

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Tiago Bonifácio Pinto

**MATERIAIS ULTRAFINOS PARA PRODUÇÃO
DE ULTRASSONS INDUZIDA POR LASER
FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM
CORANTE ADSORVIDO**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Avançada e Industrial, variante de Química-Física Experimental e Teórica, orientada pelo Professor Doutor Carlos Alberto Serpa Soares e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021

Tiago Bonifácio Pinto

**MATERIAIS ULTRAFINOS PARA PRODUÇÃO DE
ULTRASSONS INDUZIDA POR LASER**

Filmes de Dióxido de Titânio com Corante Adsorvido

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Avançada e Industrial, variante de Química-Física Experimental e Teórica, orientada pelo Professor Doutor Carlos Alberto Serpa Soares e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021

“Science never solves a problem without creating ten more”

George Bernard Shaw

Agradecimentos

O sucesso não pode nunca ser alcançado caminhando sozinho. Chega ao fim um percurso bonito, do qual me orgulho muito, com altos e baixos, mas que teve sempre pessoas importantes para que fosse único. A elas, apesar de todas as palavras de agradecimento que eu possa dizer ou escrever serem insuficientes, o meu mais sentido obrigado!

Ao Professor Doutor Carlos Serpa, com quem tive o prazer de trabalhar durante os últimos anos, por toda a ajuda, compreensão, partilha de conhecimento, e, principalmente, por ter tido a oportunidade de elaborar este projeto, que contribuiu bastante para o meu crescimento académico e pessoal. Fico grato por toda a disponibilidade que teve comigo e por me incentivar sempre a aumentar o meu conhecimento científico.

A todo o grupo de Química Medicinal, laboratório de Fotomedicina e Reatividade, a disponibilidade e ajuda. Aos meus colegas de gabinete, Maria Inês, Catarina Lobo e à Daniela Amado por toda a ajuda prestada, partilha de conhecimento e amizade ao longo destes últimos dois anos. Ao Diogo Pereira, deixo um agradecimento especial, pela partilha de conhecimento, paciência de rever o meu trabalho e por toda a ajuda prestada durante as experiências. Ao Doutor Fábio Schaberle e ao Alexandre Silva pela ajuda e partilha de conhecimento na realização das várias experiências, e aos colaboradores da Laserleap pela cedência e ajuda na preparação dos materiais.

À Doutora Sara Pinto agradeço a disponibilidade na síntese química da molécula estudada e à Doutora Ana Paula Piedade pela recolha e tratamento das imagens através de SEM.

À minha família, os meus pilares. À minha mãe, que sempre lutou para que eu tivesse tudo e nada me faltasse, e me ensinou a lutar sempre pelos meus sonhos. Ao meu pai, pela confiança e por me ensinar a usar a calma e a tolerância nos momentos de pressão. À minha irmã, que veja em mim um exemplo a seguir. À minha avó e ao meu avô (Fernando), por todo o carinho e ajuda que me deram desde sempre. Ao meu padrinho Bruno, pelo exemplo de luta e superação que é e por toda amizade.

À minha namorada, Ana Isabel, a pessoa maravilhosa, dedicada e bondosa com quem tenho a felicidade de partilhar todos os momentos desde há vários anos. Por todo o amor e carinho que sempre me deu ao longo desta caminhada, e que, certamente, continuará a dar. Por toda a sinceridade e honestidade, e por me ajudar a crescer enquanto pessoa e a ser sempre melhor. Agradeço por todas as experiências vividas nesta cidade e por me ensinar a amar Coimbra.

À família que Coimbra me deu. À Carolina, à Rita, à Ana Maria, à Joana, ao Santos, ao Frias, ao João e ao Pedro por toda a amizade, ajuda e loucuras que partilhámos. Ao Amílcar faltam as palavras para descrever o quanto agradecido estou... por toda a amizade, partilha de conhecimento, ajuda em tudo e por sempre me dizer aquilo que eu precisava de ouvir, na altura certa. Um agradecimento especial à Ana Marques e à Margarida Cordeiro por toda a ajuda e por, mesmo quando estavam extremamente ocupadas, sempre se mostrarem disponíveis.

Aos meus amigos de Unhais e arredores. À Inês, ao Diogo e ao Gil, por toda a amizade que já vem desde há muitos anos. Aos meus colegas de casa, Luís e Zé Miguel, pelo companheirismo e paciência nos dias mais desastrosos. Ao Daniel Duarte, ao Francisco Carrola e ao Rodrigo Santos que sempre continuaram presentes, e ao Pedro Lopes por toda a amizade, ajuda e paciência. Ao meu grupinho do ciclo, ao Miguel Mendes, ao Tiago, à Joana, à minha eterna colega de secretária Margarida, e ao Miguel Ramos... um abraço apertado, amigo.

A todos, ficar-vos-ei eternamente grato. E a ti, Coimbra, levo-te comigo para a vida.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS	xi
Abreviaturas.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract	xvii
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	3
1.1.1. Modelo de investigação	3
1.1.2. Objetivos Gerais.....	4
1.2. Princípios Gerais de Ultrassons	4
1.2.1. Forma da onda acústica.....	5
1.2.2. Medida da potência de um som	6
1.3. Conversão de Luz em Ondas de Pressão	7
1.3.1. O Efeito Fotoacústico	8
1.3.2. Mecanismos de Geração	10
1.3.2.1. Condições de Confinamento Térmico e Ótico	11
1.3.2.2. Equação da Onda Fotoacústica.....	13
1.3.2.3. Regime de Pulso Curto e Pulso Longo	14
1.3.2.4. Eficiência de Conversão Fotoacústica.....	17
1.4. Materiais Piezofotônicos	21
1.4.1. Referências fotoacústicas	21
1.4.2. Metaloporfirinas – Complexo de Manganésio (III).....	21
1.4.2.1. Espectro de absorção	21
1.4.2.2. Desativação do estado excitado.....	23
1.5. Aplicação dos ultrassons.....	24
1.5.1. Aplicação de materiais piezofotônicos	25

1.5.1.1.	Imagiologia de alta resolução.....	25
1.5.1.2.	Permeabilização de barreiras biológicas.....	25
1.5.2.	Medição de espessura por atenuação de frequências.....	27
Capítulo 2: Materiais e Métodos.....		29
2.1.	Materiais.....	31
2.1.1.	Síntese da MnTPPS.....	31
2.1.2.	Produção de filmes finos de TiO ₂ com corante adsorvido.....	32
2.1.2.1.	Pasta de TiO ₂	32
2.1.2.2.	Produção de Filmes finos de TiO ₂	33
2.1.2.3.	Adsorção da MnTPPS ao TiO ₂	33
2.1.2.4.	Preparação e aplicação do polímero por spin coating.....	33
2.1.3.	Produção dos filmes de MnTPP utilizados como referência.....	34
2.2.	Métodos.....	35
2.2.1.	Caracterização dos materiais.....	35
2.2.1.1.	Espetroscopia de absorção uv/vis.....	35
2.2.1.2.	Microscopia eletrónica de varrimento - SEM.....	35
2.2.2.	Caracterização dos ultrassons.....	35
2.2.3.	Estudo de pressões absolutas.....	36
Capítulo 3: Resultados e Discussão.....		39
3.1.	Produção e caracterização dos materiais piezofotónicos.....	41
3.1.1.	Filmes finos de TiO ₂ com MnTPPS adsorvida.....	41
3.1.2.	Caracterização das propriedades óticas dos materiais.....	42
3.1.3.	Estudos Preliminares: Performance Fotoacústica.....	44
3.1.4.	Estudos Preliminares: Pressões Absolutas.....	46
3.2.	Influência da espessura na onda fotoacústica.....	48
3.2.1.	Propriedades dos materiais piezofotónicos.....	48
3.2.2.	Influência da espessura dos filmes no sinal fotoacústico.....	51
3.3.	Caracterização da ondas fotoacústicas.....	55

3.3.1.	Propriedades dos materiais piezofotônicos	55
3.3.2.	Morfologia dos materiais.....	56
3.3.3.	Influência da duração do pulso do laser.....	59
3.3.4.	Caracterização de frequências a 471 nm.....	63
3.3.5.	Influência da energia na geração da onda fotoacústica.....	67
3.4.	Pressão absoluta.....	70
3.4.1.	Medições com hidrofone de agulha a 471 nm.....	70
3.4.2.	Cálculo da Eficiência.....	72
Capítulo 4: Aplicação		75
4.1.	Estimativa da espessura de materiais finos.....	77
4.1.1.	Atenuação das ondas fotoacústicas	77
4.1.2.	Atenuação das ondas fotoacústicas geradas por materiais piezofotônicos	79
4.1.3.	Estimativa da espessura de um objeto.....	82
4.2.	Estimativa da espessura de outros materiais	86
4.2.1.	Atenuação das ondas fotoacústicas em filmes de poliestireno transparentes	86
4.2.2.	Atenuação das ondas fotoacústicas em materiais finos de metal.....	89
Capítulo 5: Conclusão e perspectivas futuras.....		95
Referências Bibliográficas		99
Anexos.....		105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação das ondas: A) longitudinal e B) transversal. (Adaptado de ¹³).....	5
Figura 2: A) Irradiação de um material adequado por um pulso de laser de curta duração e B) aquecimento transiente da região iluminada. Geração de ondas de stress através de: C) colapso ótico; D) regime de ablação; E) regime termoelástico.	8
Figura 3: Representação do diagrama de Jablonski. (Adaptado de ³⁷).....	11
Figura 4: Regimes de pulso curto e longo; A) Geração de ondas fotoacústicas em filmes finos ou de maior espessura; (B) Pulsos fotoacústicos através do integral convolução para os regimes de pulso curto e longo. (Adaptado de ¹⁸).....	15
Figura 5: Representação dos níveis de energia das orbitais moleculares, em moléculas de simetria D_{4h} , para a tetrafenilporfirina e a sua estrutura com complexo de manganésio (III). (Adaptado de ⁶²)	22
Figura 6: Espectros de absorção, em etanol, das moléculas A) MnTPP (adaptado de ⁶²) e B) MnTPPS.....	23
Figura 7: Aplicação das ondas fotoacústicas com frequências acima de 100 MHz para aumentar a permeabilidade da pele: a) SA antes da perturbação, com uma estrutura compacta; b) Onda fotoacústica com uma frente compressiva e uma cauda de rarefação, caracterizada por um gradiente de pressão acentuado que atravessa a SA, produzindo mudanças de pressão muito rápidas; c) Estrutura da SA perturbada, com a expansão das lacunas, no qual a organização da matriz lipídica é alterada, facilitando a difusão de fármacos. Após algum tempo há uma relaxação até à estrutura original. (Adaptado de ¹).....	26
Figura 8: Síntese química da molécula TPPS.....	32
Figura 9: Síntese da MnTPPS, com introdução do metal de manganésio (III).	32
Figura 10: Fotografias da A) tela para deposição do TiO_2 e B) forno para o processo de sintering.	33
Figura 11: Fotografia do spincoater.	34
Figura 12: (A) Configuração usada para medir as altas frequências e as larguras de banda usando um transdutor de 225 MHz; Suporte para o transdutor (B) vista de cima e (C) vista lateral com peso de 1,5 kg.	36
Figura 13: (A) Configuração usada para medir as pressões absolutas; (B) Fotografia representativa da configuração para a medição de pressões absolutas com um hidrofone de agulha de 30 MHz; (C) Fotografia representativa da configuração semelhante àquela do hidrofone de agulha, utilizando um transdutor de 100 MHz.	37

Figura 14: Representação esquemática dos materiais piezofotônicos: dióxido de titânio depositado sobre uma lâmina de vidro, com corante adsorvido ao longo da sua área superficial e uma camada de material de expansão térmica infiltrado na estrutura do filme. (Imagem não está à escala real)	41
Figura 15: Espectros de absorção relativos aos filmes A a E.	43
Figura 16: Resultados preliminares das ondas fotoacústicas, geradas pelo laser de 6 ns, para os filmes A a E sem camada de polímero: (A) ondas fotoacústicas e (B) distribuição de frequências obtida por tratamento por FFT. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.....	45
Figura 17: Resultados preliminares das ondas fotoacústicas, geradas pelo laser de 6 ns, para os filmes A a E com camada de poliestireno: (A) ondas fotoacústicas e (B) distribuição de frequências obtida por tratamento por FFT. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.....	45
Figura 18: Estudos preliminares: pressões absolutas geradas com um laser de 6 ns (10 mJ/cm^2), utilizando um hidrofone de agulha de 30 MHz e respetiva calibração. (A) Pressões absolutas para os filmes B, C e E sem polímero; e (B) pressões absolutas para os filmes B, C e E com uma camada de poliestireno.....	47
Figura 19: Imagens SEM dos materiais piezofotônicos recolhidas (vista lateral): (A) $\text{TiO}_2\text{_A}$; (B) $\text{TiO}_2\text{_B}$; (C) $\text{TiO}_2\text{_C}$; (D) $\text{TiO}_2\text{_D}$; e (E) $\text{TiO}_2\text{_E}$	50
Figura 20: Imagens SEM dos materiais piezofotônicos recolhidas (vista lateral): (A) $\text{TiO}_2\text{_A_PS}$; (B) $\text{TiO}_2\text{_B_PS}$; (C) $\text{TiO}_2\text{_C_PS}$; (D) $\text{TiO}_2\text{_D_PS}$	51
Figura 21: Ondas fotoacústicas geradas pelos materiais piezofotônicos de igual absorção e diferente espessura: (A) Sinal fotoacústico recolhido; (B) amplitude máxima da onda fotoacústica em função do recíproco da espessura do material.....	52
Figura 22: Distribuições de frequências obtidas por FFT das ondas fotoacústicas dos materiais piezofotônicos $\text{TiO}_2\text{_A-E}$; (A) distribuição de frequências dada em amplitude (dB) e (B) em potência (amplitude relativa). O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®..	53
Figura 23: Dependência frequência central (lado esquerdo e representado por um círculo vermelho) e da largura de banda a -6 dB (lado direito e representado por um quadrado azul) em função do recíproco da espessura.	53
Figura 24: Fotografias representativas dos materiais piezofotônicos estudados: a) $\text{TiO}_2\text{_MnTPPS}$; b) $\text{TiO}_2\text{_MnTPPS_PS}$; c) $\text{TiO}_2\text{_MnTPPS_PDMS}$; d) MnTPPS.....	55
Figura 25: Espectros de absorção dos filmes piezofotônicos estudados e do filme de MnTPP de referência. A linha a tracejado representa o espectro de MnTPPS em etanol.	56

Figura 26: Imagens SEM dos materiais piezofotônicos recolhidas (vista lateral): (A) TiO ₂ _MnTPPS; (B1) TiO ₂ _MnTPPS_PS e (B2) ampliação da região de TiO ₂ (C) TiO ₂ _MnTPPS_PDMS.	57
Figura 27: Representação dos materiais. As regiões do polímero e a que absorve estão proporcionais, enquanto as nanopartículas de TiO ₂ (círculos) não estão à escala: (A) TiO ₂ _MnTPPS com silicone, (B) TiO ₂ _MnTPPS_PS e (C) TiO ₂ _MnTPPS_PDMS. O material de expansão térmico está infiltrado na estrutura do TiO ₂	58
Figura 28: Sinais fotoacústicos obtidos com o laser de 6 ns (2 mJ cm ⁻²) a 532 nm: (A) ondas detetadas com o transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. A linha a tracejado representa a FFT de um pulso de laser Gaussiano com um FWHM de 6 ns; (C) largura de banda com limite inferior estabelecido a -6 dB. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VI; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.	61
Figura 29: Sinais fotoacústicos obtidos com o laser de 30 ps (2 mJ cm ⁻²) a 532 nm: (A) ondas detetadas com o transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. A linha a tracejado representa a FFT de um pulso de laser Gaussiano com um FWHM de 30 ps; (C) largura de banda com limite inferior estabelecido a -6 dB. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VI; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.	62
Figura 31: Sinais fotoacústicos obtidos com o laser de 128 fs (1,96 × 10 ⁻¹² mJ cm ⁻²) a 532 nm: (A) ondas detetadas com o transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. A linha a tracejado representa a FFT de um pulso de laser Gaussiano com um FWHM de 128 fs; (C) largura de banda com limite inferior estabelecido a -6 dB. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VI; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.	62
Figura 32: Caracterização dos materiais piezofotônicos a 471 nm: (A) Ondas fotoacústicas detetadas pelo transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VII; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.	64
Figura 33: Caracterização dos materiais piezofotônicos a 471 nm, com laser de femtossegundos: (A) Ondas fotoacústicas detetadas pelo transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VII; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.	65

