtivemos para a superfície plana $\theta_{av} = 95^\circ$ e $\theta_{re} = 65^\circ$.

Já para a superfície contendo as microcavidades o resultado foi um ângulo de contato de avanço elevado, de 130° , enquanto que o ângulo de contato de recesso não pôde ser obtido, pois esta parte da gota não se moveu com a inclinação da amostra.

Então, fizemos a tentativa de mensurar o ângulo de contato de recesso usando uma gota d'água inflada e sugada por uma seringa paralela à superfície, o qual resultou no ângulo de contato de recesso de 29° .

Outra tentativa de obter este dado foi realizar a aplicação da gota d'água na amostra posicionada na vertical, isto é, sob inclinação de 90° . Como resultado desta segunda estratégia para medir o ângulo de contato de recesso obtivemos um recesso de 31° .

Apesar do baixíssimo valor do ângulo de contato de recesso, produzido pelas microcavidades em superfícies, o ângulo de avanço aumentou. Isso sugere haver uma mistura de efeitos no que diz respeito à contribuição destas microcavidades para a molhabilidade do material.

Por fim, realizamos a observação do 'deslizamento' da gota sobre a superfície com a ajuda do microscópio óptico. Neste teste foi possível realizar a visualização da fronteira da gota e verificar se o interior das microcavidades estavam impregnados pela água.

Para obter a fotografia da Figura A.2 depositamos uma gota d'água sobre a superfície contendo as microcavidades. Sugamos a gota com uma seringa para que ela assumisse o perfil de recesso, então focalizamos a imagem sobre as bordas desta gota delgada.

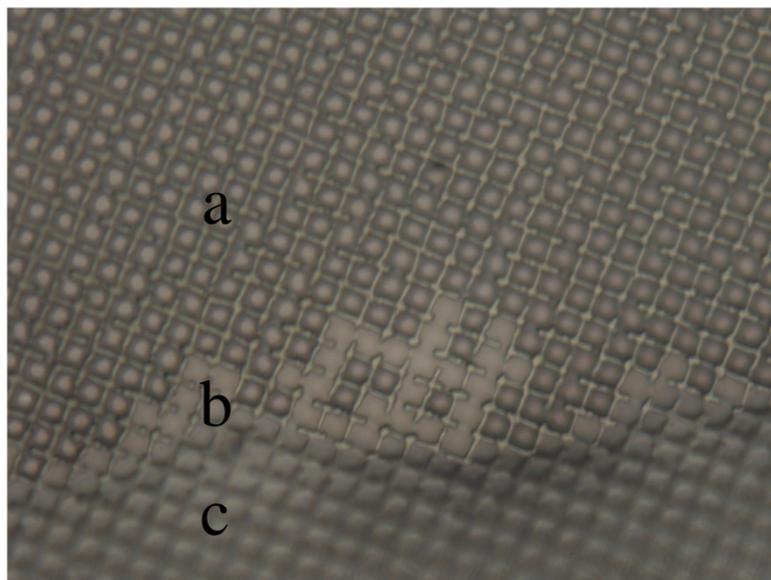


Figura A.2: Fotografia da borda da gota d'água sob superfície de microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$ em SU-8: a) microcavidades (superfície seca), b) borda da gota (superfície parcialmente molhada) e c) gota (superfície molhada).

Com o microscópio óptico, foi possível observar o progressivo deslocamento da borda da gota, visto que a própria evaporação da água a conduzia ao movimento de recesso. Este deslocamento foi observado em ambiente com umidade relativa do ar de 55%.

O que se observa na Figura A.2 é que as microcavidades provocam uma distorção da linha de recesso da gota evidenciando que há um padrão irregular de adesão e coesão da água nesta região.

Com estas imagens fica evidente que as microcavidades permanecem molhadas imediatamente após o deslocamento da linha da borda da gota. No decorrer de poucos minutos as microcavidades acabam secas pela evaporação da água.

Anexo B

Modificação da hidrofobia da superfície por plasma

De modo geral a aplicação de plasma é considerada um tratamento de superfície simples, rápido, barato e reprodutível.

Há na literatura uma série de trabalhos que descrevem a aplicação de plasmas para a produção de linhas e redes com células de mamíferos [47]. Nestes casos, busca-se transformar seletivamente a superfície para um estado hidrofílico para permitir uma maior adesão e crescimento celular.

A aplicação de plasma é também a mais recorrente estratégia para elevar a hidrofobia do SU-8. Um exemplo disso é o trabalho de Velasco e colaboradores [48] no qual o fotorresiste SU-8 foi tratado em plasma O_2 para obter uma morfologia dendrítica e seguido por um tratamento de plasma de C_4F_8 para impregnar a superfície com revestimento de fluor-carbonatos de dimensões nanométricas.

Outro caminho para que o SU-8 torne-se água-repelente é a mistura direta do material hidrofóbico antes da etapa da fotolitografia. Este procedimento vem ganhando grande popularidade pelos novos nanocompósitos que, no caso do SU-8, os pesquisadores Hung e colaboradores [49] demonstram que o método é capaz de combinar a hidrofobicidade do politetrafluoretileno (PTFE) com a processabilidade do fotorresiste SU-8. O filme do nanocompósito resultante possui um ângulo de contato da água em 150° (amostra lisa) permitindo desta forma uma extraordinária super-hidrofobia e histerese reduzida.

Na literatura é discutida também a aplicação de plasma de O_2 para obtenção de PDMS hidrofílico, porém não havia um detalhamento do comportamento deste material com outros plasmas, especialmente no caso do gás SF_6 em condições brandas, isto é, fora do regime de corrosão.

Nosso interesse por esta técnica de plasma foi resultado da verificação de muitos trabalhos acerca do Efeito Lótus em que este tratamento foi usado para modificar a

química e a morfologia de superfícies poliméricas, tais como polibutadieno [50] e polipropileno [51].

Um método para a produção de superfícies super-hidrofóbica baseou-se especialmente na formação de estruturas por plasmas de SF₆ em PDMS [52]. Nesta aplicação a fabricação de nanoestruturas sobre o PDMS é demonstrada. A super-hidrofobia é obtida pela modificação da morfologia pelo plasma, o qual numa segunda etapa, sob condições controladas, também induz à deposição de um filme de fluorocarbono altamente água-repelente.

B.1 Funcionalização de SU-8 por plasma de O₂

Com o objetivo de incorporar oxigênio na superfície do SU-8 e assim obter ângulos de contato elevados, realizamos a exposição de amostras ao plasma de oxigênio, utilizando a câmara de plasma MEPEED, construído pelo Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

As amostras de SU8 2002 obtidas a 4000 *rpm* foram expostas a plasma de O₂ em diferentes intervalos de tempo e à pressão de $2 \cdot 10^{-4} \text{ torr}$.

As quatro amostras utilizadas foram posicionadas a uma distância de 12 *cm* da fonte de plasma (Plasma Gun), na sequência de cada exposição foram realizadas as medidas de ângulo de contato, as quais estão relacionadas na Tabela B.1.

Amostra de SU-8	Tempo de Exposição	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}
1	30 <i>s</i>	64,1±0,4°	44,5±0,3°
2	1 <i>min</i>	62,0±0,4°	33,6±0,5°
3	2 <i>min</i>	61±1°	27,5±0,5°
4	4 <i>min</i>	60,2±0,5°	25,5±0,6°

Tabela B.1: Medidas de ângulo de contato de SU-8 sob variação do tempo de exposição em plasma de O₂.

Note que houve uma progressiva diminuição do grau de hidrofobia, ou seja, o plasma de oxigênio tornou as superfícies mais hidrofílicas com relação ao tempo de exposição.

B.2 Funcionalização de PDMS por plasma de SF₆

Com a aplicação do plasma de SF₆ buscamos funcionalizar a superfície do PDMS com terminações de flúor usando o Plasma Gun, disponível no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP, e com corrente de $i = 7 \text{ mA}$ à voltagem de $V = 800 \text{ V}$, pressão de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ torr}$ e tempo de exposição de 3 *min*.

Na sequência da exposição ao plasma foram realizadas as medidas de ângulos de contato. O resultado foi uma superfície super-hidrofílica com ângulos de contato inferiores a 20°.

Com estes resultados fica evidente que o tratamento de plasma, sob as condições descritas, não pode contribuir para a funcionalização da superfície com oxigênio ou flúor, os quais levariam a um aumento da hidrofobia das superfícies testadas.

Anexo C

Modificação da hidrofobia do PDMS por *Spray* Água-repelente

No que diz respeito ao material de partida para produção das superfícies super-hidrofóbica, nosso melhor resultado foi obtido com o PDMS, o qual forneceu ângulo de recesso de 86° para a superfície lisa. No entanto, ainda testamos a aplicação de *sprays* comerciais de finalidade água-repelente visando obter um ângulo de contato de recesso maior que 90° .

Para isso, utilizamos duas diferentes formulações de material água-repelente.

A primeira, Scotchgard – Fabric & Upholstery Protector é baseada em *spray* impermeabilizante de silicone e nafta alquilada e o segundo, Meltonian – Water & Stain Protector é baseado em hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Ambos *sprays* foram aplicados sobre amostras lisas de PDMS seguindo as instruções de manuseio contidas no seus respectivos rótulos.

Na sequência dos testes, realizamos a variação do tempo de exposição ao jato de *spray* de cada material, conforme mostraremos a seguir.

C.1 Aplicação de *Spray* Scotchgard sobre PDMS

Para aplicação de *spray* Scotchgard sobre PDMS executamos o procedimento de limpeza com detergente neutro e enxague em água seguido de secagem por aquecimento em placa de aquecimento de 4 amostras.

Iniciamos com a aplicação do *spray* sobre a primeira amostra aspergindo a menor quantidade possível do material, com um disparo do jato de *spray* de aproximadamente 1 segundo. Na sequência, realizamos as aplicações em tempos de 3, 6 e 12 segundos.

A Tabela C1 mostra as imagens de MEV do PDMS liso com variação do tempo de aplicação de *spray* Scotchgard e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso.

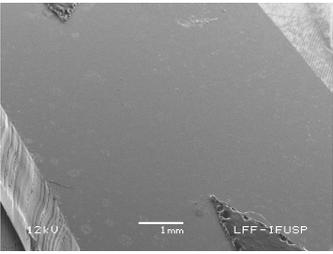
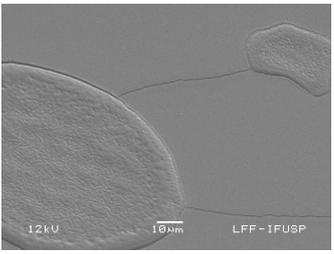
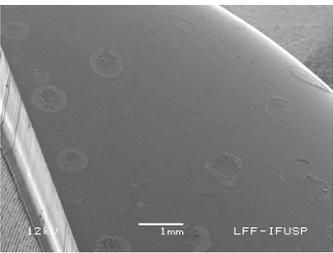
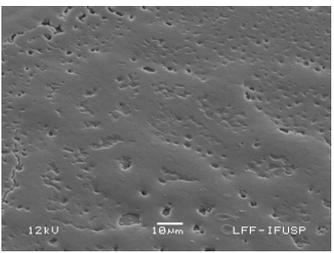
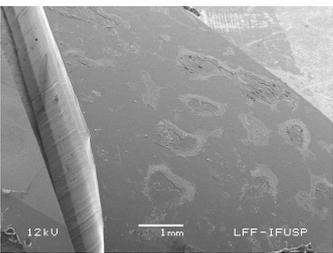
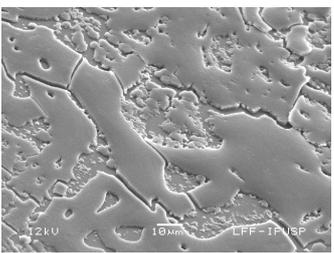
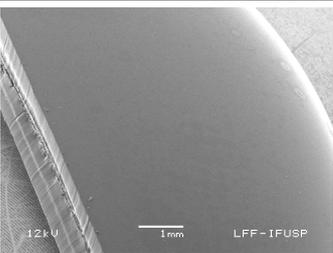
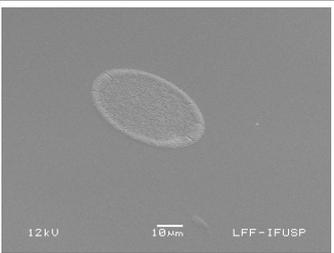
Imagem panorâmica de MEV do PDMS	Imagem ampliada de MEV do PDMS	Tempo	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}
-	-	-	119°	86°
		1 s	117,2±0,3°	84,5±0,4°
		3 s	112±2°	71±1°
		6 s	109±2°	69±2°
		12 s	118,5±0,4°	84,4±0,4°

Tabela C1: Imagens de MEV (panorâmica e ampliada) de PDMS liso com variação do tempo de aplicação de *Spray* Scotchgard e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso.