Figura 34: Representação gráfica do sinal fotoacústico correspondente à amplitude máxima em função da fluência de energia, com laser de 6 ns, para os filmes (A) TiO ₂ _MnTPPS; (B) TiO ₂ _MnTPPS_PS; (C) TiO ₂ _MnTPPS_PDMS; e (D) MnTPPS.....	68
Figura 35: Distribuição de frequências, após tratamento por FFT, para várias fluências de energia com laser de 6 ns, dos sinais obtidos para os filmes: (A) TiO ₂ _MnTPPS; (B) TiO ₂ _MnTPPS_PS; (C) TiO ₂ _MnTPPS_PDMS, e (D) MnTPP. O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.....	69
Figura 36: Pressões absolutas geradas com um laser de 6 ns (10 mJ cm ⁻²), utilizando um hidrofone de agulha de 30 MHz e respectiva calibração.....	71
Figura 37: Fotografia representativa das camadas de tinta de diferentes espessuras.....	77
Figura 38: Configuração usada para estimar a espessura das camadas de tinta, com excitação a 471 nm e a onda a ser gerada na própria camada, usando um transdutor de 225 MHz. A imagem não está à escala.....	78
Figura 39: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de tinta. A onda fotoacústica é gerada na camada de tinta e é detetada por um transdutor de 225 MHz: A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) frequência Média Transmitida em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.....	79
Figura 40: Configuração usada para estimar a espessura das camadas de tinta, com excitação a 471 nm e a onda a ser gerada por um material piezofotônico, usando um transdutor de 225 MHz. A imagem não está à escala.....	80
Figura 41: Estimativa aproximada da espessura de camadas finas de tinta. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de TiO ₂ _MnTPPS_PS e é detetada por um transdutor de 225 MHz: A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) ATF em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.....	80
Figura 42: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de tinta. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de TiO ₂ _MnTPPS_PDMS e é detetada por um transdutor de 225 MHz: A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) frequência Média Transmitida em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.....	81
Figura 43: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de tinta. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de MnTPP e é detetada por um transdutor de 225 MHz: A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) frequência Média Transmitida em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.....	82
Figura 44: Fotografia representativa do desenho, com as letras “U” e “C”.....	83

Figura 45: Representação esquemática dos pontos (cruz vermelha) sujeitos às ondas fotoacústicas para a estimativa da espessura do material, no qual é possível observar a sobreposição do material piezofotônico no material	84
Figura 46: Fotografia representativa dos filmes de poliestireno para o estudo da atenuação fotoacústica.....	87
Figura 47: Configuração usada para estimar a espessura das camadas de poliestireno, com excitação a 471 nm e a onda a ser gerada por um material piezofotônico, usando um transdutor de 225 MHz. A imagem não está à escala.....	88
Figura 48: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de poliestireno. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ e é detetada por um transdutor de 225 MHz: (A) distribuição de frequências após tratamento por FFT e (B) ATF para várias espessuras.....	88
Figura 49: Fotografia representativa dos materiais de metal para o estudo da atenuação fotoacústica.	90
Figura 50: Ondas fotoacústicas obtidas com os materiais: (lado esquerdo e representado com azul) ondas apenas dos materiais de metal; (lado direito e representado a vermelho) ondas geradas pelos materiais piezofotônicos e a atravessar os filmes de metal.	91
Figura 51: Distribuição de frequências obtidas após tratamento por FFT das ondas fotoacústicas, para várias espessuras: (A) onda gerada apenas no material de metal; (B) onda gerada no material piezofotônico e atravessar o metal.	92
Figura 52: Estimativa aproximada da espessura dos materiais de metal. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ e é detetada por um transdutor de 225 MHz: ATF para várias espessuras.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Cálculo da razão de potência para alguns valores de decibel utilizando a Equação 1.....	6
Tabela 2: Comparação de performance de vários filmes piezofotônicos reportados na literatura.	19
Tabela 3: Resumo das absorções obtidas e método de produção da camada de TiO ₂ dos filmes relativos aos estudos preliminares.	44
Tabela 4: Propriedades dos materiais piezofotônicos utilizados para estudar a influência da espessura na onda fotoacústica; $^a\mu a = 2,3A/l$, coeficiente de absorção Neperiano.....	49
Tabela 5: Comparação da frequência central e das larguras de banda obtidas a -6 e -10 dB pelos materiais piezofotônicos TiO ₂ _A-E.....	54
Tabela 6: Propriedades dos materiais piezofotônicos; $^a\mu a = 2,3A/l$, coeficiente de absorção Neperiano.	59
Tabela 7: Parâmetros calculados e estimativa de regime de pulso curto ou pulso longo. Os dados usados para os cálculos encontram-se no Anexo I.....	60
Tabela 8: Comparação das performances entre os diferentes filmes estudados: frequência central, e larguras de banda a -6 e -10 dB, para os lasers de 6 ns, 30 ps e 128 fs.	63
Tabela 9: Comparação da frequência central e da distribuição de frequências das ondas geradas pelos lasers de nanossegundos e femtossegundos, com excitação a 471 nm.....	66
Tabela 10: Cálculo das eficiências para cada um dos filmes a partir da Equação 19.	72
Tabela 11: Valores da ATF obtidos, após tratamento por FFT das ondas fotoacústicas geradas nos diversos pontos, a partir da Equação 23.....	85
Tabela 12: Estimativa da espessura para cada ponto.....	85

ABREVIATURAS

MnTPPS – 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonilfenil)porfirina de acetato de manganésio(III)

MnTPP – 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirina de manganésio (III)

PS – Poliestireno

PDMS - Poldimetilsiloxano

FWHM – do inglês *Full Width at Half Maximum*

PAC – do inglês *Photoacoustic Calorimetry*

PAT – do inglês *Photoacoustic Tomography*

GUVs – do inglês *Giant Unilamellar Vesicles*

FFT – do inglês *Fast Fourier Transform*

ATF – do inglês *Average Transmitted Frequency*

SEM – do inglês *Scanning Electron Microscopy*

RESUMO

Ao longo das últimas duas décadas, a procura por novos materiais capazes de converter luz em ondas de pressão tem sido intensificado, dado à sua aplicação em diversas áreas, como em diagnóstico por ultrassom, terapia por ultrassom ou em estética. Esses materiais, também designados por “materiais piezofotônicos”, convertem a energia de um pulso curto de laser em calor, gerando uma onda fotoacústica intensa através da expansão termoelástica do material. As ondas fotoacústicas são caracterizadas por altas pressões de pico (>1 MPa) e grandes larguras de banda (>100 MHz), usando fluências de baixa energia (<100 mJ cm⁻²).

Este trabalho envolve a produção e a caracterização de novos materiais piezofotônicos, compostos por uma camada extremamente fina de dióxido de titânio (<5 μm), no qual é adsorvida 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonilfenil)porfirina de acetato de manganésio(III) (MnTPPS), uma molécula capaz de converter luz em calor, com uma camada de polímero aplicada sobre o filme. Foram realizadas várias experiências para caracterizar as altas frequências e pressões absolutas. Outros fatores associados à geração das ondas fotoacústicas, como a influência da espessura da camada de TiO₂, a duração do pulso do laser ou a energia aplicada ao material também foram estudados. O uso de lasers com uma duração de pulso de 30 ps e 128 fs levantam as limitações associadas ao laser de 6 ns, permitindo que a geração da onda fotoacústica dependa apenas das propriedades intrínsecas dos materiais. Obtiveram-se larguras de banda de >130 MHz a -6 dB após excitação a 471 nm com um laser de nanossegundos e uma energia muito moderada (10 mJ cm⁻²), que são bastante notáveis. Para além disso, foram também obtidas pressões absolutas $>0,5$ MPa e eficiências de conversão de 10^{-5} , que são comparáveis com alguns materiais reportados na literatura.

Por último, estamos a aplicar estes materiais para estimar a espessura de objetos através da atenuação da onda fotoacústica, tirando partido das altas frequências que são geradas. Este é um projeto recente, mas a dependência direta entre o comprimento do percurso de propagação e o efeito exercido nas frequências mais altas revela potencial para sua aplicação em materiais muito finos.

ABSTRACT

Over the last two decades, the research for new materials capable of converting light into pressure waves has been intensified, due to their application in several areas, such as diagnostic ultrasound imaging, therapeutic ultrasound, or aesthetics. These materials, also called “piezophotonic materials”, convert the energy of a short laser pulse into heat, generating an intense photoacoustic wave through the thermoelastic expansion of the material. Photoacoustic waves are characterized by high peak pressures (>1 MPa) and large bandwidths (>100 MHz), using low energy fluences (<100 mJ cm⁻²).

The present work involves production and characterization of new piezophotonic materials, composed of an extremely thin layer of titanium dioxide (<5 μm), where 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonylphenyl)porphyrin manganese(III) acetate (MnTPPS), a molecule capable of converting light into heat, is adsorbed with a layer of a polymer applied over the film. Several optimization experiments were carried out to characterize the high frequencies and absolute pressures. Other factors associated with the generation of photoacoustic waves such the influence of the thickness of the TiO₂ layer, the duration of the laser pulse or the energy applied to the material were also studied. The use of lasers with pulse durations of 30 ps and 128 fs overcome limitations associated with the 6 ns laser, allowing the generation of the photoacoustic wave to depend only on the intrinsic properties of the materials. We obtained bandwidths of >130 MHz at -6 dB after excitation at 471 nm with a nanosecond laser and a very moderate energy (10 mJ cm⁻²), which are quite remarkable. Furthermore, we also obtained absolute pressures >0.5 MPa and conversion efficiencies of 10^{-5} , which are comparable to some materials reported in the literature.

We are applying these new materials to estimating the thickness of objects through the attenuation of the photoacoustic wave, taking advantage of the high frequencies generated. This is a recent project, but the direct dependence between the length of the propagation path and the effect exerted at higher frequencies reveals potential for its application in very thin materials.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

A capacidade de conversão de luz em som por efeito fotoacústico, a partir da irradiação de materiais apropriados, tem despertado o interesse da investigação ao longo dos últimos anos. A estes materiais dá-se o nome “materiais piezofotônicos”,¹ e são capazes de gerar pulsos de ultrassons, podendo estes ter várias aplicações como em tratamentos medicinais, em química dos materiais e biomedicina, ou em engenharia mecânica e elétrica.²⁻⁸

O efeito fotoacústico consiste na absorção de um pulso de laser de curta duração por um material adequado. Este material sofre uma rápida expansão térmica, produzindo assim ondas de pressão. Estas ondas, denominadas ondas fotoacústicas, são caracterizadas por frequências elevadas na ordem dos ultrassons, que se propagam no material à velocidade do som com um aumento moderado da pressão do sistema.⁹ As ondas fotoacústicas são caracterizadas por amplitudes de pressão elevadas (>1 MPa) e por amplas larguras de banda (>100 MHz).¹⁰

A conversão de luz em som apresenta um nível de eficiência bastante baixo,¹¹ o que tem motivado iniciativas de otimização das características dos materiais utilizados. Para isso, recorre-se às propriedades inerentes a vários tipos de moléculas capazes de absorver uma grande porção de luz e gerar calor, através de processos de decaimento não radiativo ultrarrápidos. Por sua vez, esse valor é depositado eficientemente para um material que sofre uma expansão termoelástica ultrarrápida. Do mesmo modo, também esta última componente tem tido especial atenção, havendo uma crescente aposta em materiais poliméricos.

1.1.1. Modelo de investigação

Um material piezofotónico, para ser eficiente, deve apresentar um conjunto de características específicas, tais como, ter um coeficiente de absorção linear alto ($\mu_a = 2,3A/l$), isto é, deve ser capaz de absorver uma grande quantidade de luz numa região muito pequena; apresentar processos de decaimento não radiativo ultrarrápidos após o pulso de excitação; e expandir eficientemente em função de uma variação de temperatura. Neste sentido, propõe-se um novo material piezofotónico composto por uma camada muito fina de nanopartículas de dióxido de titânio, TiO_2 , de dimensão inferior a $<5 \mu m$, na qual é adsorvida uma molécula (corante). A molécula é 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonilfenil)porfirina de acetato de manganésio(III) (MnTPPS - *5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonylphenyl) porphyrin manganese (III) acetate*), com propriedades semelhantes à molécula 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirina de manganésio (III) (MnTPP - *Mn^{III} 5,10,15,20-*

tetraphenylporphyrinate), uma referência fotoacústica. Para além disso, é ainda adicionado um material polimérico, como o poliestireno (PS) ou o polidimetilsiloxano (PDMS).

1.1.2. Objetivos Gerais

Com este trabalho pretendemos produzir novos materiais piezofotónicos cuja performance fotoacústica se foque, essencialmente, na geração de ondas fotoacústicas caracterizadas por larguras de banda bastante amplas. Do mesmo modo, pretendemos também avaliar as pressões absolutas geradas por estes materiais. O interesse por esta nova abordagem surge pelo facto de ser possível produzir filmes capazes de acumular grandes concentrações de corante numa camada extremamente fina de TiO_2 , o que possibilita obter um coeficiente de absorção linear bastante alto. Uma vez que a espessura destes filmes é bastante pequena, é possível obter frequências bastante elevadas, com uma largura de banda a -6 dB superior a 100 MHz.

Como tal, foram realizados vários testes de distribuição de frequências e pressões absolutas, no qual foram tidos em conta vários parâmetros, tais como, a espessura dos filmes, a concentração de molécula, o tipo de material de expansão térmica, a energia do laser ou a duração do pulso de excitação.

A fase inicial deste trabalho consistiu num estudo preliminar com a otimização da produção dos filmes, de modo a garantir a homogeneidade, repetibilidade e melhor performance ao longo das experiências. A fase de testagem envolveu apenas os filmes que cumpriam os requisitos da fase preliminar, de maneira a ser possível substituir os materiais entre experiências, no caso de danificação ou sobrecarga. Uma última fase, de modo a tirar proveito das frequências elevadas que caracterizam as ondas fotoacústicas geradas por estes materiais, foi realizado um conjunto de experiências com o objetivo de estimar a espessura de objetos muito finos, tendo como base a atenuação das frequências altas à passagem da onda acústica através desse meio.

1.2. PRINCÍPIOS GERAIS DE ULTRASSONS

Ao contrário da luz, que é capaz de se propagar mesmo no vácuo, uma onda sonora necessita de um meio elástico para se propagar, como por exemplo o ar, a água ou a madeira. O som surge como resultado de uma perturbação com conseqüente variação de pressão no meio de propagação.¹² Esta perturbação faz as moléculas do meio vibrar, podendo este estar no estado líquido, sólido ou gasoso, e propaga-se sob a forma de uma onda acústica, transportando energia.

O ouvido humano é capaz de captar ondas sonoras numa gama de frequências entre 20 e 20 000 Hz (s^{-1}). A frequência é uma grandeza que estabelece o número de vezes por segundo que as partículas do meio vibram ao produzir um som. As frequências abaixo e acima da sensibilidade do ouvido humano são designadas, respetivamente, por infrassons e ultrassons, sendo estes últimos bastante utilizados para fins medicinais, entre outras aplicações.⁸

1.2.1. Forma da onda acústica

A forma da onda acústica pode ser classificada de acordo com a relação entre as direções de propagação da onda e do movimento das partículas do meio aquando da sua passagem. Os tipos de ondas mais comuns são as ondas longitudinal e transversal. Num primeiro caso, as partículas do meio movem-se na mesma direção da propagação da onda (Figura 1A), enquanto no segundo a direção do movimento das partículas é perpendicular à direção de propagação da onda (Figura 1B). As ondas transversais, ao contrário das ondas longitudinais, não se propagam em fluidos, do qual fazem parte os tecidos moles, uma vez que estes se comportam como um líquido.¹³ Neste sentido, o conceito de ultrassom em tratamentos medicinais incide principalmente na utilização de ondas longitudinais. Estas são compostas por uma série de compressões e rarefações, dependendo da variação de pressão ao longo da propagação da onda. A compressão refere-se ao instante em que as partículas do meio estão mais próximas umas das outras, enquanto a rarefação diz respeito ao instante em que estas se encontram mais afastadas.¹⁴

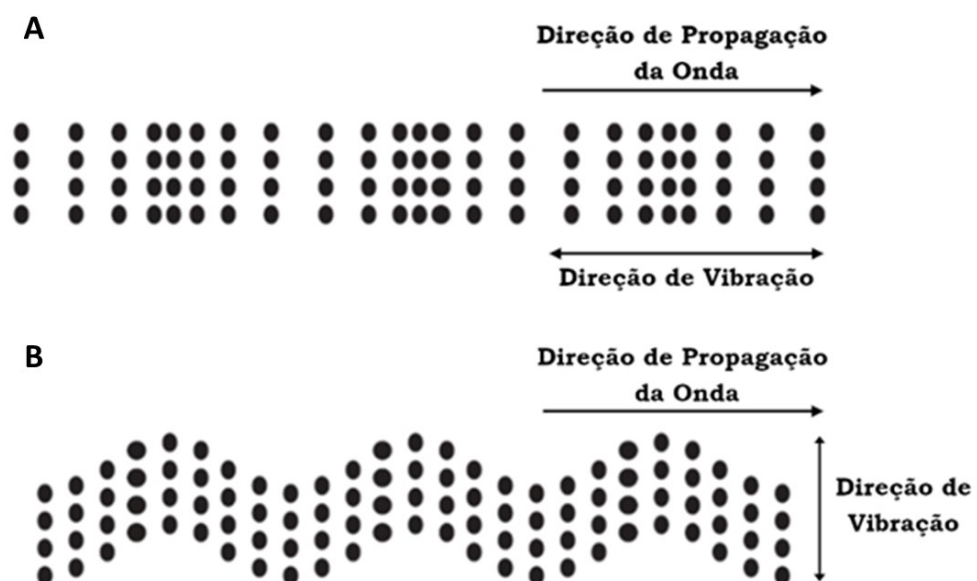


Figura 1: Representação das ondas: A) longitudinal e B) transversal. (Adaptado de¹³)

1.2.2. Medida da potência de um som

A potência de um som é, normalmente, definida por uma unidade de medida que é o decibel (dB), sendo esta uma unidade relativa que corresponde a 1/10 do Bel, e serve para expressar a razão entre a potência de sons numa escala logarítmica. Neste sentido, diz-se que um som é um determinado valor de decibel em relação a um outro som de referência. A razão entre as potências destes dois sons pode ser dada por¹⁵

$$P_{dB} = 10 \log \frac{P_0}{P_1}, \quad \text{Equação 1}$$

onde P_0 é a potência de referência e P_1 é o valor medido.

A Tabela 1 apresenta os valores da razão de potência para alguns valores de decibel.

Tabela 1: Cálculo da razão de potência para alguns valores de decibel utilizando a Equação 1.

dB	Razão de Potência	dB	Razão de Potência
10	10	-6	0,251
6	3,981	-10	0,1
3	1,995	-20	0,01
0	1	-30	0,001
-3	0,501		

Para o estudo da distribuição de frequências obtida através do tratamento por FFT (do inglês *Fast Fourier Transform*) de uma onda fotoacústica, é habitual reportar a largura de banda a -6 ou -10 dB da frequência central. Ou seja, é reportada uma gama de valores de frequências que o transdutor é capaz de detetar com uma potência de até 1/4 ou 1/10, respetivamente, em relação à frequência central.

1.3. CONVERSÃO DE LUZ EM ONDAS DE PRESSÃO

Ao longo das últimas duas décadas, muitos investigadores têm focado a sua atenção no desenvolvimento de novos materiais capazes de gerar ondas de pressão intensas e de frequências elevadas, através da absorção de luz.

A irradiação de um material adequado por um pulso de laser de curta duração pode gerar dois tipos de ondas de stress: ondas de choque e ondas fotoacústicas. A geração de ondas de choque acontece quando é usado um laser de alta intensidade, como em colapso ótico (*optical breakdown*) ou em regime de ablação, enquanto as ondas fotoacústicas são geradas em regime termoelástico, no qual é usado um laser de intensidade moderada.⁹

Em colapso ótico são atingidas potências extremamente elevadas no local irradiado, produzindo uma forte ionização do material, seguida de uma explosão.⁹ Essa explosão, origina ondas de choque de elevadas amplitudes. De modo semelhante, em regime de ablação há decomposição do material em fragmentos mais pequenos, sendo em seguida projetados a uma velocidade supersónica. A força exercida pelo momento de recuo produz ondas de choque, caracterizadas por pressões de amplitudes elevadas (>50 MPa).^{16,17}

Em regime termoelástico, utiliza-se uma densidade ótica moderada, no qual se tira partido do efeito fotoacústico, gerando ondas fotoacústicas, que se propagam no material à velocidade do som, com um aumento moderado da pressão do sistema.⁶ Sendo uma técnica não destrutiva, a energia do laser está limitada pela energia a partir do qual o material sofre destruição. As ondas fotoacústicas são ondas longitudinais, caracterizadas por amplitudes altas, embora de menores valores que aquelas geradas em regime de ablação, e por uma ampla largura de banda, isto é, uma vasta gama de frequências, na ordem das dezenas, e mesmo centenas, de MHz.¹⁸

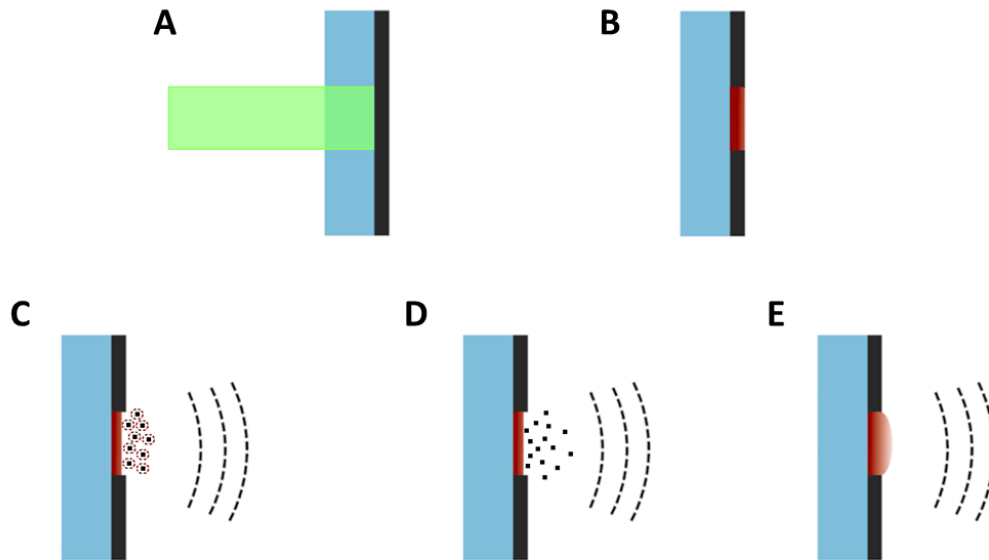


Figura 2: A) Irradiação de um material adequado por um pulso de laser de curta duração e B) aquecimento transiente da região iluminada. Geração de ondas de stress através de: C) colapso ótico; D) regime de ablação; E) regime termoelástico.

1.3.1. O Efeito Fotoacústico

As primeiras evidências do efeito fotoacústico remontam ao final do século XIX com a invenção do fonofone por Alexander G. Bell.¹⁹ A. Bell idealizou um sistema composto por uma mangueira, no qual um som era reproduzido através de uma das extremidades, enquanto na outra extremidade estaria um espelho acoplado. Nesta experiência, a luz solar reflete no espelho, que vibra, e a luz modelada pela vibração incide numa célula de selênio, colocada a alguma distância do espelho refletor. Dessa célula seria possível ouvir o som reproduzido, mesmo que à distância.^{20,21}

Graças aos avanços tecnológicos e à evolução da tecnologia LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), na década de 1960, foi possível estudar o efeito fotoacústico mais aprofundadamente em sólidos e fluidos, usando pulsos de laser de curta duração para gerar ultrassons, inicialmente em 1963 por White,²² e mais tarde por Carome,²³ em 1964. Começou-se por recorrer a filmes de metal finos, como por exemplo, composto por Al, Cr ou Ti,²⁴⁻²⁶ para gerar ondas fotoacústicas. Contudo, estes materiais metálicos não absorvem a totalidade da luz incidente, sendo que parte dela é refletida, e apresentam um coeficiente de expansão térmica baixo, ou seja, a expansão após o aquecimento é muito pouco pronunciada.

De facto, a eficiência de conversão de luz em som, em regime termoelástico, é geralmente muito baixa, cerca de 0,001%,⁹ o que consiste num problema inerente a estes materiais. Como tal, é notório o interesse por parte dos investigadores em tentar desenvolver novas metodologias de maneira a conseguir aumentar a eficiência de conversão destes materiais. A aposta tem passado pelo desenvolvimento de filmes finos compostos por um cromóforo embebido num material transparente capaz de expandir eficientemente em resposta a um aumento da temperatura.

A pressão de pico (p_{max}) gerada pela expansão termoelástica é proporcional à energia absorvida (ΔH_{th}) e inversamente proporcional à espessura do material (h)²⁷

$$p_{max} \propto \frac{\Gamma}{h} \Delta H_{th}, \quad \text{Equação 2}$$

o que significa que, para gerar ondas fotoacústicas intensas, os filmes têm que ser finos e absorver uma quantidade grande da luz incidente. Para além disso, a Equação 2 mostra que também há uma dependência com o coeficiente de Grüneisen ($\Gamma = c_a^2 \alpha / C_p$), que reflete como uma variação de temperatura influencia o volume de um material. Ou seja, materiais com coeficientes de Grüneisen altos, como no caso dos elastómeros com coeficientes de expansão térmica altos,¹¹ geram ondas de pressão mais intensas. Materiais absorventes com processos não radiativos ultrarrápidos garantem que toda a energia do laser é convertida em calor dentro da duração do pulso de laser. A eficiência aumenta com a fluência de energia do pulso de laser até ao limiar do material, sendo necessário materiais capazes de suportar uma quantidade considerável de energia.¹ Por último, o confinamento do material entre janelas rígidas e transparentes pode aumentar a amplitude das ondas fotoacústicas por um fator de 100.²⁸

Assim, estes materiais devem ser constituídos por duas componentes importantes: (i) uma camada que absorve luz e (ii) uma camada que expande em consequência de um aumento da temperatura do sistema.

- (i) Geralmente, os materiais que absorvem a luz incidente são à base de nanopartículas de carbono, e têm sido bastante utilizados devido à sua capacidade de absorver linearmente a luz incidente numa vasta gama de comprimentos de onda e à sua escala nanométrica, que permite a rápida e eficiente deposição do calor gerado no material de expansão térmica. São alguns exemplos o *Carbon Black* (CB),¹¹ os nanotubos de carbono (CNTs – *Carbon Nanotubes*),^{7,29} as nanofibras de carbono (CNFs – *Carbon nanofibers*),³⁰ o óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced Graphene*

Oxide),³¹ ou as nanopartículas de fuligem de vela (CSNP – *Candle Soot Nanoparticles*).³² São utilizados também outros tipos de materiais absorvedores, como por exemplo, filmes metálicos, nanoestruturas ou nanopartículas de ouro,^{33,34}

- (ii) de modo a aumentar a expansão térmica são utilizados materiais transparentes com um elevado coeficiente de expansão térmica. Em geral, recorre-se a polímeros, como o poliestireno, PS, ou o polidimetilsiloxano, PDMS.

1.3.2. Mecanismos de Geração

A geração das ondas fotoacústicas acontece imediatamente após a absorção de um pulso laser de curta duração (<10 ns).³⁵ A estes materiais dá-se o nome “materiais piezofotónicos” e devem compreender um determinado conjunto de características, como ter um coeficiente de absorção linear alto (μ_a), apresentar transições não radiativas ultrarrápidas e expansões térmicas altas.³⁶ Assim, os materiais piezofotónicos são essencialmente compostos por um cromóforo caracterizado por um coeficiente de absorvidade molar elevado no comprimento de onda do laser, e por um material de expansão térmica com um alto coeficiente de expansão térmica, β . Imediatamente a seguir à absorção do pulso de laser, com uma fluência de energia, tipicamente, abaixo dos 50 mJ cm^{-2} ,¹ as moléculas do cromóforo sofrem uma transição para um estado eletrónico excitado.

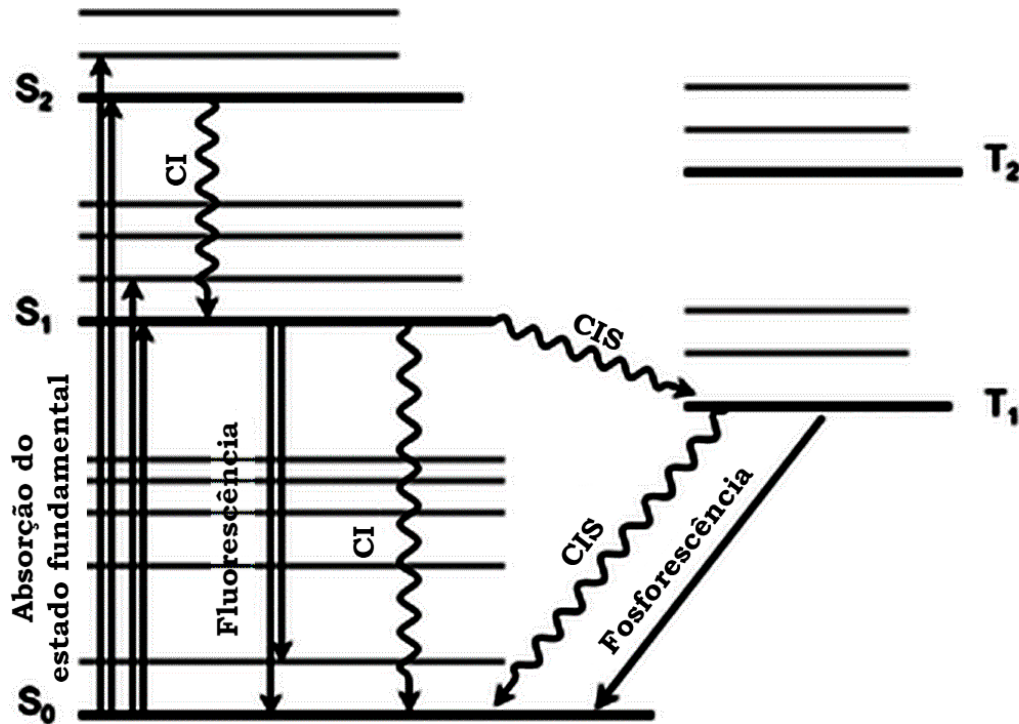


Figura 3: Representação do diagrama de Jablonski. (Adaptado de ³⁷)

Segundo o diagrama de Jablonski (Figura 3), há um conjunto de fenômenos que podem acontecer no retorno ao estado fundamental: processos radiativos, como fluorescência ou fosforescência, ou processos não radiativos, tais como relaxação vibracional, supressão ou reações químicas. Em materiais piezofotônicos eficientes as moléculas do material regressam ao estado fundamental por processos de decaimento não radiativo ultrarrápidos e o excesso de energia é convertido em calor.⁹ Este processo de relaxação envolve a deposição rápida do calor para o material de expansão térmica, tipicamente infiltrado na estrutura do cromóforo, originando uma expansão térmica transiente da região aquecida e consequente produção de ondas longitudinais, que se propagam no material à velocidade do som com um aumento moderado da pressão do sistema. As ondas fotoacústicas geradas são caracterizadas por amplitudes de pressão altas (>1 MPa) e por altas frequências numa ampla largura de banda (>100 MHz).¹⁰

1.3.2.1. Condições de Confinamento Térmico e Ótico

Durante o mecanismo de geração das ondas fotoacústicas é importante estarem reunidas duas condições: o confinamento térmico e o confinamento ótico. Ou seja, o calor e a tensão devem estar confinados dentro da região que é iluminada.³⁸ O confinamento térmico requer que a deposição total do calor aconteça antes que seja possível a transferência de uma quantidade apreciável de energia para as vizinhanças da região irradiada, de modo a maximizar a temperatura

nesse local.^{39,40} Isto é, $\tau_L < \tau_{th}$, onde τ_{th} é o tempo de difusão térmica e τ_L é a duração do pulso do laser (FWHM – *Full Width at Half Maximum*). Por sua vez, o confinamento de stress (ou ótico) requer que o aquecimento ótico da região irradiada aconteça antes do início da expansão térmica, isto é, $\tau_L < \tau_s$, onde τ_s é o tempo da expansão térmica.