Como pode se notar nas imagens da Tabela C1 o *spray* Scotchgard apresenta uma forte interação química com a superfície do PDMS chegando ao ponto de provocar

fissuras e erupções. Assim, gerou em uma escala micrométrica, uma topologia acidentada que seguramente destruiria as microcavidades em superfícies.

Nas medidas de ângulo de contato do PDMS, com a aplicação do *spray* Scotchgard, se observa uma pequena variação dos valores de ângulo de contato de avanço entre 109° e 119°, porém, acompanhados de uma sistemática diminuição do ângulo de contato de recesso à medida que o tempo de pulverização do impermeabilizante aumentou.

C.2 Aplicação de Meltonian sobre PDMS

O experimento de aplicação de Meltonian sobre PDMS liso para obter ângulo de contato de recesso maior que 86° é apresentado na Tabela C2 e C3.

Foi aspergido sobre as amostras de PDMS, após a execução do procedimento de limpeza e secagem, jatos de *spray* Meltonian em diferentes tempos.

Realizamos também a aplicação de dupla camada, em que a segunda deve ocorrer 30 minutos após a aplicação da primeira, como recomendado pelo fabricante.

Na Tabela C2 temos as microscopias ópticas de PDMS liso com variação do tempo de aplicação de *spray* Meltonian e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso em que se nota que apesar do extraordinário aumento dos valores de ângulo de contato de avanço, de 119° para, aproximadamente, 142°, os ângulos de contato de recesso foram todos abaixo de 63°.

Pelas imagens óptica contidas na Tabela C2 pode se observar que houve uma crescente formação e aglomeração de bolhas microscópicas na superfície do PDMS, as quais possivelmente, são as causas do aumento dos ângulos de contato de avanço acompanhados pela diminuição dos ângulos de contato de recesso.

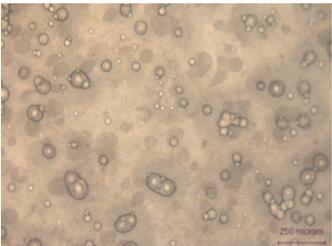
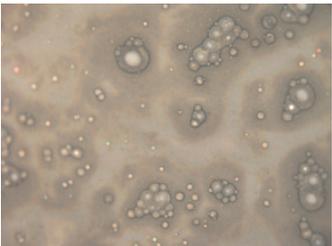
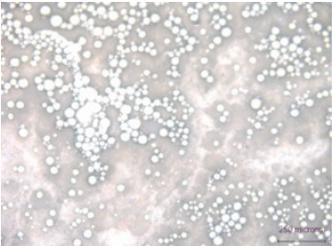
Óptico	Tempo de exposição	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}
	-	119°	86°
	1 s	143±1°	63±2°
	3 s	142,6±0,4°	47±2°
	6 s	142±1°	47±2°
	12 s	142,5±0,5°	47,1±0,7°
	Dupla aplicação	152,3±0,6°	53±2°

Tabela C2: Imagens ópticas de PDMS liso com variação do tempo de aplicação de *spray* Meltonian e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso. A dupla aplicação ocorreu em duas etapas de aplicação de 1 s com intervalo de 30 minutos entre elas.

Por fim, aplicamos o *spray* Meltonian sobre uma amostra de PDMS contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$. Não houve a formação de bolhas mas, uma fração das microcavidades ficaram recobertas pelo material, embora com uma distribuição bastante regular ao longo de toda a superfície, como pode ser visto nas figuras contidas na Tabela C3.

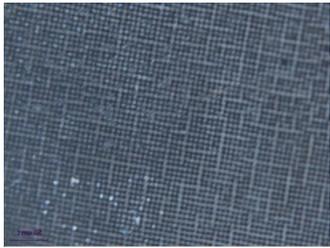
Amostra	Óptico	Tempo de exposição	θ_{av}^{exp}	θ_{re}^{exp}
PDMS contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$		-	$153,2 \pm 0,8^\circ$	$107 \pm 1^\circ$
PDMS contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$		1 s	$154,5 \pm 0,8^\circ$	$64 \pm 2^\circ$

Tabela C3: Imagens ópticas de PDMS contendo microcavidades paralelepípedas de $R = 3,3 \mu m$, aplicação de *spray* Meltonian e medidas de ângulo de contato de avanço e recesso.

Em resumo, o impacto da aplicação do *spray* Meltonian sobre o ângulo de contato de avanço do PDMS com microcavidades foi insignificante, ao passo que o ângulo de contato de recesso foi prejudicado pelo tratamento.

Anexo D

Programas

Rotinas para os Cálculos do modelo proposto, executáveis no programa Scilab, escritas em linguagem de alto nível para cálculo numérico semelhante ao MatLab, disponível em <http://scilab.org/>.

D.1 Cálculo de h versus R

Rotina de cálculo da profundidade das cavidades h em função do tamanho das estruturas de raio R , para que a água penetre até uma fração $\alpha=0,25$ da profundidade da estrutura, obtido pela Eq.(2.16) para $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\xi = 5 \text{ mm}$, correspondente à Figura 2.7.

```
//h versus R para Cavidades Paralelepípedas  
  
function[arth]=farth(R);  
  
aa=119*%pi/180; //graus;  
ar=86*%pi/180; //graus;  
ro=1000; //kgm-3;  
co=5e-3; //m;  
p0=96000; //Nm-1;  
c=4;  
gama=0.0728; //Nm-1;  
g=9.807; //ms2  
  
fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);  
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);  
  
alh=0.25;  
  
xx=(ro.*g.*co)./p0+2.*gama.*cos(ar)./(R.*p0)+1;  
arth=(R.*fa-R.*fr.*xx)./(xx-alh.*xx-1);  
  
endfunction
```

```

R=[0.2e-6: 0.02e-7: 40e-6];

yh=farth(R);

clf();

xset('font size', 3);
plot2d(R, yh, -5);
legend('h versus R - Cavidades Paralelepipedas de alfa = 25%')
xtitle("h versus R para Cavidades Paralelepipedas de alfa = 25%",
"R (m)", "h (m)");

//Exportando dados do gráfico para arquivo .dat

RR=[R',yh'];
write('h-R-Par.dat', RR);

//h versus R para Cavidades Hexagonais

function[arth]=farth(R);

aa=119*pi/180; //graus;
ar=86*pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=2*sqrt(3);
gama=0.0728; //Nm-1;
g=9.807; //ms2

fa=(pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);

alh=0.25;

xx=(ro.*g.*co)./p0+2.*gama.*cos(ar)./(R.*p0)+1;
arth=(R.*fa-R.*fr.*xx)./(xx-alh.*xx-1);

endfunction

R=[0.925e-6: 0.02e-7: 1e-6];

yh=farth(R);

clf()
xset('font size', 3);
plot2d(R, yh, -5)
legend('h versus R - Cavidades hexagonais de alfa = 25%')
xtitle("h versus R - Cavidades hexagonais de alfa = 25%", "R (m)",
"h (m)");

//h versus R para Cavidades Cilíndricas

function[arth]=farth(R);
aa=119*pi/180; //graus;
ar=86*pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;

```

```

p0=96000; //Nm-1;
c=%pi;
gama=0.0728; //Nm-1;
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
alh=0.25;

xx=(ro.*g.*co)./p0+2.*gama.*cos(ar)./(R.*p0)+1;
arth=(R.*fa-R.*fr.*xx)./(xx-alh.*xx-1);

endfunction

R=[0.2e-6: 0.02e-7: 18e-6];

yh=farth(R);

clf();

xset('font size', 3);
plot2d(R, yh, -5);
legend('h versus R - cavidades hexagonais de alfa = 25%');
xtitle("h versus R para Cvidades Hexagonais de alfa = 25%", "R
(m)", "h (m)");

```

D.2 Cálculo de Ângulos de contato de Avanço e Recesso

Rotinas de cálculos dos ângulos de contato de avanço (θ_{av}^*) e de recesso (θ_{re}^*) calculados em função de R para as geometrias das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais, usando as equações Eq.(2.23) e Eq.(2.24).

Nesses cálculos foram considerados $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $\beta = 0,7 \mu\text{m}$ e $h = 2,1 \mu\text{m}$ assim como nostrado na Figura 2.11.

//Ângulo de Contato de Avanço para Cavidades Paralelepípedas

```

function[aaatp]=faatp(R);

aa=119*%pi/180; //graus;
ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=4;
gama=0.0728; //Nm-1;
h=2.1e-6; //m
b=0.7e-6; //m
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);

```

```

al=1+(R*fr/h)-(p0*(1+R*fa./h))./(p0+ro*g*co+2*(gama./R).*cos(ar));

sap=(b*(4.*R+b))./((2*R+b)^2);
srp=(b*(4.*R+b)+8*R.*al*h)./((2*R+b)^2+8*R.*al*h);

aatp=acos(sap*cos(aa)+(1-sap)*(-1))*180./%pi;

endfunction

R=[0.01e-6: 0.1e-6: 18e-6];

y=faatp(R);

clf()

plot2d(R, y, -11)
legend('Ângulo de Contato de Avanço para as Cavidades
paralelepípedas')

```

//Ângulo de Contato de Recesso para Cavidades Paralelepípedas

```

function[artp]=fartp(R);

aa=119*%pi/180; //graus;
ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=4;
gama=0.0728; //Nm-1;
h=2.1e-6; //m
b=0.7e-6; //m
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
al=1+(R.*fr/h)-
(p0.*(1+R.*fa./h))./(p0+ro*g*co+2*(gama./R).*cos(ar));
sap=(b*(4.*R+b))./((2*R+b)^2);
srp=(b*(4.*R+b)+8*R.*al*h)./((2*R+b)^2+8*R.*al*h);
artp=acos(srp*cos(ar)+(1-srp)*(-1))*180./%pi;

endfunction

R=[0.01e-6: 0.1e-6: 30e-6];

y=fartp(R);

clf()

plot2d(R, y, -11)
legend('Ângulo de Contato de Recesso para Cavidades
Paralelepípedas')

```

//Cavidades Cilíndricas - Ângulo de Contato de Avanço

```

function[aatc]=faatc(R);
aa=119*%pi/180; //graus;