Os parâmetros τ_{th} e τ_s podem ser definidos, respetivamente, pelas equações^{10,38}

$$\tau_{th} = \frac{1}{\mu_a^2 \times \alpha_{th}} \quad \text{Equação 3}$$

e

$$\tau_s = \frac{1}{\mu_a \times c_s} \quad \text{Equação 4}$$

onde μ_a (cm⁻¹) é o coeficiente de absorção linear, c_s , é a velocidade do som no material (m s⁻¹) e α_{th} é difusividade térmica (m² s⁻¹).

Quando ambas as condições estão reunidas, ou seja, se a duração do pulso de laser for mais curta do que τ_{th} e τ_s , designa-se por regime de pulso curto,¹⁰ e pode afirmar-se que, para um pulso de curta duração, a variação de volume é praticamente nula durante o aquecimento, isto é, $dV/V \approx 0$.

Deste modo, a relação entre a pressão e a temperatura, a volume constante, é determinada pela expressão²⁷

$$p_0 = \frac{\beta \Delta T}{\kappa}, \quad \text{Equação 5}$$

onde $\kappa = C_P / \rho c_s^2 C_V$ representa a compressibilidade isotérmica (Pa⁻¹), ρ a densidade (g dm⁻³), C_P e C_V são as capacidades caloríficas a pressão e volume constantes (J K⁻¹), respetivamente, p_0 é a pressão (Pa), β é o coeficiente térmico da expansão de volume (K⁻¹) e $\Delta T = \eta_{th} A_e / \rho C_V$ é a variação de temperatura, A_e a deposição de energia ótica específica (J m⁻³), e η_{th} a fração de luz absorvida que é convertida em calor. Note-se que, para gases compressíveis existe uma diferença entre a C_P e a C_V , mas, no caso de materiais sólidos, ambas são praticamente idênticas.⁴¹

Substituindo na Equação 5, e assumindo que toda a luz absorvida é convertida em calor, isto é, $\eta_{th} \approx 1$, tem-se

$$p_0 = \frac{\beta}{\kappa\rho C_V} A_e. \quad \text{Equação 6}$$

A Equação 6 pode ainda ser simplificada definindo um outro parâmetro, o coeficiente de Grüneisen adimensional, $\Gamma = \beta/\kappa\rho C_V$, que reflete o comportamento da expansão do material quando este é afetado por um aumento da temperatura.⁹ Então, a equação da pressão pode ser representada como

$$p_0 = \Gamma A_e. \quad \text{Equação 7}$$

Por último, para um processo de absorção monofotônica, onde $A_e = \mu_a F$, a equação pode ser dada por

$$p_0 = \Gamma \times \frac{F}{L} = \Gamma \times \mu_a \times F, \quad \text{Equação 8}$$

onde μ_a é o coeficiente de absorção linear (cm^{-1}), F é a fluência de energia do laser (J cm^{-2}) e A é a absorção. O comprimento característico, L , da região que absorve é definido pela profundidade de penetração ótica, $L = 1/\mu_a$, ou pela espessura dessa região, aquela que for menor.^{3,10}

A Equação 8 indica que a amplitude das ondas geradas é proporcional às propriedades intrínsecas dos materiais e às condições de irradiação. Nomeadamente, é fundamental que o material seja caracterizado por uma grande expansão térmica e baixa capacidade calorífica. Pode afirmar-se que, em regime de pulso curto, a dependência da μ_a na pressão indica que, para a mesma quantidade de luz absorvida, p_0 aumenta com a diminuição da espessura dos filmes.^{10,27} Para além disso, a p_0 depende diretamente do coeficiente de Grüneisen e da densidade de volume de energia térmica F/L (J m^{-3} ou Pa).⁶

1.3.2.2. Equação da Onda Fotoacústica

A propagação e geração da onda fotoacústica pode ser estudada através da expressão

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{\kappa c_s^2} \frac{\partial^2 T(\vec{r}, t)}{\partial t^2}, \quad \text{Equação 9}$$

onde $p(\vec{r}, t)$ é a pressão na posição \vec{r} e instante t .⁴² O primeiro membro (à esquerda), corresponde à propagação da onda, enquanto o segundo membro (à direita) corresponde à fonte acústica. Quando é aplicado um pulso de laser curto, se existir confinamento térmico, a equação da difusão de calor é dada por^{38,41}

$$\rho C_V \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = H(\vec{r}, t), \quad \text{Equação 10}$$

onde $H(\vec{r}, t)$ é a função de aquecimento, que representa a energia térmica convertida por unidade de volume e por unidade de tempo.

Então, substituindo a Equação 10 na Equação 9, a equação da onda fotoacústica pode ser dada pela expressão

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{c_p} \frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad \text{Equação 11}$$

Da Equação 11, é possível observar que o termo relativo à fonte depende da primeira derivada da função de aquecimento, o que significa que apenas um aquecimento dependente do tempo pode originar uma onda de pressão.

1.3.2.3. Regime de Pulso Curto e Pulso Longo

Como referido anteriormente, para gerar ondas fotoacústicas de forma eficiente é importante que estejam reunidas as condições de confinamento térmico e de stress, o que pode resultar em restrições na espessura dos filmes piezofotónicos.³ Na verdade, há uma relação recíproca entre ter uma camada absorvente muito fina, ou seja, grande μ_a , capaz de gerar grandes larguras de banda, e respeitar as condições do regime de pulso curto, que maximizam a p_0 . Ambas as condições dependem do comprimento característico da região que absorve, L , definido como a profundidade de penetração ótica ou da espessura da região absorvente, aquela que for mais pequena.

O pulso fotoacústico, $p(t)$, pode ser calculado pela convolução da função de aquecimento temporal, $f(t)$, caracterizada pela duração do pulso do laser, τ_L , e a função de absorção de luz espacial, $g(z)$, caracterizada pelo coeficiente de absorção linear, μ_a , com uma expressão do tipo^{6,38}

$$p(t) \sim f(t) * g(z) = \int f(c\tau - z)g(z)dz. \quad \text{Equação 12}$$

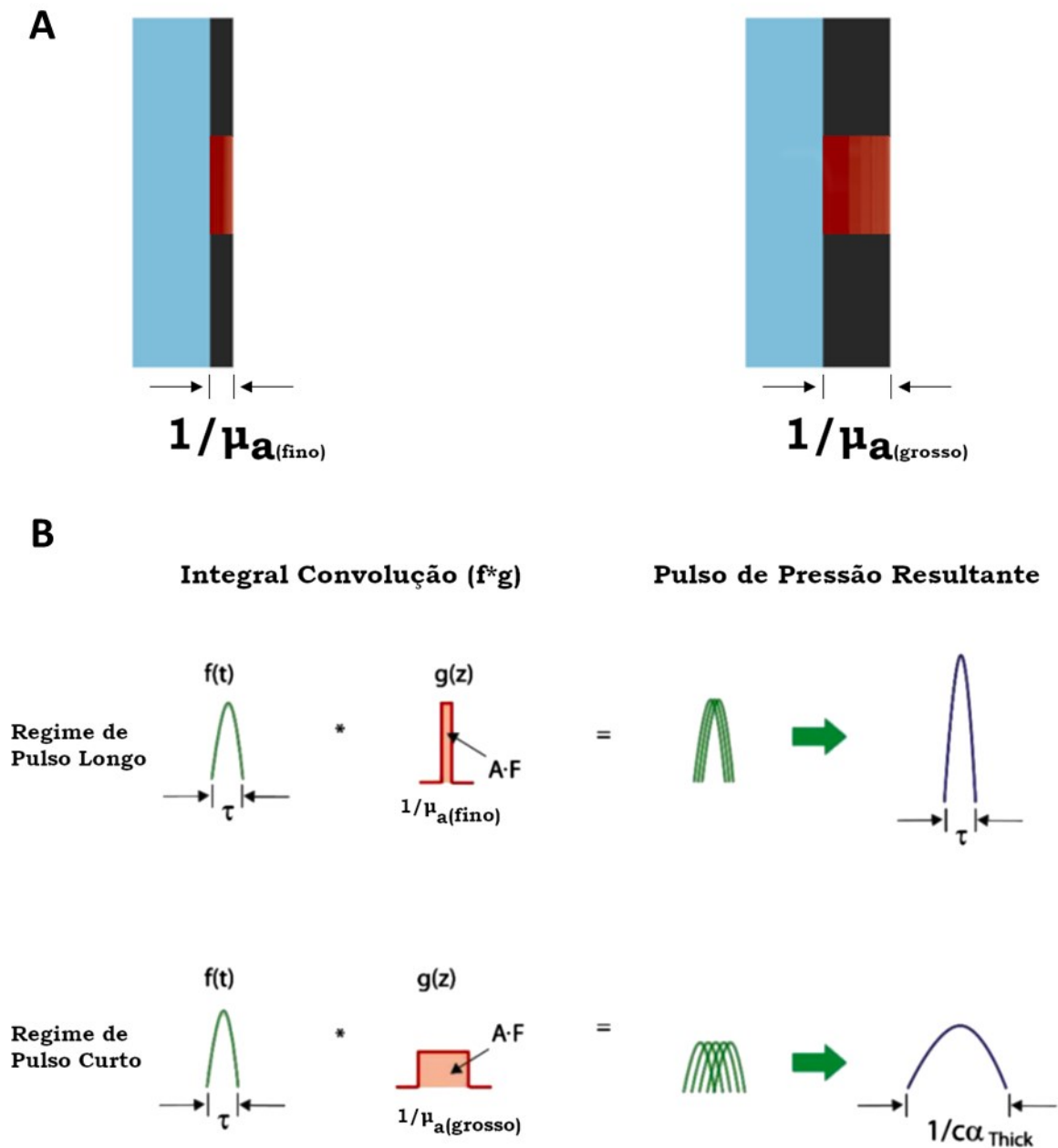


Figura 4: Regimes de pulso curto e longo; A) Geração de ondas fotoacústicas em filmes finos ou de maior espessura; B) Pulsos fotoacústicos através do integral convolução para os regimes de pulso curto e longo. (Adaptado de¹⁸)

A variável $\tau = t - z/c$ representa o tempo de retardação, onde z é a direção de propagação. Assumindo que não há condução de calor, o aquecimento da região iluminada apenas depende da função de absorção de luz. A escala de comprimento para $f(t)$ é definida pela profundidade de penetração acústica, $c\tau_L$, durante a excitação ótica, enquanto para $g(z)$ é definida pela profundidade de penetração ótica, $1/\mu_a$. Esta última será diferente dependendo da espessura do filme, e, portanto, para um filme de maior espessura, a profundidade de penetração ótica é muito maior do que para um filme mais fino. Num caso extremo, no qual uma escala de comprimento é muito maior que a outra, através do integral convolução, o comprimento característico é dado apenas por aquela que é maior.

A função $g(z)$ pode ser representada como uma função retangular, como ilustrado na Figura 4B, e dependerá da espessura do filme, uma vez que a profundidade de penetração ótica também será diferente. A integral convolução estabelece que a função de aquecimento é dividida virtualmente em pequenas porções, cada uma a emitir uma onda sonora com o mesmo perfil temporal que $f(t)$, sendo que a sobreposição dessas ondas resulta na onda fotoacústica final. Para filmes mais finos, são emitidas algumas ondas de grande amplitude, enquanto no caso de filmes de maior espessura são emitidas muitas ondas de menor amplitude. Para filmes mais finos, as ondas fotoacústicas geradas têm maiores amplitudes e uma largura de pulso mais estreita, aproximadamente igual à largura do pulso de laser, enquanto os filmes de maior espessura geram ondas de baixas amplitudes e largura de pulso maior.

Em suma, a largura da onda fotoacústica é dada por $\tau_L + 1/c\mu_a$, onde $1/c\mu_a$ é o tempo que a perturbação demora a atravessar o comprimento de absorção ótica.⁴³ Assim, a escala de comprimento é dada por $L = c\tau_L + 1/\mu_a$, e a equação da pressão pode ser expressa como

$$p_0 = \Gamma \frac{F}{c\tau_L + 1/\mu_a}. \quad \text{Equação 13}$$

Em regime de pulso curto, assume-se $1/\mu_a \gg c\tau_L$, sendo predominante em filmes de maior espessura no qual o μ_a é inferior quando comparado com filmes mais finos. A Equação 13 é, então, dada por

$$p_0 = \Gamma \times F \times \mu_a. \quad \text{Equação 14}$$

Quando se trata de um filme fino, no qual o μ_a é habitualmente mais alto, podem levar a que $\tau_s < \tau_L$, e a profundidade de penetração ótica torna-se muito menor do que a duração do pulso, isto é, $c\tau_L \gg 1/\mu_a$. Este cenário é definido como regime de pulso longo que, por sua vez, a amplitude de pressão fotoacústica é dada por

$$p_0 = \Gamma \frac{F}{c \times \tau_L}. \quad \text{Equação 15}$$

Esta expressão permite dizer que pulsos de laser mais curtos originam pressões mais altas. Em regime de pulso longo o perfil temporal do pulso fotoacústico está limitado pela largura do pulso de laser. De notar que a utilização de pulsos de laser muito curtos pode reverter o sistema de volta para o regime de pulso curto, uma vez que torna a condição $\tau_L < \tau_s$ verdadeira.¹⁰

1.3.2.4. Eficiência de Conversão Fotoacústica

Como foi referido, filmes eficientes devem ser tão finos quanto possível e, ao mesmo tempo, absorver uma grande quantidade de luz. Assim, a eficiência de conversão fotoacústica pode ser dada por

$$\eta = \frac{E_a}{E_L} = \frac{E_a}{FA}, \quad \text{Equação 16}$$

onde E_a é a energia da onda acústica definida pela expressão $\int_{-\infty}^{\infty} (p^2(t)/\rho c) dt$ e $E_L = FA$ é a energia do laser, no qual F é a fluência de energia e A a área.