```

```

ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=%pi;
gama=0.0728; //Nm-1;
h=2.1e-6; //m
b=0.7e-6; //m
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
al=1+(R.*fr/h)-
(p0.*(1+R*fa./h))./(p0+ro*g*co+2.*(gama./R)*cos(ar));
sac=((2*R+b)^2-2*%pi*R^2./sqrt(3))./((2*R+b)^2);
src=((2*R+b)^2)-
(2*sqrt(3)*%pi.*(R^2)./3)+6*%pi.*R.*al*h)./(((2*R+b)^2)+6*%pi.*R.*a
l*h);
aatc=acos(sac.*cos(aa)+(1-sac).*(-1))*180./%pi;

endfunction

R=[0.01e-6: 0.1e-6: 14.2e-6];

y=faatc(R);

clf()

plot2d(R, y,-9)
legend('Ângulo de Contato de Avanço - Cavidades Cilíndricas')

```

//Ângulo de Contato de Recesso para Cavidades Cilíndricas

```

function[artc]=fartc(R);

aa=119*%pi/180; //graus;
ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=%pi;
gama=0.0728; //Nm-1;
h=2.1e-6; //m
b=0.7e-6; //m
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
al=1+(R*fr/h)-(p0*(1+R*fa./h))./(p0+ro*g*co+2*(gama./R).*cos(ar));
sac=((2*R+b)^2-2*%pi*R^2./sqrt(3))./((2*R+b)^2);
src=((3*sqrt(3)/2).* (2*R+b)^2)-
3*%pi*(R^2)+6*%pi.*R.*al*h)./(((3*sqrt(3)/2).* (2*R+b)^2)+6*%pi.*R.*a
l*h);
artc=acos(src.*cos(ar)+(1-src).*(-1))*180./%pi;

endfunction

R=[0.01e-6: 0.1e-6: 14.2e-6];

```

```

y=fartc(R);

clf()

plot2d(R, y, -9)
legend('Ângulo de Contato de Recesso para Cavidades Cilíndricas')

//Ângulo de Contato de Avanço para as Cavidades Hexagonais

function[aath]=faath(R);

aa=119*%pi/180; //graus;
ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
ch=2*sqrt(3);
gama=0.0728; //Nm-1;
h=2.1e-6; //m
b=0.7e-6; //m
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*ch))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-
sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*ch))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-
sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
alh=1+(R*fr/h)-(p0*(1+R*fa./h))./(p0+ro*g*co+2*(gama./R)*cos(ar));
sah=(2*sqrt(3)*(R+b./2)^2-2*sqrt(3).*R^2)./(2*sqrt(3).*(R+b/2)^2);
aath=acos(sah.*cos(aa)+(1-sah)*(-1)).*180./%pi;

endfunction

R=[0.01e-6: 0.1e-6: 15.6e-6];

yh=faath(R);

chlf()

plot2d(R, yh, -5)
legend('Ângulo de Contato de Avanço para as Cavidades Hexagonais')

//Ângulo de Contato de Recesso para as Cavidades Hexagonais

function[arth]=farth(R);

aa=119*%pi/180; //graus;
ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
ch=2*sqrt(3);
gama=0.0728; //Nm-1;
h=2.1e-6; //m
b=0.7e-6; //m
g=9.807; //ms2

fa=(%pi/(6*ch))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-
sin(aa))^2/(cos(aa))^2);

```

```

fr=(%pi/(6*ch))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-
sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
alh=1+(R*fr/h)-(p0*(1+R*fa./h))./(p0+ro*g*co+2*(gama./R)*cos(ar));
srh=(2*sqrt(3)*(R+b./2)^2-
2*sqrt(3).*R^2+4*sqrt(3).*R.*alh.*h)./(2*sqrt(3).*R+b./2)^2+4*sqrt(
3).*R.*alh.*h);

arth=acos(srh*cos(ar)+(1-srh).*(-1))*180./%pi;

endfunction

R=[0.01e-6: 0.1e-6: 15.6e-6];

yh=faath(R);

chlf()

plot2d(R, yh,-5)
legend('Ângulo de Contato de Recesso para as Cavidades Hexagonais')

```

D.3 Cálculo de α versus R

Rotina de cálculo da fração α (penetração de água em microcavidades) calculadas em função de R para as geometrias das cavidades paralelepípedas, cilíndricas e hexagonais, usando a equação Eq.(2.16).

Nesses cálculos foram considerados $\theta_{av} = 119^\circ$, $\theta_{re} = 86^\circ$, $h = 2,1 \mu m$ e $\xi = 5 mm$, assim como exposto na Figura 4.5.

//Cavidades Paralelepípedas - alfa versus R

```

function[art]=fart(R);

aa=119*%pi/180; //graus;
ar=86*%pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=4;
gama=0.0728; //Nm-1;
g=9.807; //ms2
h=2.1e-6; //m

fa=(%pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
art=1+(R*fr./h)-
(p0.*(1+R.*fa./h))./(p0+ro.*g.*co+2.*(gama./R).*cos(ar));

endfunction

R=[20e-9: 0.02e-7: 18e-6];

y=fart(h);

```

```

clf()
xset('font size', 3);
xset('thickness', 2);

plot2d(h, y, -5)
legend('Alfa versus R - Cavidades Paralelepipedas de h = 2,1 um')
xtitle("Alfa versus R para Cavidades Paralelepipedas de h = 2,1
um", "alfa (%)", "R (m)")

```

//Cavidades Hexagonais - alfa versus R

```

function[art]=fart(R);

aa=119*pi/180; //graus;
ar=86*pi/180; //graus;
ro=1000; //kgm-3;
co=5e-3; //m;
p0=96000; //Nm-1;
c=2*sqrt(3);
gama=0.0728; //Nm-1;
g=9.807; //ms2
h=2.1e-6; //m

fa=(pi/(6*c))*((1-sin(aa))/cos(aa))*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(pi/(6*c))*((1-sin(ar))/cos(ar))*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
art=1+(R*fr./h)-
(p0.*(1+R.*fa./h))./(p0+ro.*g.*co+2.*(gama./R).*cos(ar));

endfunction

R=[20e-9: 0.02e-7: 18e-6];

y=fart(h);

clf()
xset('font size', 3);
xset('thickness', 2);

plot2d(h, y,-5)
legend('Alfa versus R - Cavidades Hexagonais de h = 2,1 um')
xtitle("Alfa versus R para Cavidades Hexagonais de H = 2,1 um",
"alfa (%)", "R (m)")

```

//Cavidades Cilíndricas - alfa versus R

```

function[art]=fart(R);

aa=119*pi/180; //graus
ar=86*pi/180; //graus
ro=1000; //kgm-3
co=5e-3; //m
p0=96000; //Nm-1
c=pi;
gama=0.0728; //Nm-1
g=9.807; //ms2
h=2.1e-6; //m

```

```

fa=(%pi/(6*c))*(1-sin(aa))/cos(aa)*(3+(1-sin(aa))^2/(cos(aa))^2);
fr=(%pi/(6*c))*(1-sin(ar))/cos(ar)*(3+(1-sin(ar))^2/(cos(ar))^2);
art=1+(R*fr./h)-
(p0.*(1+R.*fa./h))./(p0+ro.*g.*co+2.*(gama./R).*cos(ar));

endfunction

R=[20e-9: 0.02e-7: 18e-6];

y=fart(h);

clf()
xset('font size', 3);
xset('thickness', 2);

plot2d(h, y, -5);
legend('Alfa versus R - Cavidades Cilíndricas de h = 2,1 um');
xtitle("Alfa versus R para Cavidades Cilíndricas de h = 2,1 um",
"alfa (%)", "R (m)");

```

Anexo E

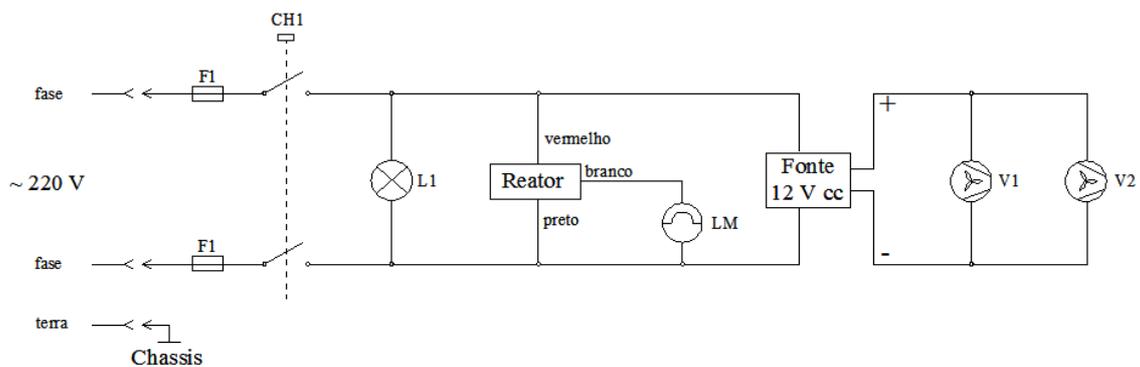
Circuito Elétrico da Expositora de Ultravioleta

Para gerar a sensibilização do fotorresiste SU-8 pela luz ultravioleta utilizamos uma lâmpada de iluminação externa adaptada a uma câmara.

Assim, construímos no Laboratório de Filmes Finos - IFUSP uma câmara expositora de UV, utilizamos uma lâmpada de mercúrio de iluminação externa com 250 W.

Sua construção partiu de uma lâmpada convencional, a qual foi removido o bulbo de vidro externo e, com este, a película de fósforo que faz a conversão de UV para luz visível.

A lâmpada foi então instalada no interior de uma caixa metálica com ventiladores para a circulação do ar responsável pelo arrefecimento do sistema, chave liga / desliga e lâmpada de sinalização de estado ligado / desligado, como apresentado na Figura E.1.



- CH1 - Chave liga / desliga - 210 V / 10 A
- F1, F2 - Fusíveis - 7 A
- L1 - Lâmpada de sinalização ligado / desligado
- LM - Lâmpada de vapor de mercúrio - 250 W. Modelo E40
- Reator - Modelo RVM Externo
- V1, V2 - Ventiladores de ar - 12 V cc. Modelo: FAN8X25TX3L

Figura E.1: Diagrama do circuito elétrico utilizado na câmara expositora de ultravioleta.

Anexo F

Publicações em periódicos internacionais

F.1 Design and fabrication microcavities-array superhydrophobic surfaces

Design and fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces

M. C. Salvadori,^{1,a)} M. Cattani,¹ M. R. S. Oliveira,² F. S. Teixeira,² and I. G. Brown³

¹*Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, Brazil*

²*Polytechnic School, University of São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa R, 158, CEP 05508-900 São Paulo, São Paulo, Brazil*

³*Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA*

(Received 28 May 2010; accepted 22 June 2010; published online 29 July 2010)

We have modeled, fabricated, and characterized superhydrophobic surfaces with a morphology formed of periodic microstructures which are cavities. This surface morphology is the inverse of that generally reported in the literature when the surface is formed of pillars or protrusions, and has the advantage that when immersed in water the confined air inside the cavities tends to expel the invading water. This differs from the case of a surface morphology formed of pillars or protrusions, for which water can penetrate irreversibly among the microstructures, necessitating complete drying of the surface in order to again recover its superhydrophobic character. We have developed a theoretical model that allows calculation of the microcavity dimensions needed to obtain superhydrophobic surfaces composed of patterns of such microcavities, and that provides estimates of the advancing and receding contact angle as a function of microcavity parameters. The model predicts that the cavity aspect ratio (depth-to-diameter ratio) can be much less than unity, indicating that the microcavities do not need to be deep in order to obtain a surface with enhanced superhydrophobic character. Specific microcavity patterns have been fabricated in polydimethylsiloxane and characterized by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and contact angle measurements. The measured advancing and receding contact angles are in good agreement with the predictions of the model. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3466979]

I. INTRODUCTION

The hydrophobicity of surfaces is important in an increasing variety of technological areas. Applications include microfluidics, microelectromechanical systems, self-cleaning surfaces, antifogging surfaces, resistance to oxidation, drag reduction, and more. In general, the wettability of a solid surface is governed by two factors. One is related to the solid and liquid chemistry of the material (low surface energy), and the other is the surface morphology.^{1,2} Hydrophobic plant leaves have motivated researchers to reproduce the leaf morphology on material surfaces.^{3–11} A typical example is shown in Fig. 1—the scanning electron microscope image of the surface of a lotus leaf.

Surface wetting is characterized by the contact angle made between a water droplet and the surface. The surface is said to be hydrophobic when the contact angle is greater than 90°, and surfaces with contact angle greater than 150° (up to 180°) are called superhydrophobic. Water droplets on smooth and flat hydrophobic surfaces do not usually have contact angles greater than 120°. Modification of the surface morphology can increase the contact angle without altering the surface chemistry. Following the lotus leaf morphology, technological approaches to fabricating superhydrophobic surfaces have generally been morphologies with pillars or protrusions.^{12–17}

We have investigated the case for which the surface morphology consists of periodic microstructures which are cavi-

ties. This surface morphology is the inverse of that generally reported in the literature. The advantage of using a surface morphology formed of periodic microcavities is that when a surface of this morphology is immersed in water, the confined air inside the cavities tends to expel the invading water. This is quite distinct from the case of a surface morphology formed of pillars or protrusions, for which water can penetrate irreversibly among the microstructures, necessitating complete drying of the surface in order to again recover its superhydrophobic character. We point out that when our microcavity structure is fully immersed in water, a fraction of the trapped air will be dissolved in the water, progressively more so with pressure (immersion depth); the model described here does not include this feature. However, for the usual case of shallow immersion this effect is minimal and can be ignored.

We have developed a theoretical model that allows calculation of the microcavity dimensions needed to obtain su-

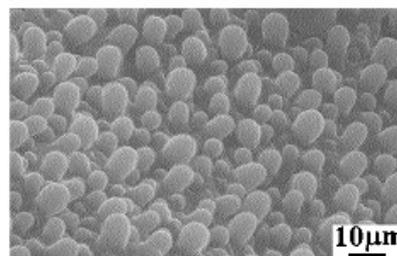


FIG. 1. Scanning electron micrograph of surface of lotus leaf.

^{a)}Electronic mail: mesalva@if.usp.br.

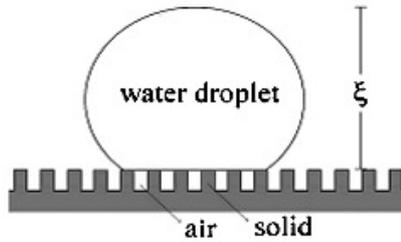


FIG. 2. Illustration of a water drop interfacing partially with the solid material and partially with the air confined in the cavities. ξ is the height of the droplet.

perhydrophobic surfaces composed of patterns of such microcavities, and that provides estimates of the advancing and receding contact angle as a function of microcavity parameters. A brief summary of our model has been presented in a prior publication;¹⁸ here we describe the theoretical model in detail. Specific microcavity patterns as considered in the model were selected, and we have fabricated and characterized these surfaces by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and contact angle measurements.

II. THE MODEL

Our model conceptualizes a surface made of a solid material upon which microcavities are fabricated. When water is deposited on this surface, the cavities continue to confine air. Thus the surface water interfaces partially with the solid material and partially with the air confined in the microcavities as illustrated in Fig. 2. In order to calculate the final contact angles for these surfaces, the Cassie–Baxter law¹⁹ is used: the cosine of the contact angle for a drop deposited on a heterogeneous surface is given by the average of the cosines of the different contact angles, weighted by the surface fractions of the heterogeneities. In the particular case where the surface is composed of a solid material (presenting contact angle θ) and air (confined in the cavities, and having contact angle 180°) the Cassie–Baxter law is given by the equation

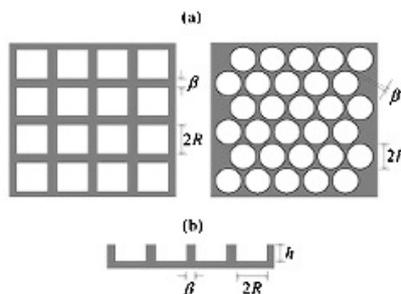


FIG. 3. (a) Top view of the two different cavity geometries used; (b) cross section of the cavity geometry for both cases. The parameters R , h , and β define completely the surface morphology.

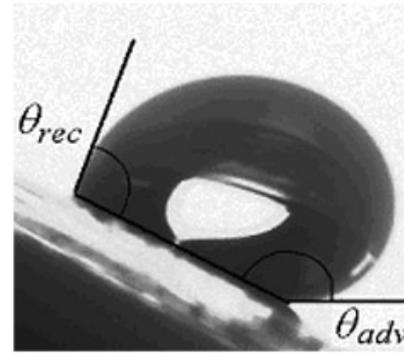


FIG. 4. Advancing and receding contact angles for a droplet which is just moving on an inclined surface.

$$\cos \theta^* = \phi_S \cos \theta + (1 - \phi_S)(-1), \quad (1)$$

where θ^* is the contact angle of the heterogeneous surface, ϕ_S is the fractional surface area of the solid material, and (-1) is the cosine of 180° .

We consider two possible geometries: cavities with parallelepiped geometry and cavities with cylindrical geometry, as illustrated in Fig. 3. The parameters R , h , and β define completely the surface morphology. We assume that the solid material used for the surface fabrication has an advancing contact angle θ_{adv} greater than 90° , and a receding contact angle θ_{rec} less than 90° , as is common even for hydrophobic materials. [A droplet on an inclined surface sags toward the lower side, and the contact angle on the lower side is greater than that on the upper side. When the angle of tilt is such that the droplet just begins to move, these contact angles are called the advancing and receding contact angles (Fig. 4).]

The profile expected for the base of a water droplet deposited on the proposed surface is illustrated in Fig. 5(a). The pressure P_a applied on the water/air interface by the water can be written as

$$P_a = \rho g \xi + P_0, \quad (2)$$

where ρ is the water density, g the acceleration due to gravity, ξ the height of the water column to which the surface is

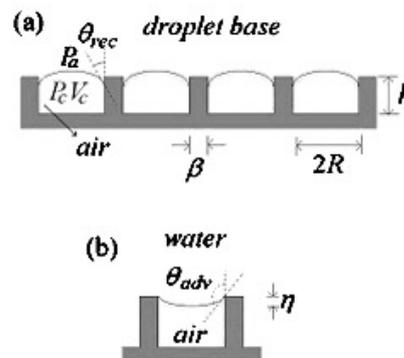


FIG. 5. (a) Expected profile for the base of a water drop deposited on the proposed surface fabricated from a solid material with receding contact angle θ_{rec} less than 90° . P_a is the pressure applied by the water at the water/air interface, and P_c and V_c are the pressure and volume, respectively, of the air confined in a cavity. (b) Expected profile for the base of a water drop when the water is intruding into the cavity.

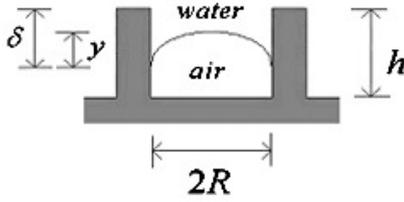


FIG. 6. Illustration of a cavity partially invaded by water, defining the parameters δ and y ; δ is the maximum invasion distance.

subjected, and P_0 the atmospheric pressure. The pressure P_c and the volume V_c of the confined air in each cavity can be related to the initial pressure P_0 and volume V_i (before the drop completes deposition on the surface or before the surface is immersed in water), by the equation

$$P_c V_c = P_0 V_i. \quad (3)$$

Water tends to enter the cavities by capillarity, increasing the pressure P_c until reaching equilibrium. The pressure difference ΔP established inside a capillary of radius r is given quite generally by²⁰

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}, \quad (4)$$

where θ is the contact angle between the water and the solid surface in air and γ is the water surface tension. In this way, considering the water/air interface at the drop base in each cavity as a convex spherical cap in a cylindrical cavity or as a convex spherical cap inscribed in a square for parallelepiped cavities, we have

$$P_c - P_a = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}. \quad (5)$$

Now we determine the pressure P_c inside each cavity. From Eq. (3) we have $P_c = P_0 V_i / V_c$, where V_i is the initial volume of the air confined in the cavity at atmospheric pressure P_0 , and V_c is the volume of air at pressure P_c . Note that $V_i < V_0$, where V_0 is the geometric volume of the cavity. For cylindrical cavities

$$V_{0c} = \pi R^2 h = c_c R^2 h, \quad (6)$$

where $c_c = \pi$, and for parallelepiped cavities

$$V_{0p} = 4R^2 h = c_p R^2 h, \quad (7)$$

where $c_p = 4$. To determine V_i we need to consider the process of the water advancing over the cavity, where part of the cavity is invaded by a concave spherical cap as illustrated in Fig. 5(b). This is because the contact angle to be considered in this case is the advancing contact angle θ_{adv} . Thus

$$V_i = V_0 - V_{cap}, \quad (8)$$

where V_{cap} is the volume of the concave spherical cap [see Fig. 5(b)]. The volume V_c can be calculated by considering the parameters δ as defined in Fig. 6, and we obtain

$$V_c = V_0 \left(1 - \frac{\delta}{h}\right) + V_{cap}^*, \quad (9)$$

where V_{cap}^* is the volume of the convex spherical cap (see Fig. 6).

Substituting Eqs. (8) and (9) into Eq. (3) results in

$$P_c = P_0 \frac{V_0 - V_{cap}}{V_0(1 - \delta/h) + V_{cap}^*} = \frac{1 - V_{cap}/V_0}{V_0(1 - \delta/h) + V_{cap}^*/V_0}, \quad (10)$$

where $V_{cap} = \pi \eta (3R^2 + \eta^2)/6$ with $\eta = R(1 - \sin \theta_{adv}) / -\cos \theta_{adv}$ [η is defined in Fig. 5(b)] and $V_{cap}^* = \pi y (3R^2 + y^2)/6$ with $y = R(1 - \sin \theta_{rec}) / \cos \theta_{rec}$ (y is defined in Fig. 6), or

$$\frac{V_{cap}}{V_0} = -\frac{R}{h} f(\theta_{adv}) \quad (11)$$

and

$$\frac{V_{cap}^*}{V_0} = \frac{R}{h} f(\theta_{rec}), \quad (12)$$

where

$$f(\theta) = \frac{\pi}{6c} \frac{1 - \sin \theta}{\cos \theta} \left[3 + \frac{(1 - \sin \theta)^2}{(\cos \theta)^2} \right]. \quad (13)$$

Substituting Eqs. (11) and (12) into Eq. (10) we obtain

$$P_c = P_0 \frac{1 + \frac{R}{h} f(\theta_{adv})}{1 - \frac{\delta}{h} + \frac{R}{h} f(\theta_{rec})}, \quad (14)$$

and substituting Eqs. (2) and (14) into Eq. (5) we obtain finally

$$P_0 \left[\frac{1 + \frac{R}{h} f(\theta_{adv})}{1 - \alpha + \frac{R}{h} f(\theta_{rec})} - 1 \right] = \rho g \xi + \frac{2\gamma \cos \theta_{rec}}{R}, \quad (15)$$

where, to summarize the parameters used, P_0 is the atmospheric pressure, ρ the water density, g the acceleration due to gravity, ξ the height of the water column to which the surface is subjected or the height of the water droplet (see Fig. 2), R the radius of a cylindrical microcavity or half the length of the side of a square microcavity, γ the water surface tension, $\alpha = \delta/h$, the fractional vertical intrusion of water into a cavity as shown in Fig. 6, and obeys the condition $\alpha < 1$, and $f(\theta)$ is given by Eq. (13).