Em regime de pulso longo, o perfil temporal do pulso fotoacústico é limitado pelo pulso do laser Gaussiano, isto é, $\tau_a = \tau_L$, e a $p(t)$ pode ser descrita por^{4,6}

$$p(t) = P e^{-\ln 2 \frac{t^2}{\tau^2}}, \quad \text{Equação 17}$$

onde P é a amplitude de pressão acústica. Assim, a energia acústica por unidade de área fica

$$\frac{E_a}{A} = \frac{1}{\rho c} \int_{-\infty}^{\infty} p^2(t) dt = 0,75 \frac{P_0^2 \tau}{\rho c}, \quad \text{Equação 18}$$

e a Equação 16 simplifica para

$$\eta = 0,75 \frac{P_0^2 \tau}{\rho c F} \approx \frac{P_0^2 \tau}{\rho c F}. \quad \text{Equação 19}$$

A amplitude de pressão máxima gerada é dada por¹

$$p = \frac{I_L \Gamma}{c}, \quad \text{Equação 20}$$

onde I_L é a densidade de potência ótica. Considerando que $p \ll (\rho c)^2$ é a densidade de potência acústica, I_a , é dada por

$$I_a = \frac{p^2}{\rho c}. \quad \text{Equação 21}$$

Então, a expressão para a eficiência de conversão fotoacústica pode ser dada por

$$\eta = \frac{I_a}{I_L}. \quad \text{Equação 22}$$

A Tabela 2 resume alguns dos resultados obtidos ao longo das últimas duas décadas, no qual são reportados vários materiais piezofotônicos e os respectivos valores relativamente às pressões absolutas, frequências e eficiência de conversão de energia.

Tabela 2: Comparação de performance de vários filmes piezofotônicos reportados na literatura.

Materiais	Comprimento de onda (nm)	Fluência (mJ cm ⁻²)	Duração do Pulso (ns)	Distância ao hidrofone (mm)	Pressão (MPa)	Freq. Central (MHz)	BW -10 dB (MHz)	η (Eficiência)
2D gold-PDMS ^{33,44}	675	20,37	5	10	0,00020	70	80	* 7,07 × 10 ⁻¹³
AuNPs-PDMS ^{34,45}	527	125,73	150	1,8	0,0037	1.8	2.5	1,00 × 10 ⁻⁷
CB-PDMS ¹¹	N/A	N/A	10	N/A	24 dB > filme de Cr	30	55	N/A
CNT/Au/PDMS ⁴⁶	N/A	42,40	6	5,5	22,0	15	45	1,40 × 10 ⁻³
CNT/-PDMS ⁴⁷	1064	36,30	2	2	4,50	18	20	* 8,03 × 10 ⁻⁵
MWCNT/gel/PDMS ⁴⁸	1064	33,10	2	3	21,5	20	35	* 2,01 × 10 ⁻³
Electrospun MWCNT/PDMS ⁴⁹	1064	35,00	2	1,5	1,59	31	32.5	* 1,04 × 10 ⁻⁵
CNT yarn/Au/PDMS ⁵⁰	532	45,00	6	5	33,6	11.8	30	2,74 × 10 ⁻²
CNF-PDMS ⁵¹	532	3,71	4	3,65	12,2	5	12	1,56 × 10 ⁻²
Graphite powder-Epoxy Resin ⁵²	1064	2,47	6	2	0,02	N/A	N/A	1,00 × 10 ⁻⁶
CSNP-PDMS ³²	532	3,57	6	4,2	4,8	12	40	4,41 × 10 ⁻³
rGO-PDMS ^{53,54}	532	35,66	5	3	4,8	-	55	3,39 × 10 ⁻⁵
MnTPP-PS ¹	532	40	8	N/A	1,2	N/A	N/A	1,00 × 10 ⁻⁵
PDMS-A MWCNT ¹⁰	532	50	8 (30ps)	2,6	0,34 (1,69)	50 (125)	100 (130)	*1,33 × 10 ⁻⁶
	1064	50	8 (30ps)	2,6	0,94 (1,04)	50 (140)	100 (140)	*1,02 × 10 ⁻⁵
CNT30-PDMS ³⁵	532	50	8	2	7,0	15	30	*5,64 × 10 ⁻⁴

*As eficiências foram calculadas através da Equação 19. Os parâmetros usados para calcular as eficiências encontram-se no Anexo I.

De notar que estes valores foram obtidos em condições experimentais diferentes, pelo que devem ser tidas em conta algumas cautelas na interpretação e comparação destes resultados.¹⁸ Relativamente às pressões absolutas é necessário que, para uma comparação justa, a duração do

pulso do laser seja a mesma. Quando tal não acontece deve multiplicar-se a amplitude de pressão pela duração do pulso. Para além disso, é preciso considerar a distância desde o local onde a onda é gerada até ao hidrofone em que foi medida, uma vez que os valores podem ser distorcidos por efeitos não lineares se a distância entre os dois for consideravelmente grande. Um outro aspeto que deve ser tido em conta é o facto de, pela Equação 19, a eficiência de conversão ser proporcional à fluência do laser. Ou seja, quando se compara a eficiência de diferentes materiais no qual foram usadas fluências diferentes, deve dividir-se a eficiência pela fluência (η/F).

Como é possível observar na Tabela 2, existe um leque imenso de materiais que têm sido usados para produzir materiais capazes de converter luz em pressão. Inicialmente, houve uma necessidade de ultrapassar as dificuldades relacionadas com materiais à base de metais, como Cr, Al ou Ti, e melhorar a eficiência de conversão, adicionando polímeros a materiais que absorvem uma grande quantidade de luz. Ao longo dos anos, houve, de facto, uma aposta em materiais fundamentalmente à base de carbono, recorrendo muitas vezes a PDMS como material de expansão térmica, o que permitiu aumentar a eficiência de conversão destes materiais. Dentro destes, destacam-se os nanotubos de carbono e nanopartículas de fuligem de vela, com pressões absolutas relativamente elevadas e com rendimentos bastante promissores.

Para além destes materiais à base de carbono, o grupo de investigação de Química Medicinal do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra explorou também a aplicação de corantes embebidos em polímeros, neste caso uma referência fotoacústica, MnTPP, em poliestireno, com um pico de pressão suficientemente alto para perturbar a barreira protetora da pele, permitindo assim a permeação transdérmica de moléculas de grandes dimensões.

Por último, destaca-se um método recente e inovador de produção de filmes finos à base de nanotubos de carbono funcionalizados com grupos siloxano e dissolvidos em THF/PS, capazes de absorver mais 99% da luz incidente, tanto no visível como no infravermelho próximo, que geram ondas fotoacústicas com larguras de banda de 170 MHz a -6 dB e pressões absolutas superiores a 1 MPa, utilizando um laser de picossegundos com uma fluência de energia de 50 mJ cm⁻² sem qualquer dano significativo após vários pulsos.

1.4. MATERIAIS PIEZOFOTÓNICOS

1.4.1. Referências fotoacústicas

Para o desenvolvimento de materiais piezofotônicos, recorre-se frequentemente a referências fotoacústicas, utilizadas em técnicas de calorimetria fotoacústica (PAC – do inglês *Photoacoustic Calorimetry*), uma vez que compreendem os mesmos requisitos de absorção e conversão rápida de luz em calor.^{9,40}

Uma referência fotoacústica é uma molécula que absorve uma grande porção da luz laser incidente e recorre a processos de decaimento não radiativos ultrarrápidos para converter toda a energia ótica em calor, dentro da duração do pulso de laser. Os corantes utilizados em materiais piezofotônicos devem ter uma absorção grande no comprimento de onda do pulso de laser, numa camada muito fina de material e converter essa energia absorvida em calor dentro da duração do pulso (≤ 8 ns). As referências PAC usadas neste trabalho foram as moléculas MnTPPS e MnTPP (filme de referência já conhecido). A MnTPP é uma boa referência fotoacústica em solução,⁵⁵ contudo esta não adsorve ao TiO₂. A presença dos grupos sulfonato, SO³⁻, na molécula de MnTPPS garantem a adsorção à superfície do TiO₂, tornando-a, assim, uma ótima referência acústica em filmes deste tipo.⁵⁶

A MnTPPS é solúvel em água, apresenta uma semelhança estrutural com macrociclos tetrapirrólicos e o átomo de manganésio faz com que o processo de decaimento do estado excitado para o estado fundamental seja não radiativo.⁵⁷

1.4.2. Metaloporfirinas – Complexo de Manganésio (III)

1.4.2.1. Espectro de absorção

As porfirinas são macrociclos tetrapirrólicos nas quais quatro anéis de pirrol se encontram ligados entre si por pontes de metino.⁵⁸ Estas moléculas apresentam espectros de absorção bem definidos na região do visível, com uma banda intensa a cerca de 410 nm, a que se dá o nome de banda de Soret, ou a designação B, e quatro bandas de menor intensidade entre os 450 e 700 nm, denominadas bandas Q.⁵⁹ Estas absorções ocorrem devido a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel da porfirina, no qual as bandas Q são atribuídas a transições vibrónicas.^{60,61} As duas HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), a_{1u} e a_{2u} , encontram-se próximas no diagrama de energia e, do mesmo modo, as

duas LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e_{gx} e e_{gy} , estão ainda mais próximas, o que se reflete numa banda de Soret bem definida.

A introdução de um metal de transição na estrutura da porfirina induz algumas alterações no perfil de absorção, nomeadamente a redução para apenas duas bandas Q. A este tipo de moléculas dá-se o nome de metaloporfirinas. As alterações no espetro de absorção em relação à porfirina de base livre devem-se fundamentalmente à desprotonação das ligações NH no centro da porfirina, o que faz com que a simetria da molécula seja alterada de D_{2h} para D_{4h} .^{59,62} A utilização do metal de transição manganésio (III) forma um complexo de spin alto d^4 com as porfirinas, e as orbitais d de baixa energia, semipreenchidas, d_{xy} (simetria b_{2g}), d_{xz} e d_{yz} (simetria e_g), e d_{z^2} (simetria a_{1g}), têm energias entre os níveis de energia das orbitais π e π^* da porfirina, como ilustrado na Figura 6. A orbital antiligante $d_{x^2-y^2}$ (simetria b_{1g}) tem energia superior às orbitais $e_{gx}^*(\pi^*)$ e $e_{gy}^*(\pi^*)$ e não está preenchida. As orbitais $e_g(d\pi)$ do metal e as orbitais $e_g(\pi^*)$ misturam-se, como demonstrado no diagrama de energias, o que permite a observação de bandas de transferência de carga da porfirina para o metal.^{58,62}

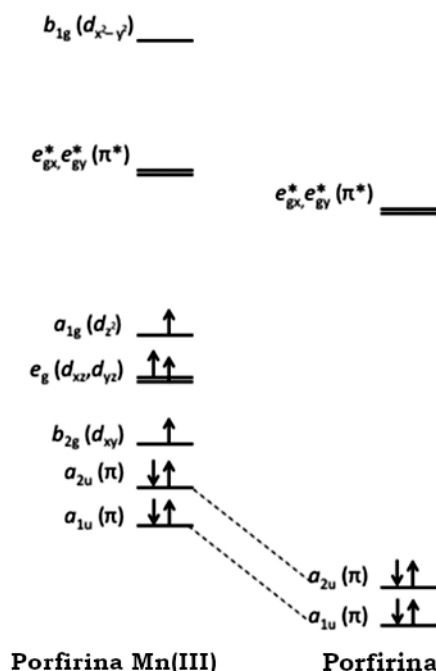


Figura 5: Representação dos níveis de energia das orbitais moleculares, em moléculas de simetria D_{4h} , para a tetrafenilporfirina e a sua estrutura com complexo de manganésio (III). (Adaptado de ⁶²)

As orbitais d semipreenchidas do metal interagem com os estados singlete e tripleto da porfirina e formam estados singmultipletos e tripmultipletos. O estado fundamental é um quinteto, (5S_0), e a excitação da porfirina origina um estado excitado quinteto (5S_1), mas o cruzamento

intersistemas favorecido pelos efeitos do átomo pesado e paramagnético pode formar vários estados tripmultipletos (3T_1 , 5T_1 e 7T_1).

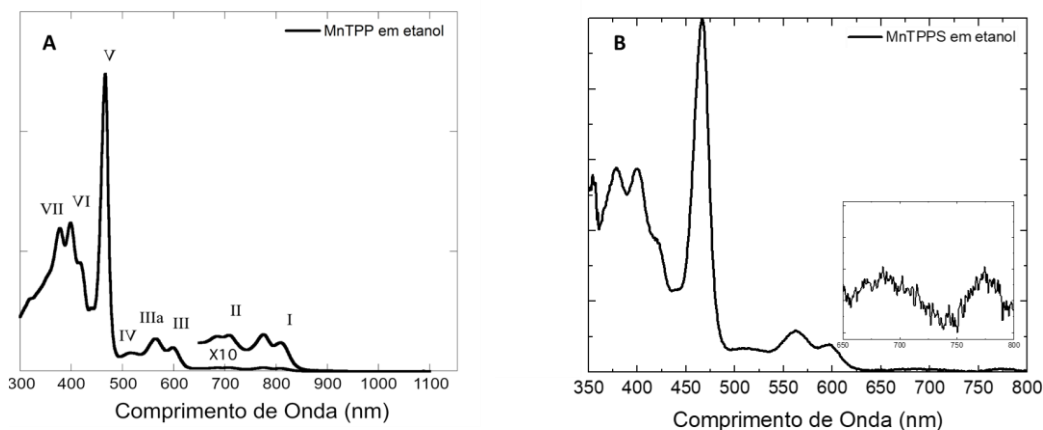


Figura 6: Espectros de absorção, em etanol, das moléculas A) MnTPP (adaptado de ⁶²) e B) MnTPPS.

As bandas I e II de mais baixa energia, a cerca de 780 e 680 nm, respetivamente, são associadas a estados tripmultipletos.⁶³ A banda V é atribuída à transição B(0,0) e a banda VII a transições de transferência de carga. As bandas III e IIIa atribuem-se às transições Q(0,0) e Q(0,1), respetivamente. A transição $(a_{1u}, a_{2u}) \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$ corresponde à banda IV.⁶²

1.4.2.2. Desativação do estado excitado

Em porfirinas de base livre a distância entre os níveis de energia das orbitais π e π^* é bastante grande, pelo que o tempo de vida longo no estado excitado favorece o fenómeno de fluorescência. Contudo, como foi referido anteriormente, quando o Mn^{III} está presente as suas orbitais encontram-se entre os níveis de energia das orbitais da porfirina. Após a excitação da $Mn^{III}TPP$ há uma transição do estado fundamental 5S_0 para o primeiro estado excitado 5S_1 , que tem um tempo de vida inferior a 0.5 ps.^{64,65} Este tempo de vida curto no estado excitado 5S_1 deve-se a estados de transferência de carga do ligando para o metal ou do metal para o ligando, que são estabelecidos dada a proximidade energética entre as orbitais, e o processo de decaimento do estado excitado é não radiativo. Para além disso, a desativação do estado excitado envolve também o cruzamento intersistemas (ISC – do inglês *Intersystem Crossing*) para o estado tripquinteto $^5T_1(\pi, \pi^*)$, que tem um tempo de vida de 5 a 30 ps. O ISC é motivado pelos efeitos do átomo pesado e paramagnético.⁶² Parte do estado $^5T_1(\pi, \pi^*)$ retorna ao estado fundamental por estados de transferência de carga (π, d) ou (d, π^*) ou por estados ligando (d, d) . Uma outra parte evolui para o estado $^7T_1(\pi, \pi^*)$.

Em suma, existe um leque de possibilidades de estados de transferência de carga de baixa energia nas porfirinas com manganésio (III) que favorecem o decaimento rápido não radiativo. O estado de CT encontra-se energeticamente abaixo do 5S_1 nas porfirinas de Mn^{III} , fornecendo caminhos alternativos para desativação do estado excitado, o que resulta em tempos de vida muito curtos e um decaimento não radiativo ultrarrápido.