Equation (15) allows calculation of the cavity depth h as a function of the parameter R for a given fraction α of water penetration into the cavity. Figure 7 shows a plot of the cavity depth h as a function of R for $\alpha = 0.25$ and $\xi = 5$ mm, for the case when the surface is fabricated from PDMS (polydimethylsiloxane) with $\theta_{adv} = 119^\circ$ and $\theta_{rec} = 86^\circ$. Thus one can predict that a drop 5 mm in height will penetrate 25% of the cavity depth; in this case the cavity aspect ratio ($h/2R$) is less than unity for $R > 0.5 \mu\text{m}$, indicating that the microcavities do not need to be deep in order to obtain a surface with enhanced superhydrophobic character.

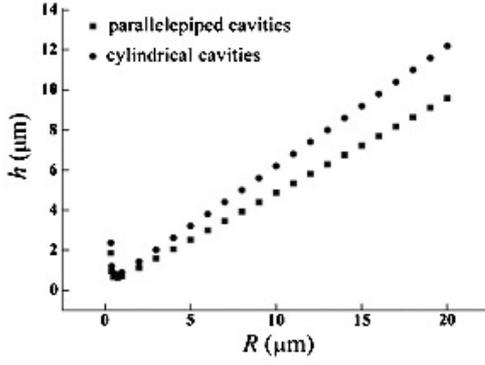


FIG. 7. Cavity depth h as a function of R (radius of a cylindrical cavity or half the length of the side of a square cavity), from Eq. (15) with $\alpha=0.25$, $\theta_{adv}=119^\circ$, $\theta_{rec}=86^\circ$, and $\xi=5$ nm.

To calculate the final contact angles θ_{adv}^* and θ_{rec}^* of the fabricated surface, we use the Cassie–Baxter law given by Eq. (1), where θ is the characteristic contact angle (θ_{adv} or θ_{rec}) of the solid material used to fabricate the surface and ϕ_S is the fraction of the surface area over which the drop maintains contact with the solid material. To calculate the advancing contact angle θ_{adv}^* , we estimate the fraction of surface area for which the drop is in contact with the solid material as illustrated in Fig. 8.

In this way we obtain,

$$\phi_{adv}^p = \frac{\beta(4R + \beta)}{(2R + \beta)^2} \text{ (for parallelepiped cavities),} \quad (16)$$

and

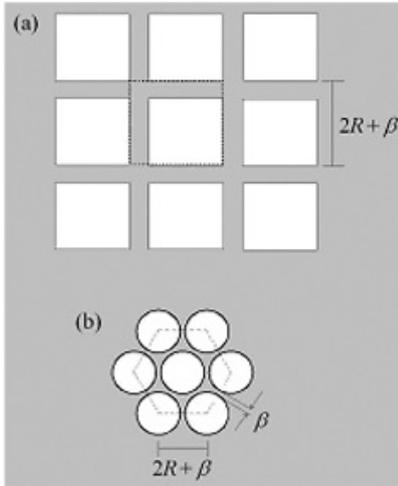


FIG. 8. Top view of the surface morphology to determine the fraction of the surface area over which the drop is in contact with the solid material. (a) The square delimited by dashed lines defines an elemental area that can reproduce the entire surface, for cavities with parallelepiped geometry. (b) The hexagon delimited by dashed lines defines an elemental area that can reproduce the entire surface, for cylindrical cavities.

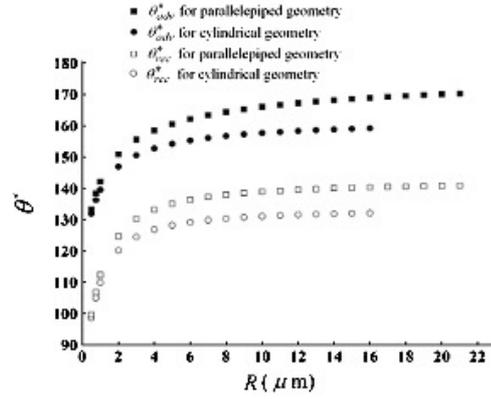


FIG. 9. Advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles as a function of R for both cavity geometries, from Eqs. (20) and (21) with $\theta_{adv}=119^\circ$, $\theta_{rec}=86^\circ$, $\beta=0.6$ μm , $h=2.5$ μm , and α was calculated using Eq. (15).

$$\phi_{adv}^c = \frac{(2R + \beta)^2 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}}R^2}{(2R + \beta)^2} \text{ (for cylindrical cavities).} \quad (17)$$

To calculate the receding contact angle θ_{rec}^* of the surface, we take into account that the water invasion into the cavities increases the fraction of surface area over which the drop is in contact with the solid material. For these conditions we have

$$\phi_{rec}^p = \frac{\beta(4R + \beta) + 8Rah}{(2R + \beta)^2 + 8Rah} \text{ (for parallelepiped cavities)} \quad (18)$$

and

$$\phi_{rec}^c = 1 - R^2 \left[\frac{\sqrt{3}}{2\pi} (2R + \beta)^2 + 2Rah \right]^{-1} \text{ (for cylindrical cavities).} \quad (19)$$

Then finally, using Eq. (1), the contact angles of the surface are given by

$$\cos \theta_{adv}^* = \phi_{adv} \cos \theta_{adv} + (1 - \phi_{adv})(-1) \quad (20)$$

and

$$\cos \theta_{rec}^* = \phi_{rec} \cos \theta_{rec} + (1 - \phi_{rec})(-1). \quad (21)$$

Plots of the calculated advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles are shown in Fig. 9 as a function of R , for both cavity geometries considered (parallelepiped and cylindrical). Here we assumed $\theta_{adv}=119^\circ$, $\theta_{rec}=86^\circ$, $h=2.5$ μm , α was calculated using Eq. (15), and the “wall thickness” β as defined in Fig. 3 was $\beta=0.6$ μm . Note that for $h=2.5$ μm we have a maximum value of R , since α must be less than unity. The maximum R is about 21 μm for parallelepiped cavities and about 16 μm for cylindrical cavities.

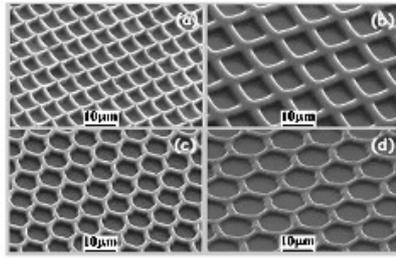


FIG. 10. Scanning electron micrographs of the four lithographed samples; (a) and (b) show parallelepiped cavities and (c) and (d) cylindrical cavities.

III. THE MICROFABRICATED SURFACES

We describe now four microfabricated surfaces based on the above model, two with parallelepiped cavity geometry and two with cylindrical cavity geometry. The advancing and receding contact angles were measured and compared with the predictions of the theory.

The material used for the surface fabrication was PDMS (polydimethylsiloxane). Silicon substrates (pieces of wafer) were cleaned, and baked at 200 °C for 30 min to remove residual humidity. The electron resist SU-8 (SU-8 2002, MicroChem Corp.) was then deposited on the silicon using a spin coater. The samples were baked again at 65 °C for 1 min and 95 °C for 2 min to evaporate the polymer solvent. Samples were then transferred to a scanning electron microscope, JEOL model JSM-6460 LV, equipped with an e-beam nanolithography system (nanometer pattern generation system) and the desired pattern transferred to the SU-8 surface. The samples were immersed in a developing solution, generating the desired microcavities on the surface. The total area lithographed on each surface was $9 \times 9 \text{ mm}^2$. Two PDMS replicas were obtained from each lithographed sample, first a negative replica (presenting periodic protrusions) and also a positive replica (presenting cavities). The PDMS replicas were imaged by SEM and AFM. Contact angle measurements were made using a CAM 200 system (from KSV Instruments). Figure 10 shows scanning electron micrographs of the four SU-8 lithographed samples. The samples were replicated in PDMS and the advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles measured.

Contact angle measurements were performed by a dynamic sessile drop method. In this method the surface is tilted until the droplet just starts to move on the surface, at which point the advancing and receding contact angles are measured from an image of the droplet. Figure 11 shows droplet images for each of the four PDMS microcavity samples and for a droplet on a flat PDMS surface. The critical surface tilt angle depends on θ_{adv} and θ_{rec} , the liquid/vapor surface tension and the droplet size, and the surface tilts shown in the figure are the critical tilt angles. The droplet size was about 22 μL .

The contact angle results are summarized in Table I. The measured advancing contact angles were between 141° and 153° (for different microcavity geometries as shown in the

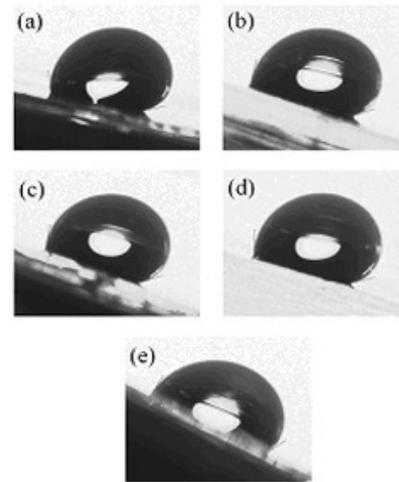


FIG. 11. Images of droplets on each of the four PDMS samples [(a) and (b) refer to the parallelepiped cavities with $R=3.3 \mu\text{m}$ and $R=4.8 \mu\text{m}$, respectively; (c) and (d) refer to the cylindrical cavities with $R=3.4 \mu\text{m}$ and $R=5.2 \mu\text{m}$, respectively], and (e) on a flat PDMS surface (no microstructure). The surfaces are tilted at an angle such that the droplet just begins to move.

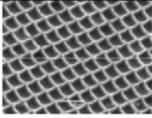
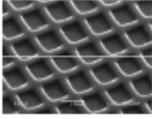
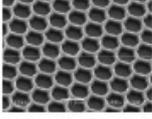
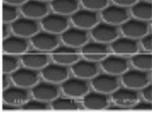
table), and the receding contact angles between 98° and 107°, in good agreement with the calculated values.

IV. DISCUSSION AND SUMMARY

We have developed a model for designing superhydrophobic surfaces with morphology formed of an extended array of microcavities. The advantage of this morphology is that even when the surface is fully immersed in (shallow) water, the confined air inside the cavities tends to expel the invading water, whereas for the more usual case of a surface morphology formed of microprotrusions water can penetrate irreversibly among the microstructures. The microprotrusion morphology thus necessitates complete drying of the surface in order to recover its superhydrophobic character, while the microcavity morphology retains its superhydrophobicity after full immersion (in shallow water).

The model allows calculation of the microcavity dimensions needed to obtain superhydrophobic surfaces and provides estimates of the advancing and receding contact angles as a function of microcavity parameters. We have considered two possible specific geometries: cavities with parallelepiped geometry and cavities with cylindrical geometry. We assume that the solid material used for the surface fabrication has an advancing contact angle θ_{adv} greater than 90°, and a receding contact angle θ_{rec} less than 90°, as is common even for hydrophobic materials. The model considers the different contributions to the pressure equilibrium on the water interface with the air confined in a microcavity, including the pressure due to the water column to which the surface is subjected (ξ), the atmospheric pressure (P_0), the pressure due to the capillarity effect in the cavity, and the pressure of the confined air in each cavity (P_c). The model correlates ξ , R (radius of a cylindrical microcavity or half the length of the side of a square microcavity), $\alpha = \delta/h$ (fractional vertical intrusion of water into a cavity), P_0 , ρ (water density), g

TABLE I. Summary of results: SEM image of the relevant surface; microcavity dimensions R , β , and h as defined in Fig. 3; advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles, comparing calculated and measured values.

SEM of surface	R μm	β μm	h μm	Advancing contact angle		Receding contact angle	
				θ_{adv}^* adv	θ_{adv}^* $meas$	θ_{rec}^* $calc$	θ_{rec}^* $meas$
	3.3	0.7	2.1	155°	153°	130°	107°
	4.8	2.9	2.1	142°	141°	118°	98°
	3.4	2.5	2.1	137°	141°	112°	102°
	5.2	2.4	1.4	141°	147°	119°	106°

(acceleration due to gravity), γ (water surface tension), θ_{adv} (advancing contact angle), and θ_{rec} (receding contact angle) of the solid material used for the surface fabrication. This relationship, Eq. (15), allows calculation of the cavity depth h as a function of R for given fraction α of water penetration into the cavity. An important prediction of the model is that the cavity aspect ratio ($h/2R$) can be much less than unity, indicating that the microcavities do not need to be deep in order to obtain a surface with enhanced superhydrophobic character. To calculate the final advancing and receding contact angles of the fabricated surface, we applied the Cassie–Baxter law, using the characteristic contact angle (θ_{adv} or θ_{rec}) of the solid material used to fabricate the surface and the fraction of the surface area over which the drop maintains contact with the solid material (ϕ_s).

Four different surfaces based on the model were fabricated in PDMS, two with parallelepiped cavity geometry and two with cylindrical cavity geometry. The surfaces were characterized by SEM and AFM, and the advancing and receding contact angles were measured and compared with the predictions of the theory, showing good agreement. The theory described here allows design of hydrophobic surfaces for the case not only for droplets resting on the surface at atmospheric pressure but also for the case when the surface is fully submerged (in water not too deep).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil.

¹R. W.enzel, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).

²R. D. Hazlett, *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 527 (1990).

³W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta* **202**, 1 (1997).

⁴P. Wagner, R. Fürstner, W. Barthlott, and C. Neinhuis, *J. Exp. Bot.* **54**, 1295 (2003).

⁵A. Marmur, *Langmuir* **20**, 3517 (2004).

⁶T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **38**, 644 (2005).

⁷L. Zhai, M. C. Berg, F. C. Cebeci, Y. Kim, J. M. Milwid, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Nano Lett.* **6**, 1213 (2006).

⁸S. M. Lee and T. H. Kwon, *Nanotechnology* **17**, 3189 (2006).

⁹S. Wang, Y. Zhu, F. Xia, Y. J. Xi, N. Wang, L. Feng, and L. Jiang, *Carbon* **44**, 1848 (2006).

¹⁰B. Bhushan and Y. C. Jung, *Nanotechnology* **17**, 2758 (2006).

¹¹L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir* **22**, 5998 (2006).

¹²D. Öner and T. J. McCarthy, *Langmuir* **16**, 7777 (2000).

¹³R. Blossey, *Nature Mater.* **2**, 301 (2003).

¹⁴N. J. Shirtcliffe, S. Aqil, C. Evans, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry, and P. Roach, *J. Micromech. Microeng.* **14**, 1384 (2004).

¹⁵H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, and M. Shimomura, *Langmuir* **21**, 3235 (2005).

¹⁶A. Shastry, M. J. Case, and K. F. Böhringer, *Langmuir* **22**, 6161 (2006).

¹⁷Y. K. Jung and B. J. Bhushan, *J. Microsc.* **229**, 127 (2008).

¹⁸M. C. Salvadori, M. Cattani, M. R. S. Oliveira, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 074101 (2010).

¹⁹A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Nature (London)* **155**, 21 (1945).

²⁰F. W. Sears, *Principles of Physics I: Mechanics, Heat, and Sound* (Addison-Wesley, Cambridge, MA, 1970).

F.2 Design and fabrication of superhydrophobic surfaces formed of microcavities

Design and fabrication of superhydrophobic surfaces formed of microcavities

M. C. Salvadori,^{1,a)} M. Cattani,¹ M. R. S. Oliveira,² F. S. Teixeira,² and I. G. Brown³

¹Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, Brazil

²Polytechnic School, University of São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa R, 158,

São Paulo, CEP 05508-900 São Paulo, Brazil

³Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

(Received 16 January 2010; accepted 24 January 2010; published online 19 February 2010)

We have developed a theoretical model for superhydrophobic surfaces that are formed from an extended array of microcavities, and have fabricated specific microcavity patterns to form superhydrophobic surfaces of the kind modeled. The model shows that the cavity aspect ratio can be significantly less than unity, indicating that the microcavities do not need to be deep in order to enhance the superhydrophobic character of the surface. We have fabricated surfaces of this kind and measured advancing contact angle as high as 153°, in agreement with predictions of the model.

© 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3327836]

The wettability of a solid surface is governed by two factors. One is related to the solid and liquid chemistry of the materials, and the other is the morphology of the surface.^{1,2} Hydrophobic plant leaves have motivated researchers to reproduce the leaf morphology on material surfaces.^{3–11} A typical example is shown in Fig. 1—the scanning electron microscope (SEM) image of a lotus leaf. Following the lotus leaf morphology, technological approaches to fabricating superhydrophobic surfaces have generally been morphologies with pillars or protrusions.^{12–17}

We have investigated the case for which the surface morphology consists of periodic microstructures which are cavities. This surface morphology is the inverse of that generally reported in the literature. An advantage of a surface morphology formed of periodic microcavities is that when such a surface is immersed in water, the confined air inside the cavities tends to expel the invading water, independent of the immersion depth. This is quite distinct from the case of a surface morphology formed of pillars or protrusions, for which water can penetrate irreversibly among the microstructures, necessitating complete drying of the surface in order to again recover its hydrophobic character.

Here we summarize the results of a theoretical model we have developed that allows calculation of the microcavity dimensions needed to obtain superhydrophobic surfaces, and that provides estimates of the advancing and receding contact angles for these surfaces; a full description of the model will be presented in a more detailed paper, to follow. Four specific microcavity arrays were selected, and we have microfabricated these surfaces and characterized them by scanning electron microscopy, atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements.

Our model conceptualizes a surface made of a solid material upon which microcavities are fabricated. When water is deposited on this surface, the cavities continue to confine air. Thus the surface water interfaces partially with the solid material and partially with the air confined in the microcavities as illustrated in Fig. 2. In order to calculate the final contact angles for these surfaces, the Cassie–Baxter law¹⁸ is

used; the cosine of the contact angle for a drop deposited on a heterogeneous surface is given by the average of the cosines of the different contact angles, weighted by the surface fractions of the heterogeneities. In the particular case where the surface is composed of a solid material (presenting contact angle θ) and air (confined in the cavities, and having contact angle 180°) the Cassie–Baxter law is given by the following equation:

$$\cos \theta^* = \phi \cos \theta + (1 - \phi_S)(-1), \quad (1)$$

where θ^* is the contact angle of the heterogeneous surface, ϕ_S is the fractional surface area of the solid material, and (-1) is the cosine of 180°.

We consider two following possible geometries: cavities with parallelepiped geometry and cavities with cylindrical geometry, as illustrated in Fig. 3. The parameters R , h , and β define completely the surface morphology. We assume that the solid material used for the surface fabrication has an advancing contact angle θ_{adv} greater than 90°, and a receding contact angle θ_{rec} less than 90°, as is common even for hydrophobic materials. After some analysis,¹⁹ we obtain

$$P_0 \left[\frac{1 + \frac{R}{h} f(\theta_{adv})}{1 - \alpha + \frac{R}{h} f(\theta_{rec})} - 1 \right] = \rho g \xi + \frac{2\gamma \cos \theta_{rec}}{R}, \quad (2)$$

where P_0 is the atmospheric pressure, ρ the water density, g the acceleration due to gravity, ξ the height of the water

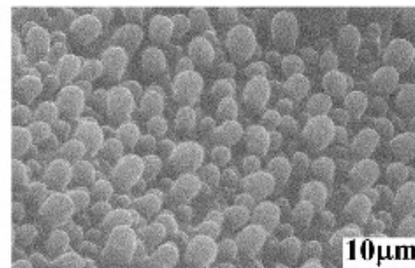


FIG. 1. Scanning electron micrograph of the surface of a lotus leaf.

^{a)}Electronic mail: mcsalvadori@if.usp.br.

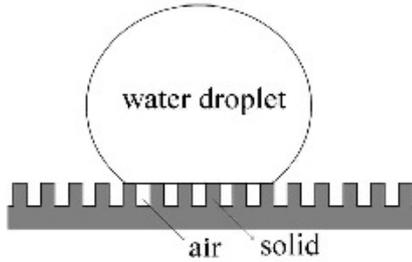


FIG. 2. Illustration of a water drop interfacing partially with the solid material and partially with the air confined in the cavities.

column to which the surface is subjected, R the radius of a cylindrical microcavity or half the length of the side of a square microcavity, γ the water surface tension, $\alpha = \delta/h$, the fractional vertical intrusion of water into a cavity, and obeys the condition $\alpha < 1$, and

$$f(\theta) = \frac{\pi}{6c} \frac{1 - \sin \theta}{\cos \theta} \left[3 + \frac{(1 - \sin \theta)^2}{(\cos \theta)^2} \right], \quad (3)$$

where $c=4$ for parallelepiped cavity geometry and $c=\pi$ for cylindrical geometry. This allows calculation of the cavity depth h as a function of the parameter R for a given fraction α of water penetration into the cavity. Figure 4 shows a plot of the cavity depth h as a function of R for $\alpha=0.25$ and $\xi=5$ mm, for the case when the surface is fabricated from PDMS (polydimethylsiloxane) with $\theta_{adv}=119^\circ$ and $\theta_{rec}=86^\circ$. Thus one can predict that a drop 5 mm in height will penetrate 25% of the cavity depth; in this case the cavity aspect ratio ($h/2R$) is less than unity for $R > 0.5 \mu\text{m}$, indicating that the microcavities do not need to be deep in order to obtain a surface with enhanced superhydrophobic character.

The contact angles θ_{adv}^* and θ_{rec}^* of the fabricated surface are obtained via the Cassie-Baxter law, Eq. (1), and are given by

$$\cos \theta_{adv}^* = \phi_{adv} \cos \theta_{adv} + (1 - \phi_{adv})(-1), \quad (4)$$

$$\cos \theta_{rec}^* = \phi_{rec} \cos \theta_{rec} + (1 - \phi_{rec})(-1). \quad (5)$$

Plots of the calculated advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles are shown in Fig. 5 as a function of R , for both cavity geometries considered (parallelepiped and cylindrical

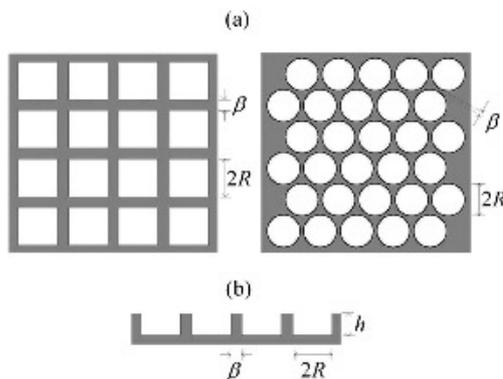


FIG. 3. (a) Top view of the two different cavity geometries used and (b) cross section of the cavity geometry for both cases. The parameters R , h , and β define completely the surface morphology.