1.5. APLICAÇÃO DOS ULTRASSONS

A utilização de ultrassons abrange várias áreas da química e da física, nomeadamente no que toca ao estudo e caracterização de materiais e nanotecnologia,⁶⁶ assim como na área da biofísica.¹³ A forma como os tecidos biológicos afetam a onda acústica serve como base de funcionamento para as técnicas de diagnóstico de imagem^{67,68} e/ou terapia de ultrassom.^{1,69,70} As frequências altas (>5 MHz), no qual se enquadram as ondas ultrassónicas, não prejudicam ou danificam permanentemente os tecidos biológicos,⁷¹ e são aplicadas em técnicas convencionais de imagiologia, uma vez que é requerida uma alta resolução espacial. A sua utilização em técnicas de diagnóstico de imagem, nomeadamente em ultrassonografia, permite obter imagens de contraste dos tecidos biológicos, através do tratamento dos ecos resultantes da passagem de um pulso de ultrassons através dos tecidos biológicos. A diferença de impedância acústica entre as interfaces dos diferentes tecidos resulta em reflexões, que fornecem informações fisiológicas e patológica dos tecidos biológicos.¹³ Convencionalmente, em técnicas de imagiologia, os ultrassons são gerados por materiais piezoelétricos.^{67,68} Contudo, estes apresentam algumas limitações, como o elevado custo associado à produção e à reparação dos seus componentes no caso de se danificarem,⁶⁷ ou a dificuldade em obter simultaneamente altas amplitudes e altas frequências.⁶

Ao longo dos últimos anos, têm surgido metodologias alternativas a estes métodos convencionais, capazes de gerar ondas sonoras de alta frequência, nas quais se encontram as técnicas através de efeito fotoacústico. Uma técnica de imagiologia que tem sido bastante explorada nos últimos anos é a Tomografia Fotoacústica. A Tomografia Fotoacústica (PAT – do inglês *Photoacoustic Tomography*), uma técnica de imagiologia que tira partido do efeito fotoacústico, consiste em produzir imagem pela utilização de um agente de contraste presente no tecido, endógeno ou exógeno, que é irradiado por um pulso de laser. A energia é adsorvida e convertida em calor, o que gera um aumento da temperatura local e causa uma expansão térmica e, consequentemente, leva a um aumento da pressão do sistema. As ondas ultrassónicas geradas propagam-se através dos tecidos e são recolhidas por um detetor localizado fora do tecido, permitindo formar imagens através da resolução da origem das ondas acústicas com base nos seus tempos de chegada.⁷² Esta

técnica combina o contraste da absorção ótica e a alta resolução para gerar imagens de tecidos profundos.³⁸

1.5.1. Aplicação de materiais piezofotônicos

A técnica de PAT envolve a exposição direta do tecido ao pulso de laser, pelo que o fenómeno fotoacústico acontece no meio de propagação da onda. Porém, é possível desenvolver um sistema cuja absorção e geração das ondas de pressão não acontecem no meio de propagação.² Estes dispositivos consistem em filmes finos, compostos por uma componente que absorve luz, na qual é tipicamente embebido um polímero transparente. Estes materiais são capazes de gerar ondas de pressão com um conjunto de características promissoras para a sua aplicação em imagiologia,^{67,68} terapia por ultrassom^{1,46,69,70} e estética.⁷³

1.5.1.1. Imagiologia de alta resolução

Estes transdutores de ultrassons podem ter aplicação em imagiologia, tal como se pode ler no trabalho de Hou e da a sua equipa,⁷⁴ em 2008, no qual foi desenvolvido um sistema que consistia num filme de *Carbon Black* e PDMS, integrado num interferómetro de *Fabry-Perot* que funciona como detetor, para a deteção específica e sensível dos ecos resultantes. O filme de CB-PDMS é irradiado por um laser pulsado, gerando ultrassons de altas frequências e uma ampla largura de banda, permitindo formar imagens 2D e 3D de tecidos moles, por pulso-eco, partindo de uma sonda de ultrassons inteiramente ótica e de alta resolução.⁶⁷

A técnica de imagiologia pode ser feita através da integração de um transdutor de ultrassons na extremidade de uma fibra ótica, como reportado no trabalho de Colchester,⁶⁷ em 2015. Os ultrassons são gerados através da irradiação de um filme de nanotubos de carbono funcionalizado, por um laser pulsado. O sinal é detetado por uma cavidade de *Fabry-Perot* colocada na extremidade de uma segunda fibra ótica, adjacente à primeira. Este sistema é facilmente manipulável, permitindo obter imagens de ultrassom por pulso-eco de alta resolução. As imagens no seu trabalho apresentam uma alta resolução espacial a uma profundidade de 3,5 mm, conforme reportado.

1.5.1.2. Permeabilização de barreiras biológicas

As ondas fotoacústicas geradas por materiais piezofotônicos podem também ser utilizadas para induzir a permeação da pele, nomeadamente, na área da estética,¹ um trabalho desenvolvido no grupo de investigação de Química Medicinal do Departamento de Química da Faculdade de

Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e na empresa LaserLeap®. A aplicação das ondas fotoacústicas na pele permeabilizam a *Stratum Corneum* (SA), que é a camada de pele mais externa, facilitando a administração localizada de moléculas e proteínas de grandes dimensões, como formulações de ácido hialurónico. As ondas de pressão, caracterizadas por frequências elevadas e gradientes de pressão acentuados, perturbam transitoriamente a estrutura da pele. O estudo mostra que a exposição a estas ondas aumenta a perda de água transepidermica (TEWL do inglês *transepidermal water loss*) por um fator de 2,5, sendo que a barreira protetora da pele é recuperada passados breves minutos após a aplicação. Este método surge como alternativa aos métodos convencionais, por exemplo, a utilização de agulhas, de maneira a colmatar os problemas a eles associados, como dor, contaminações e/ou desperdícios.

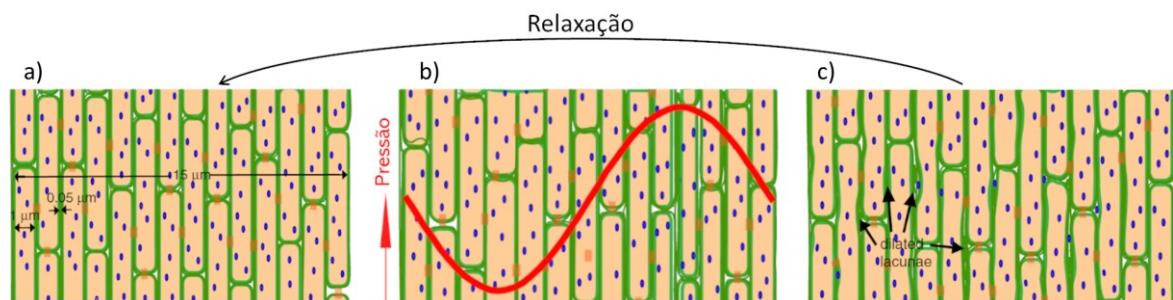


Figura 7: Aplicação das ondas fotoacústicas com frequências acima de 100 MHz para aumentar a permeabilidade da pele: a) SA antes da perturbação, com uma estrutura compacta; b) Onda fotoacústica com uma frente compressiva e uma cauda de rarefação, caracterizada por um gradiente de pressão acentuado que atravessa a SA, produzindo mudanças de pressão muito rápidas; c) Estrutura da SA perturbada, com a expansão das lacunas, no qual a organização da matriz lipídica é alterada, facilitando a difusão de fármacos. Após algum tempo há uma relaxação até à estrutura original. (Adaptado de ¹)

A aplicação das ondas fotoacústicas é também associada à permeação de membranas celulares, do qual se destaca o trabalho também desenvolvido pelo grupo de investigação nomeado, para entrega específica de moléculas de grandes dimensões ou transfeção de genes, e servir como um alternativa mais eficaz e segura aos métodos virais utilizados convencionalmente em transfeção genética.⁷⁵ Estas ondas são geradas através da irradiação de material piezofotónico por um pulso de laser, e são capazes de produzir deformações mecânicas da membrana celular e facilitar a entrega de DNA de plasmídeo nas células. Foi mostrado que estas ondas fotoacústicas, caracterizadas por gradientes de stress elevados, permitem a transfeção de um DNA de plasmídeo que codifica a Proteína Verde Fluorescente (gWizGFP, 3,74 MDa) em células de fibroblastos de macaco COS-7, com uma eficiência de 5% a 20 ° C, em 10 minutos.³⁵

Um outro trabalho desenvolvido no grupo de investigação foca-se no estudo da permeabilização de vesículas unilamelares gigantes (GUVs do inglês *Giant Unilamellar Vesicles*).³⁵ Os GUVs mimetizam a bicamada fosfolipídica da membrana celular e também podem servir como

veículos de entrega de fármacos. No trabalho desenvolvido, foram utilizados materiais piezofotônicos que consistem em nanotubos de carbono com PDMS infiltrado, e permitem gerar ondas fotoacústicas com um perfil majoritariamente compressivo. Utilizando um laser de nanossegundos, obtiveram pressões de 14 MPa, tendo sido reportado que estas são capazes de perturbar transitoriamente a estrutura dos GUVs e promover a libertação de FITC-dextran ou GFP sem danos significativos nas vesículas. A permeabilização dos GUVs pelas ondas fotoacústicas mostrou ser uma técnica não destrutiva e pode ser usada na administração direcionada de fármacos. Para além disso, as ondas fotoacústicas têm a capacidade de, ao mesmo tempo, permeabilizar uma quantidade significativa de células, sem comprometer a respetiva viabilidade, o que pode potenciar a transfeção de genes de um tecido específico, sem toxicidade local ou sistémica.

1.5.2. Medição de espessura por atenuação de frequências

As ondas fotoacústicas podem ser usadas para estimar a espessura de objetos de baixa espessura, numa escala de dezenas a algumas centenas de micrómetros. A propagação da onda acústica é dada através de um determinado meio, no qual há uma porção de energia que é degradada de forma gradual em energia térmica, através de difusão de calor ou transferência de momento molecular.⁷⁶ A difusão de calor resulta de pequenas transferências de energia térmica das regiões de compressão, onde a temperatura é maior, para regiões de distensão, onde a temperatura é mais baixa. A transferência de momento molecular deve-se à fricção interna, ou viscosidade, entre as regiões adjacentes do meio de propagação. Existe uma relação direta entre o efeito de atenuação e as frequências altas. A atenuação de uma onda acústica pode ser descrita por um decaimento exponencial, dado pela expressão⁷⁷

$$p = p(0)e^{-a(f)z}, \quad \text{Equação 23}$$

onde p é a amplitude da onda de pressão, $p(0)$ é a pressão inicial e $a(f)$ é o coeficiente de atenuação acústica em função da frequência ($\text{dB cm}^{-1} \text{MHz}^{-1}$). Na generalidade dos meios, como polímeros ou tecidos biológicos, a atenuação é mais significativa para as frequências mais altas.^{76,77} O sinal fotoacústico no domínio do tempo é alargado e reduzido em amplitude devido ao estreitamento da largura de banda.⁷⁸

O investigador Tserevelakis e a sua equipa,⁷⁹ em 2018, no seu trabalho desenvolveram uma metodologia para estimar a espessura de camadas de tinta acrílica muito finas com base no efeito da atenuação das ondas fotoacústicas. Foram estudadas camadas de diferentes tintas acrílicas, de

espessuras 50, 100 e 200 μm , e foi considerado um coeficiente de atenuação acústica de $1 \text{ dB cm}^{-1} \text{ MHz}^{-1}$. Neste sentido, o sinal fotoacústico detetado foi tratado por FFT (do inglês *Fast Fourier Transform*), de modo a serem obtidas a contribuição relativa de cada frequência, numa gama de frequências entre 0 e 200 MHz. Os resultados obtidos revelaram um desvio da frequência central para valores menores e uma diminuição da largura de banda, e esta atenuação das frequências mais altas era maior para camadas de espessura maior. A partir da análise da distribuição de frequências dos sinais registados, é possível fazer uma estimativa da frequência média transmitida (ATF – do inglês *Average Transmitted Frequency*), que revela um decaimento exponencial com a espessura da camada. A ATF pode ser calculada através da expressão

$$ATF = \frac{\sum_{i=0}^N A_i f_i}{\sum_{i=0}^N A_i}, \quad \text{Equação 24}$$

onde A_i é a amplitude normalizada para cada componente de frequência f_i e N é o limite máximo de frequência. A Equação 24 reflete uma medida da atenuação fotoacústica geral dentro de uma determinada largura de banda. Tem em conta a contribuição relativa de cada componente e traduz uma média ponderada das componentes que sobreviveram à atenuação acústica durante a propagação da onda, que é mais intensa para frequências mais altas, como foi referido anteriormente, e depende do comprimento do meio pelo qual se propaga.

A partir desta abordagem, estes investigadores conseguiram medir a espessura de três pinturas com tinta acrílica, estando os seus resultados em concordância com previsões teóricas realizadas anteriormente. No seu trabalho, surge em conclusão o potencial desta metodologia para análise de obras de arte reais, apontando como principal desvantagem a necessidade de um meio de acoplamento para garantir a transmissão eficiente dos ultrassons.

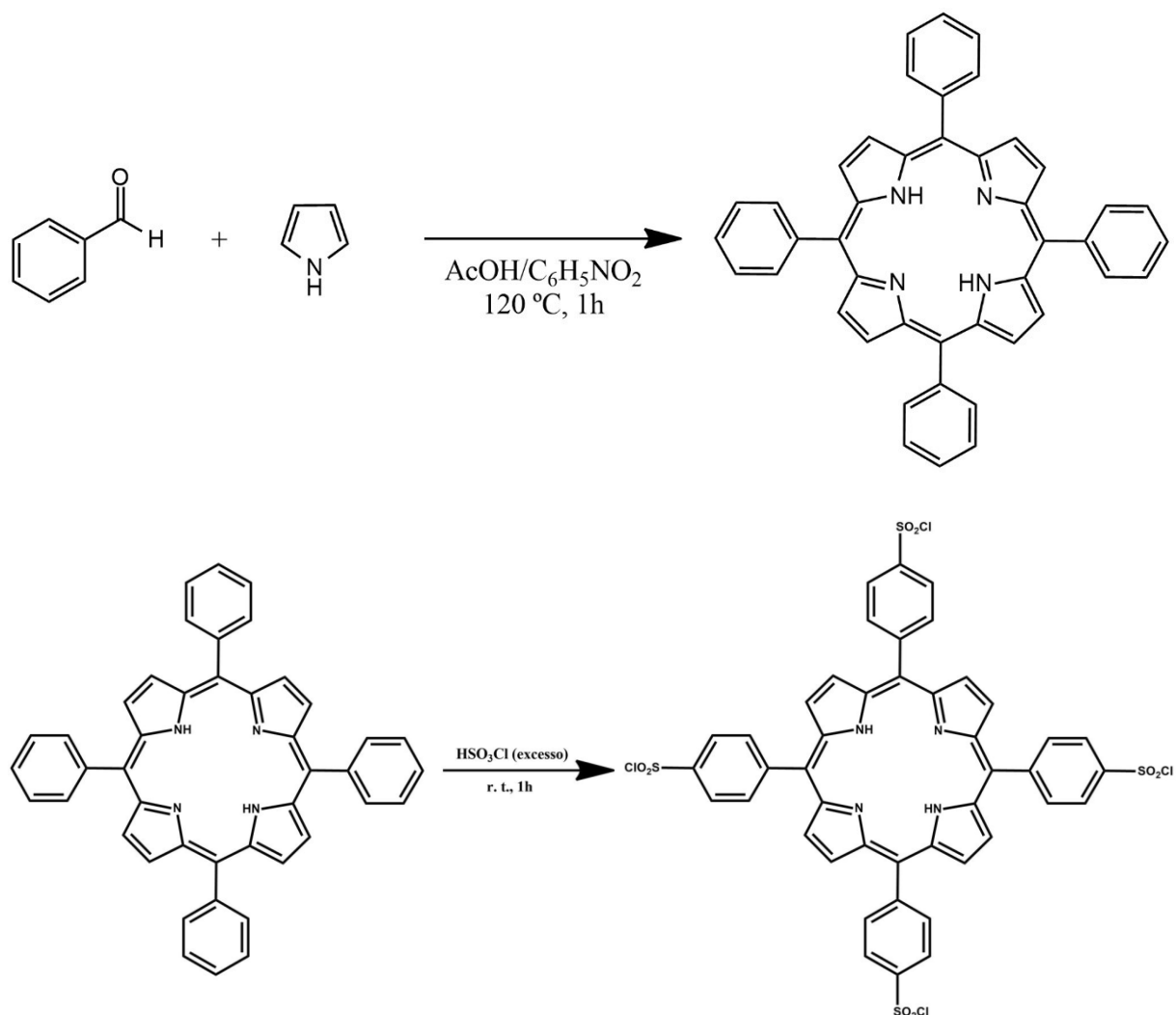
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

2.1.1. Síntese da MnTPPS

A molécula de 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonilfenil)porfirina de acetato de manganésio(III) foi sintetizada no laboratório de Catálise e Química Fina do Centro de Química da Universidade de Coimbra, por cortesia da Doutora Sara Pinto.