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see <http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp>

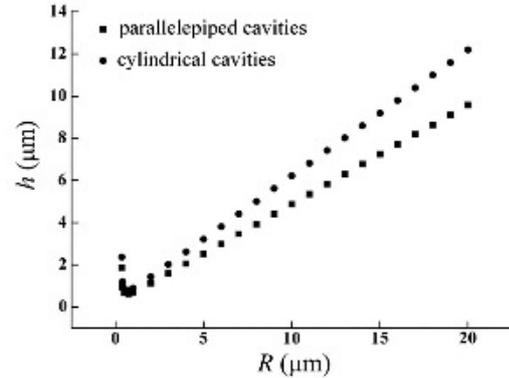


FIG. 4. Cavity depth h as a function of R (radius of a cylindrical cavity or half the side length for a square cavity), from Eq. (2) with $\alpha=0.25$, $\theta_{adv}=119^\circ$, $\theta_{rec}=86^\circ$, and $\xi=5$ mm.

cal). Here we assumed $\theta_{adv}=119^\circ$, $\theta_{rec}=86^\circ$, $h=2.5 \mu\text{m}$, α was calculated using Eq. (2), and the “wall thickness” β as defined in Fig. 3 was $\beta=0.6 \mu\text{m}$. Note that for $h=2.5 \mu\text{m}$ we have a maximum value of R , since α must be less than unity. The maximum R is about $21 \mu\text{m}$ for parallelepiped cavities and about $16 \mu\text{m}$ for cylindrical cavities.

Now we describe four microfabricated superhydrophobic surfaces based on the above model, two with parallelepiped cavity geometry and two with cylindrical cavity geometry. The advancing and receding contact angles were measured and compared with the predictions of the theory.

The material used for the surface fabrication was PDMS. Silicon substrates (pieces of wafer) were cleaned, and baked at 200°C for 30 min to remove residual humidity. The electron resist SU-8 (SU-8 2002, MicroChem Corp.) was then deposited on the silicon using a spin coater. The samples were baked again at 65°C for 1 min and 95°C for 2 min to evaporate the polymer solvent. Samples were then transferred to a SEM, JEOL model JSM-6460 LV, equipped with an e-beam nanolithography system (Nanometer Pattern Generation System) and the desired pattern transferred to the SU-8 surface. The samples were immersed in a developing solution, generating the desired microcavities on the surface. The total area lithographed on each surface was $9 \times 9 \text{ mm}^2$.

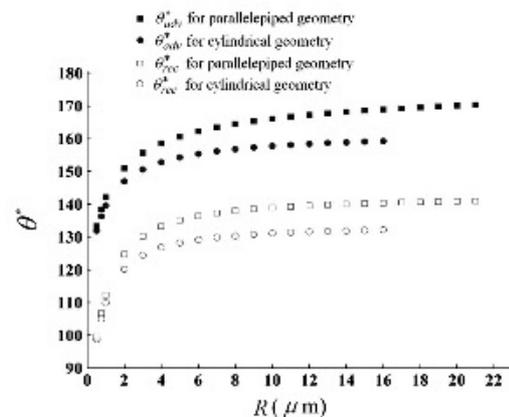


FIG. 5. Advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles as a function of R for both cavity geometries, from Eqs. (4) and (5) with $\theta_{adv}=119^\circ$, $\theta_{rec}=86^\circ$, $\beta=0.6 \mu\text{m}$, $h=2.5 \mu\text{m}$, and α was calculated using Eq. (2).

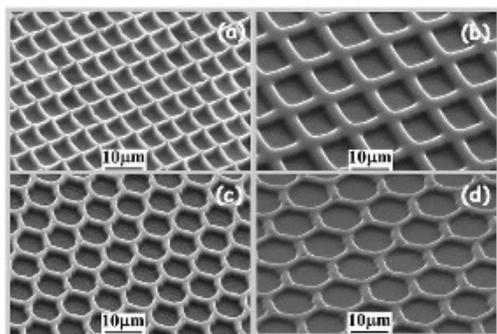


FIG. 6. Scanning electron micrographs of the four lithographed samples; (a) and (b) show parallelepiped cavities and (c) and (d) cylindrical cavities.

Two PDMS replicas were obtained from each lithographed sample, first a negative replica (presenting periodic protrusions) and also a positive replica (presenting cavities). The PDMS replicas were imaged by SEM and AFM. Contact angle measurements were made using a CAM 200 system (from KSV Instruments). Figure 6 shows scanning electron micrographs of the four SU-8 lithographed samples. The samples were replicated in PDMS and the advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles measured. The results are

TABLE I. Summary of results. SEM image of the relevant surface; microcavity dimensions R , β , and h as defined in Fig. 3; advancing θ_{adv}^* and receding θ_{rec}^* contact angles, comparing calculated and measured values.

SEM of surface	R μm	β μm	h μm	Advancing contact angle		Receding contact angle	
				θ_{adv}^{*calc}	θ_{adv}^{*meas}	θ_{rec}^{*calc}	θ_{rec}^{*meas}
	3.3	0.7	2.1	155°	153°	130°	107°
	4.8	2.9	2.1	142°	141°	118°	98°
	3.4	2.5	2.1	137°	141°	112°	102°
	5.2	2.4	1.4	141°	147°	119°	106°

summarized in Table I. The measured advancing contact angles were between 141° and 153° (for different microcavity geometries as shown in Table I and Fig. 6), and the receding contact angles between 98° and 107°, in good agreement with the calculated values.

In summary, we have developed a model describing the superhydrophobic behavior of a surface composed of a periodic array of microcavities. The model predictions show that the cavity aspect ratio can be much less than unity, indicating that the microcavities do not need to be deep in order to enhance the hydrophobicity. We fabricated several different surfaces with microcavity patterns as considered in the theory, and measurements of the advancing and receding contact angles show good agreement with predictions of the model. Not inconsequentially, the theory described here allows design of hydrophobic surfaces for the case not only for droplets resting on the surface at atmospheric pressure but also when the surface is submerged below atmospheric water level to an arbitrary depth.

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2006/07306-4) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil.

¹R. W.enzel, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).

²R. D. Hazlett, *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 527 (1990).

³W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta* **202**, 1 (1997).

⁴P. Wagner, R. Fürstner, W. Barthlott, and C. Neinhuis, *J. Exp. Bot.* **54**, 1295 (2003).

⁵A. Marmur, *Langmuir* **20**, 3517 (2004).

⁶T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **38**, 644 (2005).

⁷L. Zhai, M. C. Berg, F. C. Cebeci, Y. Kim, J. M. Milwid, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Nano Lett.* **6**, 1213 (2006).

⁸S. M. Lee and T. H. Kwon, *Nanotechnology* **17**, 3189 (2006).

⁹S. Wang, Y. Zhu, F. Xia, J. Xi, N. Wang, L. Feng, and L. Jiang, *Carbon* **44**, 1845 (2006).

¹⁰B. Bhushan and Y. C. Jung, *Nanotechnology* **17**, 2758 (2006).

¹¹L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir* **22**, 5998 (2006).

¹²D. Öner and T. J. McCarthy, *Langmuir* **16**, 7777 (2000).

¹³R. Blossey, *Nature Mater.* **2**, 301 (2003).

¹⁴N. J. Shirtcliffe, S. Aqil, C. Evans, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry, and P. Roach, *J. Micromech. Microeng.* **14**, 1384 (2004).

¹⁵H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, and M. Shimomura, *Langmuir* **21**, 3235 (2005).

¹⁶A. Shastry, M. J. Case, and K. F. Böhringer, *Langmuir* **22**, 6161 (2006).

¹⁷Y. C. Jung and B. Bhushan, *J. Microsc.* **229**, 127 (2008).

¹⁸A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Nature (London)* **155**, 21 (1945).

¹⁹A more detailed paper describing the theoretical model will be published.

Anexo G

Participação em Congresso Internacional

Abstract Submitted
for the APR10 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 0. (C)

Superhydrophobic surfaces obtained by positive and negative replication of microstructures in PDMS MÁRCIO R.S.

OLIVEIRA, Polytechnic School of the University of São Paulo, MARIA C.B.S. SALVADORI, Institute of Physics of the University of São Paulo

— Until today, researchers have based themselves on nature to choose the best morphology for obtaining superhydrophobic surfaces. In this context, the morphology of a number of hydrophobic plants have been replicated in a variety of materials in order to reproduce their water repellency. Presently, the literature has presented microstructures in the form of tower and pin patterns or other morphologies in the form of protrusions. Contrarily, in the surfaces presented here, the structures contain microcavities that are negative replicas of the morphology that has been explored so far in the literature. In this essay, determination of the wettability of microstructured surfaces with positive and negative replicas of three geometries: parallelepiped, cylindrical and hexagonal.

- Prefer Oral Session
 Prefer Poster Session

Márcio R. S. Oliveira
marcio.roberto.silva@poli.usp.br
Polytechnic School of the University of São Paulo

Date submitted: 30 Dec 2009

Electronic form version 1.4

Para citar este resumo, use a seguinte referência:

<<http://meetings.aps.org/link/BAPS.2010.APR.W1.36>>

Anexo H

Participação em Congresso Nacional

Evento: Terceira Escola de Verão do Instituto do Milênio de Fluidos Complexos

Palestrante: Márcio Roberto da Silva Oliveira (aluno de doutorado)

Título da comunicação: Hidrofobia em superfícies de polímeros litografadas por feixe de elétrons

Resumo da atividade: A terceira Escola de Verão do Instituto do Milênio de Fluidos Complexos foi realizada no período de 18 a 21 de fevereiro de 2008, no Instituto de Física da USP. O programa conteve minicursos envolvendo os cristais líquidos, colóides magnéticos e fluidos de interesse biológico.

Para citar esta comunicação use a seguinte referência:

<http://fluidos.if.usp.br/v1/iiiev/moliveira_imfcx08.pdf>

Anexo I

Tratamento dos resíduos gerados nesta pesquisa

I.1 Características dos resíduos

Os resíduos gerados em uma pesquisa acadêmica não estão isentos dos procedimentos e cuidados necessários à coleta, ao tratamento e à disposição final do lixo, os quais são previstos nas Normas Reguladoras de Segurança e Saúde no Trabalho (NRs). Neste sentido, segue uma relação dos principais resíduos gerados durante a execução das atividades experimentais:

1. Resíduos sólidos

Lâminas de silício e vidros recobertos por fotorresistes de PMMA e SU-8
Retalhos de PDMS

2. Resíduos líquidos

Isopropílico, tricloroetileno e acetona, usados principalmente na limpeza das lâminas de silício e vidro
Revelador de SU-8 composto por solução de solvente orgânico de propileno glicol monometil éter acetato

3. Resíduos gasosos

Nitrogênio e oxigênio

I.2 Procedimentos

Os resíduos sólidos como o silício e o vidro foram estocados em recipientes com tampa, pois estavam impregnados por PMMA, SU-8 e seus solventes.