A MnTPPS é sintetizada⁸⁰ a partir da condensação do pirrol com benzaldeído, em ácido acético e nitrobenzeno numa porção de 7:3, seguida da clorossulfonação no qual ácido clorossulfónico é adicionado em excesso à molécula TPP e termina com uma hidrólise.



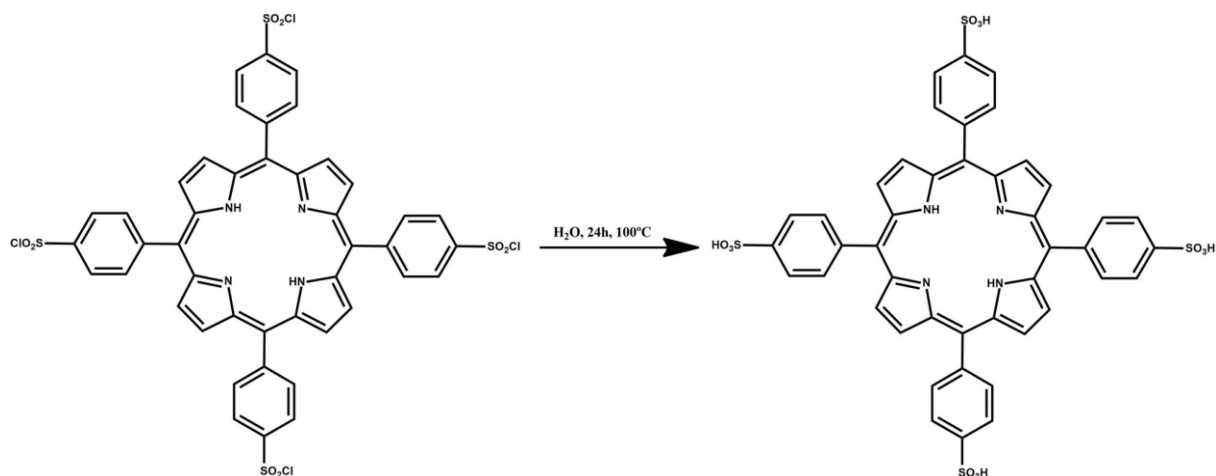


Figura 8: Síntese química da molécula TPPS.

A introdução do metal de transição acontece por adição de um excesso de acetato de manganésio tetrahidratado em acetato de sódio/ácido acético, seguida de purificação por coluna cromatográfica de exclusão molecular.

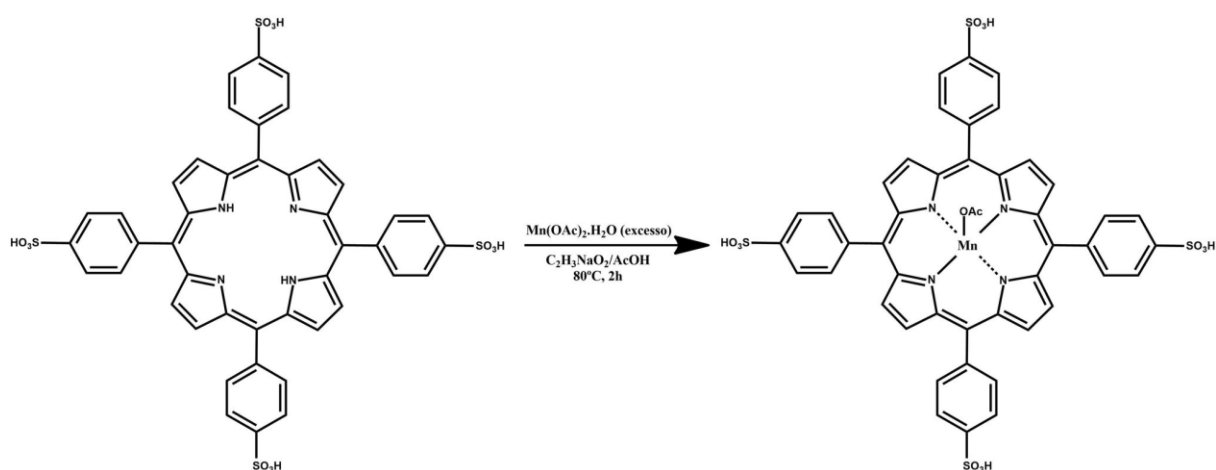


Figura 9: Síntese da MnTPPS, com introdução do metal de manganésio (III).

2.1.2. Produção de filmes finos de TiO_2 com corante adsorvido

2.1.2.1. Pasta de TiO_2

A pasta de nanopartículas de dióxido de titânio é habitualmente usada para o estudo de células solares sensibilizadas por corante (DSSC – do inglês *Dye Sensitized Solar Cell*), nas quais uma das suas componentes consiste numa camada fina de TiO_2 altamente transparente com uma área de superfície grande. A pasta de TiO_2 utilizada neste trabalho é uma pasta de *Ti-Nanoxide HT/SP*, ideal para *screen-printing*, e permite obter uma camada fina com poros de tamanhos entre 10 e 15 nm.

A pasta de *Ti-Nanoxide HT/SP*, uma vez aplicada, é levada a uma temperatura de 500 °C, num processo denominado *sintering*, transformando-se, assim, num filme nanocristalino poroso com uma área de superfície cerca de 100 m² g⁻¹, o que faz com que seja ideal para adsorver moléculas orgânicas.

2.1.2.2. Produção de Filmes finos de TiO₂

Foram produzidos filmes de várias espessuras por aplicação de uma pasta de TiO₂ (HT/SP da Solaronix), por *screen-printing* (mais finos) e por *doctor blade* (mais grossos), numa lâmina de vidro de dimensões 2,5×2,5 cm. A técnica de *screen-printing* consiste na utilização de telas de tecido poroso (Figura 10A) com uma espessura predefinida, seguida da aplicação da pasta de TiO₂. Começa-se por agitar lentamente a pasta, e, em seguida, coloca-se uma pequena quantidade na tela. Com um aplicador arrasta-se a pasta através da zona porosa, depositando uma camada fina de TiO₂ num vidro fixado por baixo da tela. Os filmes de maior espessura são obtidos através da técnica de *doctor blade*, no fez deslizar uma lâmina para espalhar a pasta na área limitada por fita-cola *Scotch Magic* (3M). Os filmes de TiO₂ foram deixados a secar ao ar, e, de seguida, levados a um processo de *sintering* num programa de temperaturas até 500 °C durante 75 minutos, num forno *Harry Gestigkeit Programmer Regulator 5* (Figura 10B).

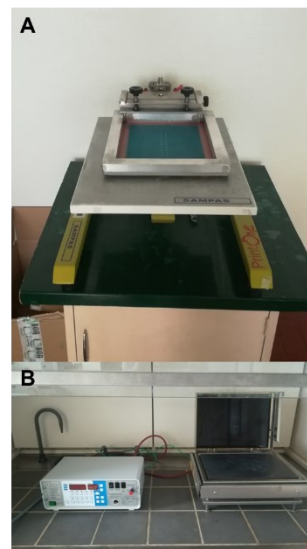


Figura 10: Fotografias da A) tela para deposição do TiO₂ e B) forno para o processo de *sintering*.

2.1.2.3. Adsorção da MnTPPS ao TiO₂

Os filmes finos de TiO₂ foram deixados a adsorver numa solução concentrada de MnTPPS em etanol, por imersão do substrato, deixando por determinados períodos de tempo consoante a absorção pretendida.

2.1.2.4. Preparação e aplicação do polímero por spin coating

Para a preparação do polímero de poliestireno dissolveram-se 2 g de PS em 6 ml de tolueno e deixou-se num banho a 50 °C com agitação constante. Utilizou-se um recipiente fechado para evitar que o solvente evaporasse e o polímero solidificasse antes de ser aplicado.

A preparação do polímero de polidimetilsiloxano envolveu a adição de um agente reticulante (Sylgard 184) ao monómero de PDMS numa proporção de 1:9, seguida de uma ligeira agitação e 5 minutos num banho de ultrassons. Foram tomadas algumas precauções como a utilização de um banho de ultrassons à temperatura ambiente e de um recipiente fechado, para evitar que o polímero solidificasse.



Figura 11: Fotografia do spincoater.

Para ambos os polímeros, PS e PDMS, o processo de deposição foi feito do mesmo modo, através da técnica de *spin coating*, utilizando o *spincoater Speciality Coating System, Inc., Model P6700* (Figura 11). Foi utilizado um programa de rotações, previamente otimizado, que consistia em 10 segundos a 400 rpm, de maneira a garantir a infiltração do polímero na estrutura mesoporosa do TiO_2 , seguido de 80 segundos com uma velocidade de 3000 rpm, que resultou numa camada muito fina de polímero.

De seguida, deixou-se o polímero em repouso durante, pelo menos, um dia até à primeira utilização. De notar que, para o polímero de PDMS, após a aplicação foi necessário colocar os filmes no vácuo para retirar as bolhas de ar existentes.

2.1.3. Produção dos filmes de MnTPP utilizados como referência

Os filmes de MnTPP utilizados para comparação foram produzidos e cedidos por cortesia da empresa LaserLeap Technologies, S.A. (Coimbra, Portugal).

Dissolveu-se o poliestireno em tolueno, agitando durante 2 horas num recipiente fechado. De seguida, adicionou-se a molécula 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirina de manganésio (III) à solução, e colocou-se o recipiente num banho a 55 °C, com agitação constante durante 4 horas. A solução foi derramada sobre um vidro e aplicada com o aparelho *Elcometer 4360 Automatic Film Applicator*, calibrada para produzir filmes com uma espessura de 70 μm .

2.2. MÉTODOS

2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.2.1.1. Espectroscopia de absorção uv/vis

A caracterização fotoquímica preliminar dos materiais estudados foi feita por espectroscopia de absorção recorrendo ao espectrofotómetro *Perkin Elmer UV/VIS Lambda 25*.

2.2.1.2. Microscopia eletrónica de varrimento - SEM

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM – do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é um tipo de microscopia capaz de gerar imagens através do varrimento de uma amostra com um feixe de eletrões focado, produzindo uma variedade de sinais.⁸¹ A interação da amostra com o feixe de eletrões produz eletrões secundários, retroespalhados (em inglês *backscattered*) e de Auger, raios X e luz, e os sinais daí resultantes são captados por detetores.⁸² A análise desses sinais permite formar imagens da topografia da superfície, estrutura cristalina, composição química e comportamento elétrico das amostras estudadas por SEM.

As espessuras dos materiais piezofotónicos estudados foram obtidas pela técnica de SEM, por cortesia da Doutora Ana Paula Piedade. Do mesmo modo, foram também obtidas as composições químicas dos nossos materiais através de um *scan* do filme. Para tal, os filmes foram cortados ao meio, de modo a analisar a parte lateral.

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ULTRASSONS

As ondas fotoacústicas foram geradas por um laser Nd:YAG pulsado e a presença de frequências altas foi investigada utilizando uma configuração de irradiação frontal (Figura 12A), desenvolvida pelo nosso grupo de investigação para experiências de PAC,⁴⁰ e recorrendo a um transdutor de 225 MHz da *Panametrics/Olympus (model V2113)*.

Nesta configuração, foi colocado um espelho de quartzo 1 cm em contacto com o transdutor, capaz de refletir >99 % do pulso do laser, de modo a garantir que a luz não chega ao detetor. Sobre o espelho é colocado o material piezofotónico, aplicando uma camada fina de silicone ou gel de água para melhorar o acoplamento acústico. É utilizado um suporte cuja estrutura

foi desenhada para fixar o transdutor e os materiais piezofotônicos de forma perpendicular ao feixe do laser (Figura 12B). Por último, é colocada uma janela ótica, inserida num material pesado com cerca de 1,5 kg (Figura 12C), por cima do filme para garantir o seu confinamento.^{27,56}

Neste trabalho não foi utilizado amplificador de altas frequências e o sinal foi registado por um osciloscópio *DPO7254 Tektronix (2.5 GHz bandwidth)*. Foi realizada uma média de, pelo menos, 200 ondas em cada medição.

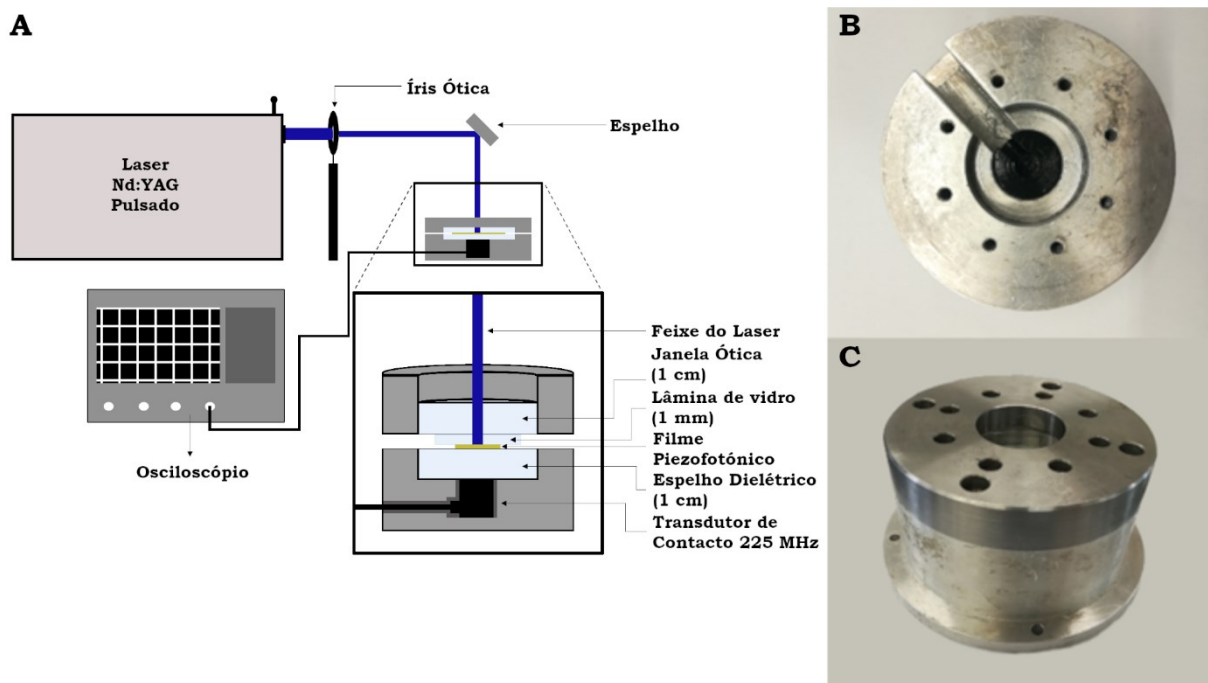


Figura 12: (A) Configuração usada para medir as altas frequências e as larguras de banda usando um transdutor de 225 MHz; Suporte para o transdutor (B) vista de cima e (C) vista lateral com peso de 1,5 kg.