Os resíduos líquidos foram armazenados em seus frascos de origem, condicionados em embalagens de plástico espesso e protegidos de possíveis choques em caixas de papelão.

Desta forma, foram encaminhados para o Setor Técnico de Tratamento de Resíduos Químicos e Solventes do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP).

Os resíduos gasosos foram descartados na atmosfera externa do laboratório, visto que não oferecem riscos devido à baixa toxicidade e quantidade utilizada.

Os retalhos de PDMS foram descartados no lixo convencional, pois não encontramos iniciativas interessadas em reciclar este tipo de borracha [53 e 54]. Com o aumento das aplicações industriais do PDMS o Brasil poderá ter, num futuro próximo, um grave problema ambiental associado a este resíduo. No momento, nosso grupo de trabalho (Laboratório de Filmes Finos - IFUSP) se esforça para encontrar uma empresa ou laboratório com equipamentos capazes de reciclar este material.

Bibliografia

- [1] GUO, Z., ZHOU, F.; HAO J.; LIU. W. Stable Biomimetic Super-Hydrophobic Engineering Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 45, p. 15670, 2005.
- [2] WAGNER, P.; FÜRSTNER, R.; BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. **Journal of Experimental Botany**, v. 54, p. 1295, 2003.
- [3] BORMASHENKO, E.; BORMASHENKO, Y.; STEIN, T.; WHYMAN, G.; BORMASHENKO, E. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of penna, Cassie–Baxter wetting hypothesis and Cassie–Wenzel capillarity-induced wetting transition, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 1, p. 212, 2007.
- [4] LEE, Y.; YOO, Y.; KIM, J.; WIDHIARINI, S.; PARK, B.; PARK H. C.; YOON, K. J.; BYUN, D. Mimicking a Superhydrophobic Insect Wing by Argon and Oxygen Ion Beam Treatment on Polytetrafluoroethylene Film, **Journal of Bionic Engineering**, v. 6, n. 4, p. 365, 2009.
- [5] BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, p. 1, 1997.
- [6] NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of Botany**, v. 79, p. 667, 1997.
- [7] Lotusan. Disponível em: <<http://www.farbenklick.de/index.php/cat/c15-Lotusan.html>>. Acesso em: 17 de Outubro de 2011.
- [8] HAN, T.; MAINELIS, G. Design and development of an electrostatic sampler for bioaerosols with high concentration rate. **Journal of Aerosol Science**, v. 39, n. 12, p. 1066, 2008.

- [9] HAN, T.; REOUN, H.; MAINELIS, G. Performance of an Electrostatic Precipitator with Superhydrophobic Surface when Collecting Airborne Bacteria. **Aerosol Science and Technology**, v. 44, n.5, p. 339, 2010.
- [10] KAKO, T.; NAKAJIMA, A.; IRIE, H.; KATO, Z.; UEMATSU, K.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 2, p. 547, 2004.
- [11] YUAN, Z.; CHEN, H.; ZHANG, J.; ZHAO, D.; LIU, Y.; ZHOU, X.; LI, S.; SHI, P.; TANG, J.; CHEN, X. Preparation and characterization of self-cleaning stable superhydrophobic linear low-density polyethylene. **Sci. Technol. Adv. Mater**, v. 9, n. 4, p. 45007, 2008.
- [12] TUTEJA, A.; CHOI, W., MA, M.; MABRY, J. M.; MAZZELLA, S. A.; RUTLEDGE, G. C.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E. Designing Superoleophobic Surfaces. **Science**, v. 318, n. 5856, p. 1618, 2007.
- [13] Sui, J.; Zhang, Y.; Ren, S.; Rinke, M.; Lu, J. Super-Hydrophobic and Self-Lubricating Carbon Coating on Ti_3SiC_2 . In: **Advanced Tribology**, Springer Berlin Heidelberg, p. 750, 2010.
- [14] SIMPSON, J. Large-scale Implementation of Nanostructured Superhydrophobic (SH) Powders for Breakthrough Energy Savings. **EERE Information Center 2009**. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/industry/nanomanufacturing/pdfs/nano_structured_superhydrophobic_coatings.pdf>. Acesso em: 14 de Fevereiro de 2011.
- [15] WENZEL, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. **Ind. Eng. Chem**, v. 28, n. 8, p. 988, 1936.
- [16] CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Large contact angles of plant and animal surfaces. **Nature**, v. 155, p. 21, 1945.

- [17] BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro / nanopatterned surfaces. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 20, n. 22, p. 5010, 2008.
- [18] KIM, B. S.; SHIN, S.; SHIN, S. J.; KIM, K. M.; CHO, H. H. Control of Superhydrophilicity / Superhydrophobicity using Silicon Nanowires via Electroless Etching Method and Fluorine Carbon Coatings. **Langmuir**, v. 27, n. 16, p. 10148, 2011.
- [19] BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUERE, D. Pearl drops. **Europhysics Letters**, v. 47, n. 2, p. 220, 1999.
- [20] NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. **Monatshefte für Chemie**, v. 132, p. 31, 2001.
- [21] BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1, 1997.
- [22] MARMUR, A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. **Langmuir**, v. 20, n. 9, p. 3517, 2004.
- [23] SUN, T.; FENG, L.; GAO, X.; JIANG, L. Bioinspired surfaces with special wettability. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 8, p. 644, 2005.
- [24] ZHAI, L.; BERG, M. C.; CEBECI, F. C.; KIM, Y.; MILWID, J. M.; RUBNER, M. F.; COHEN, R. E. Patterned superhydrophobic surfaces: toward a synthetic mimic of the namib desert beetle. **Nanoletters**, v. 6, n. 6, p. 1213, 2006.
- [25] LEE, S.-M.; KWON, T. H. Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves. **Nanotechnology**, v. 17, n. 13, p. 3189, 2006.
- [26] WANG, S.; ZHU, Y.; XIA, F.; XI, J.; WANG, N.; FENG, L.; JIANG, L. The preparation of a superhydrophilic carbon film from a superhydrophobic lotus leaf. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1845, 2006.

- [27] BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. **Nanotechnology**, v. 17, n. 11, p. 2758, 2006.
- [28] GAO, L.; MCCARTHY, T. J. Artificial Lotus Leaf Prepared Using a 1945 Patent and a Commercial Textile. **Langmuir**, v. 22, n. 14, p. 5998, 2006.
- [29] ONER, D.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. **Langmuir**, v. 16, n. 20, p. 7777, 2000.
- [30] BLOSSEY, R. Self-cleaning surfaces - virtual realities. **Nature Materials**, v. 2, n. 5, p. 201, 2003.
- [31] SHIRTCLIFFE, N. J.; AQIL, S.; EVANS, C.; MCHALE, G.; NEWTON, M. I.; PERRY, C. C.; ROACH, P. The use of high aspect ratio photoresist (SU-8) for superhydrophobic pattern prototyping. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 14, n. 10, p. 1384, 2004.
- [32] YABU, H.; TAKEBAYASHI, M.; TANAKA, M.; SHIMOMURA, M. Superhydrophobic and lipophobic properties of self-organized honeycomb and pincushion structures. **Langmuir**, v. 21, n. 8, p. 3235, 2005.
- [33] SHASTRY, A.; CASE, M. J.; BÖHRINGER, K. F. Directing Droplets Using Microstructured Surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 14, p. 6161, 2006.
- [34] JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. **Journal of Microscopy**, v. 229, n. 1, p. 127, 2008.
- [35] SEARS, F. W., **Principles of Physics I: Mechanics, Heat and Sound**, Addison-Wesley, Cambridge, MA, p. 317, 1970.
- [36] FENG, L.; ZHANG, Y.; XI, J.; ZHU, Y.; WANG, N.; XIA, F.; JIANG, L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 4114, 2008.

- [37] GENZER, J.; EFIMENKO, K. Creating Long-Lived Superhydrophobic Polymer Surfaces Through Mechanically Assembled Monolayers. **Science**, v. 290, n. 5499, p. 2130, 2000.
- [38] YE, X.; LIU, H.; DING, Y.; LI, H.; LU, B. Research on the cast molding process for high quality PDMS molds. **Microelectronic Engineering**, v. 86, n. 3, p. 310, 2009.
- [39] SU-8 2000 PERMANENT EPOXY NEGATIVE PHOTORESIST. **Processing Guidelines for Photoresist**. Disponível em: <www.microchem.com>. Acesso em: 22 de abril de 2011.
- [40] CHUNG, S.; PARK, S.; LEE, I.; JEONG, H.; CHO, D. A study on microreplication of real 3D-shape structures using elastomeric mold: from pure epoxy to composite based on epoxy, **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 44, n. 2, p. 147, 2004.
- [41] LEE, D.; MEKARU, H.; HIROSHIMA, H.; MATSUMOTO, S.; ITOH, T.; TAKAHASHI, M.; MAEDA, R. 3D replication using PDMS mold for microcoil. In: MNE '08 - The 34th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE), April-June 2009. **Microelectronic Engineering**, v. 86, n. 4, p. 920, 2009.
- [42] ERBE, E.; POOLEY, C. **Agricultural Research Service**. In: U.S. Department of Agriculture. Disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/oct00/k9077-22.htm>> . Acesso em: 10 maio de 2011.
- [43] Feng, L.; Zhang, Y.; Xi, J.; Zhu, Y.; Wang, N.; Xia, F.; Jiang, L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. **Langmuir**, v. 24, n. 3, p. 4114, 2008.
- [44] SAMSON, R. A.; MCCOY, C. W. A new fungal pathogen of the scavenger mite, *Tydeus gloveri*. **Journal of Invertebrate Pathology**, v. 40, n. 2, p. 216, 1982.
- [45] JEPPSON, L. R.; KEIFER, H. H.; BAKER, E. W. **Mites injurious to economic plants**. University of California Press, Berkeley, p. 312, 1975.

- [46] LEE, S-M.; KWON, T. H. Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves. **Nanotechnology**, v. 17, n. 13, p. 3189, 2006.
- [47] FRIMAT, J-P.; MENNE, H.; MICHELS, A.; KITTEL, S.; KETTLER, R.; BORGMANN, S.; FRANZKE, J.; WEST, J. Plasma stencilling methods for cell patterning. Analytical and Bioanalytical. **Chemistry**, v. 395, n. 3, p. 601, 2009.
- [48] VELASCO, J. M.; VLACHOPOULOU, M. E.; TSEREPI, A.; GOGOLIDES, E. Stable superhydrophobic surfaces induced by dual-scale topography on SU-8. In. The 35th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE). **Microelectronic Engineering**, v. 87, n. 5, p. 782, 2010.
- [49] HONG, L.; PAN, T. Photopatternable Superhydrophobic Nanocomposites for Microfabrication. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v.19, n. 2, p. 246, 2010.
- [50] YOUNGBLOOD, J. P.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma. **Macromolecules**, v. 32, n. 20, p. 6800, 1999.
- [51] WOODWARD, I.; SCHOFIELD, W. C. E.; ROUCOULES, V.; BADYAL, J. P. S. Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films. **Langmuir**, v. 19 n. 8, p. 3432, 2003.
- [52] TSEREPI, A. D.; VLACHOPOULOU, M-E.; GOGOLIDES, E. Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust superhydrophobic surfaces. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p. 3977, 2006.
- [53] RIZZON, A. C.; SILVEIRA, B. A.; ANDRADE, J. J. O. Reciclagem de Borracha de Silicone. **Projetos de Pesquisa CAPES**, 2005.

[54] SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. Reciclagem de borracha de silicone. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt-referencial1069.pdf>>. Acesso em: 17 de Outubro de 2011.