2.2.3. ESTUDO DE PRESSÕES ABSOLUTAS

As medidas de pressão absoluta foram realizadas utilizando um hidrofone de agulha de 0,2 mm da *Precision Acoustics* (modelo *NH0200*), calibrado numa gama de 1 a 30 MHz. As ondas fotoacústicas foram geradas por um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA Oscilador óptico paramétrico (OPO – do inglês *Optical Parametric Oscillator*) modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso 4–6 ns), com excitação a 471 nm, no qual se utilizou um sistema com um recipiente de água a 20 °C, tal como ilustrado na Figura 13A e 13B. Os materiais piezofotônicos foram colocados no fundo do recipiente com água. O hidrofone foi colocado a cerca de 2 mm de distância do filme. Todas as ondas foram registadas num osciloscópio.

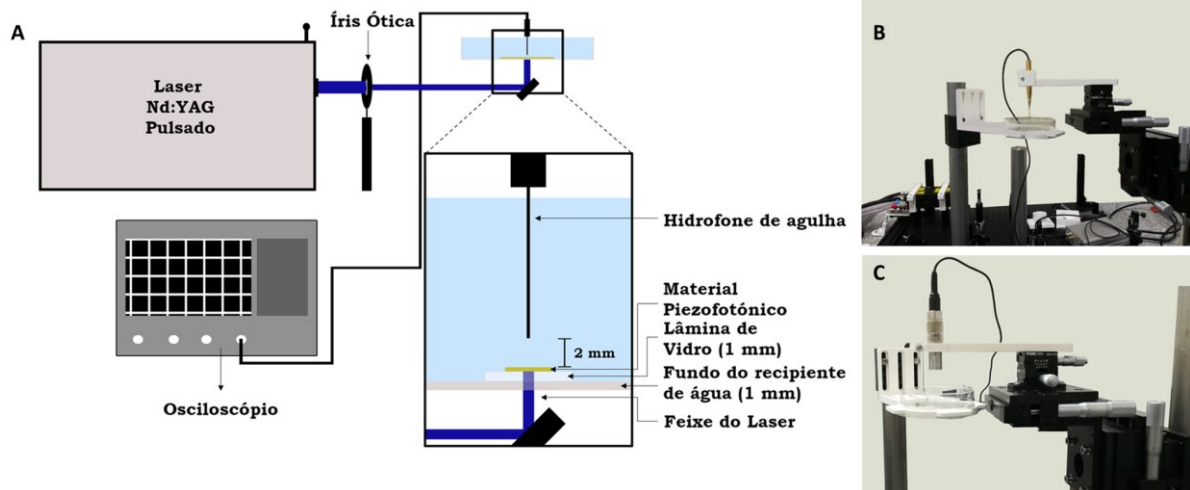


Figura 13: (A) Configuração usada para medir as pressões absolutas; (B) Fotografia representativa da configuração para a medição de pressões absolutas com um hidrofone de agulha de 30 MHz; (C) Fotografia representativa da configuração semelhante àquela do hidrofone de agulha, utilizando um transdutor de 100 MHz.

Para obter os valores de pressão absoluta em MPa de qualquer uma das ondas fotoacústicas, utilizou-se as recomendações do hidrofone e a calibração fornecida pelo fabricante para a gama de 1 a 30 MHz. Utilizou-se o programa OriginPro 2016® para fazer o tratamento por FFT das ondas recolhidas pelo hidrofone e obter a distribuição de frequências. Assim, calculou-se a contribuição de cada frequência numa gama de 1 a 30 MHz, com intervalo de 1 MHz, e, utilizando o fator de calibração calculado, converteu-se a onda de pressão medida na pressão absoluta correspondente.

Para além das experiências com o hidrofone de agulha, foi também realizada um conjunto de estudos com um transdutor de imersão de 10 MHz da *Panametrics/Olympus (model A311 S)*, de modo a garantir que o feixe de laser não atingia o hidrofone nas experiências de pressões absolutas. A configuração utilizada é a mesma que a do hidrofone de agulha, tal como ilustrado na fotografia representativa da Figura 13.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. PRODUÇÃO E CARATERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PIEZOFOTÓNICOS

3.1.1. Filmes finos de TiO_2 com MnTPPS adsorvida

Neste trabalho, foram desenvolvidos e estudados materiais piezofotônicos cuja sua montagem recorre a uma técnica de produção de filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2),⁵⁶ normalmente usada em células solares sensibilizadas por corante (DSSC). Na Figura 14 está uma representação esquemática dos filmes propostos, no qual se pode observar uma componente composta por uma camada muito fina de nanopartículas de TiO_2 depositada sobre uma lâmina de vidro. Esta camada de TiO_2 é capaz adsorver uma grande quantidade de corante, dada a sua vasta área superficial, o que permite obter um grande coeficiente de absorção linear, μ_a , um aspeto fulcral em materiais piezofotônicos eficientes. Para além disso, em alguns casos foi também adicionada uma outra componente, que consiste num material de expansão térmica. Normalmente, recorre-se a elastómeros, capazes de expandir de forma eficiente em resposta a um aumento da temperatura.

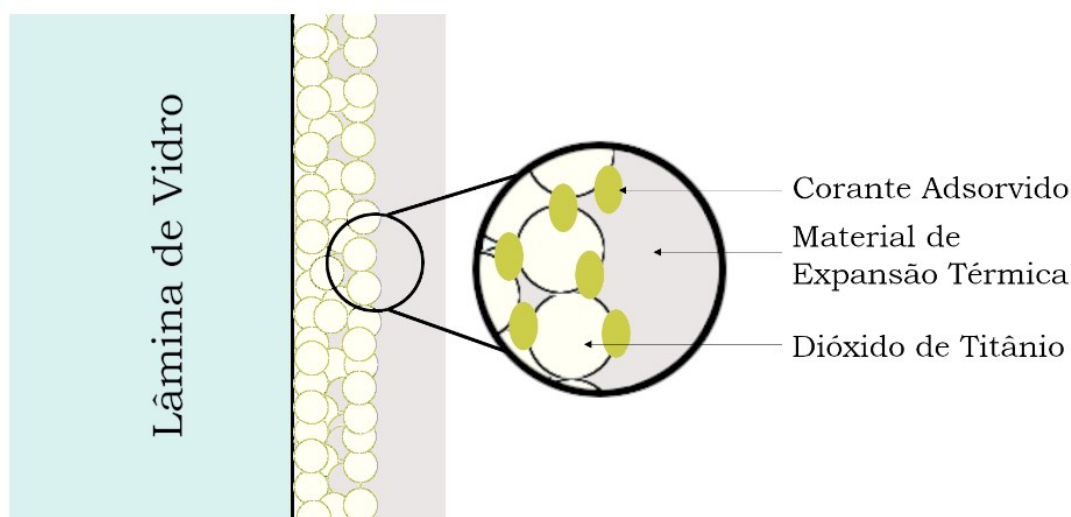


Figura 14: Representação esquemática dos materiais piezofotônicos: dióxido de titânio depositado sobre uma lâmina de vidro, com corante adsorvido ao longo da sua área superficial e uma camada de material de expansão térmica infiltrado na estrutura do filme. (Imagem não está à escala real)

O nosso objetivo passou por produzir materiais piezofotônicos capazes de gerar ondas fotoacústicas, caracterizadas por amplas larguras de banda. Como tal, os filmes devem apresentar

uma espessura extremamente fina. Porém, isto pode comprometer as propriedades óticas dos materiais, correndo o risco de as suas absorções serem inferiores a 90 % da luz incidente.

Uma primeira fase consistiu na realização de uma série de estudos preliminares de modo a avaliar e otimizar a performance fotoacústica destes materiais. Neste sentido, foram tidos em conta alguns parâmetros, como por exemplo a homogeneidade dos materiais, a facilidade na produção, a repetibilidade e a performance fotoacústica.

3.1.2. Caracterização das propriedades óticas dos materiais

Começou-se por estudar as propriedades óticas dos materiais, em função do seu método de produção. Para a deposição da camada fina de TiO_2 , foram utilizadas duas telas de tecido poroso, com espessuras diferentes, no qual foram produzidos quatro filmes. Duas dessas camadas foram obtidas a partir da espessura predefinida de cada uma das telas e as outras duas por sobreposição de 2 e 3 camadas da tela mais fina, respetivamente (filmes A-D). Recorreu-se também à técnica de *doctor blade* para produzir um quinto filme, através da delimitação de uma área de 1×1 cm utilizando uma camada de fita cola *3M Scotch Tape* (filme E).

Os filmes finos de TiO_2 foram deixados a adsorver dentro de uma solução concentrada de MnTPPS em etanol, por períodos de tempo específicos, de modo a absorverem o máximo possível a 471 nm, na zona da banda Soret. Neste processo de adsorção foi tida em conta a probabilidade de agregação, que poderia comprometer irreversivelmente a absorvância dos filmes, quando deixados submersos na solução por períodos de tempo muito longos. O espetro de absorção de cada filme foi recolhido e está representado na Figura 15.

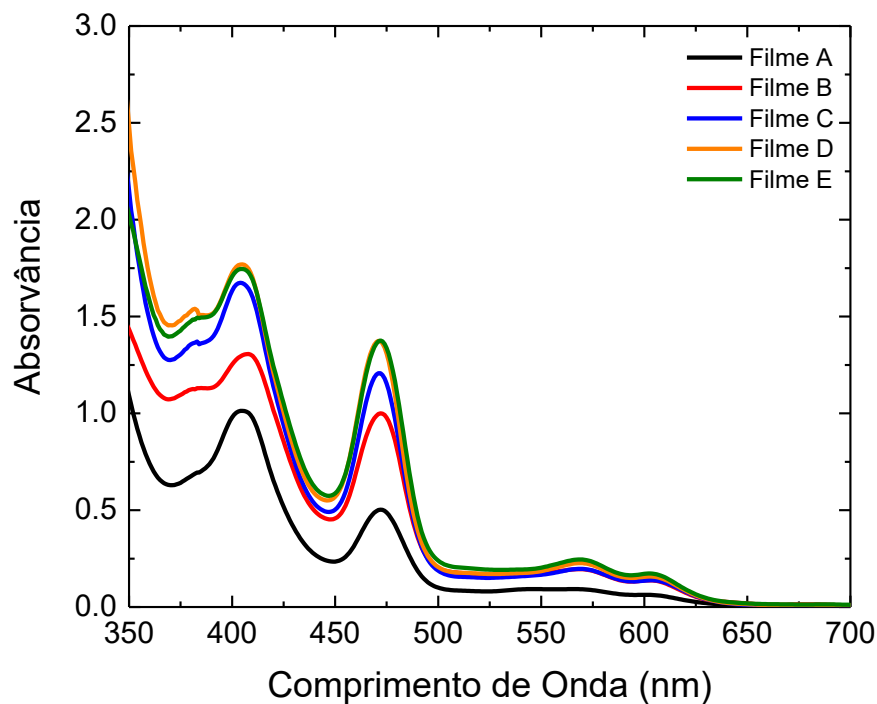


Figura 15: Espectros de absorção relativos aos filmes A a E.

O filme A, que é o mais fino, tem apenas uma absorção de 0,58 a 471 nm, pelo que levanta, desde logo, algumas limitações, uma vez que é importante os materiais piezofotônicos absorverem mais de 90 % da luz. Qualquer um dos restantes filmes foi deixado dentro da solução de MnTPPS durante um período de 40 a 60 minutos, tendo sido obtidas absorções iguais ou superiores à unidade. A Tabela 3 resume as respetivas absorções a três comprimentos de onda, 355, 471 e 532 nm, para cada um dos filmes, e o respetivo método de produção da camada de TiO_2 .

Tabela 3: Resumo das absorções obtidas e método de produção da camada de TiO₂ dos filmes relativos aos estudos preliminares.

Filme	Absorção 355 nm	Absorção 471 nm	Absorção 532 nm	Método de Produção de TiO₂
Filme A	0,97	0,58	0,17	Tela Fino
Filme B	1,30	1,02	0,26	Tela grossa
Filme C	1,86	1,31	0,25	2 camadas tela fina
Filme D	2,14	1,48	0,28	3 camadas tela fina
Filme E	1,91	1,49	0,30	Fita cola

3.1.3. Estudos Preliminares: Performance Fotoacústica

A segunda fase dos estudos preliminares passou pelo estudo da performance fotoacústica por parte de cada um dos filmes A a E. As experiências foram realizadas usando um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso 4–6 ns), utilizando uma configuração de irradiação frontal, esquematizada na Figura 12, e um transdutor de contacto de 225 MHz.

Foram também estudados materiais nos quais foi aplicada uma camada de poliestireno através da técnica de spin coating, como material de expansão térmica. Esses filmes apresentam as mesmas características que aqueles representados na Tabela 3. Neste sentido, foram estudados um total de 10 filmes (5 com poliestireno e os outros 5 apenas com a camada de TiO₂). Para esses filmes cuja composição consistia apenas numa camada de TiO₂, ou seja, sem poliestireno, foi utilizado silicone como acoplador acústico, enquanto para os restantes filmes com o polímero foi utilizado gel de água. A utilização de gel de água em filmes sem camada de polímero danifica irreversivelmente os filmes. Apesar de o silicone ser usado como acoplador acústico, este também se infiltra na estrutura mesoporosa do TiO₂ e funciona como material de expansão térmica para a geração da onda fotoacústica.

As Figuras 16 e 17 representam os resultados obtidos para a série de filmes estudados nesta fase, sem polímero e com a camada de poliestireno, respetivamente.

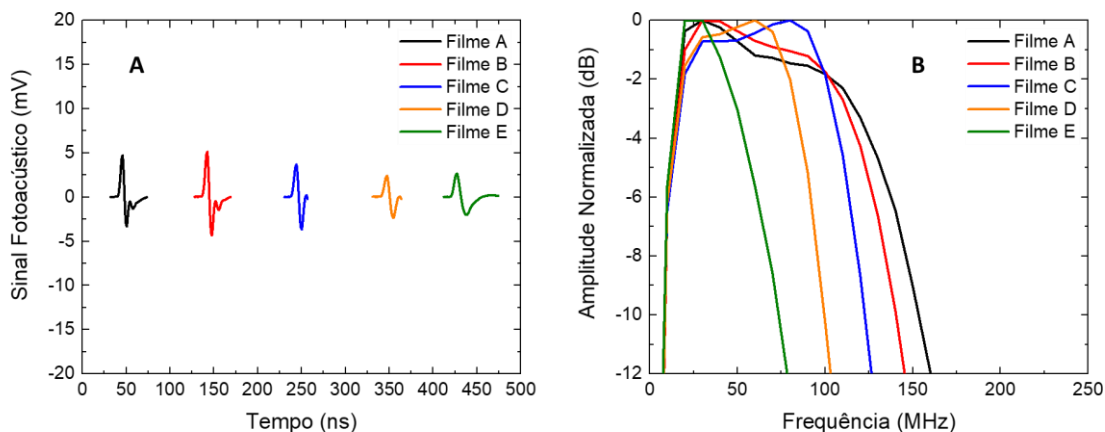


Figura 16: Resultados preliminares das ondas fotoacústicas, geradas pelo laser de 6 ns, para os filmes A a E sem camada de polímero: (A) ondas fotoacústicas e (B) distribuição de frequências obtida por tratamento por FFT. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

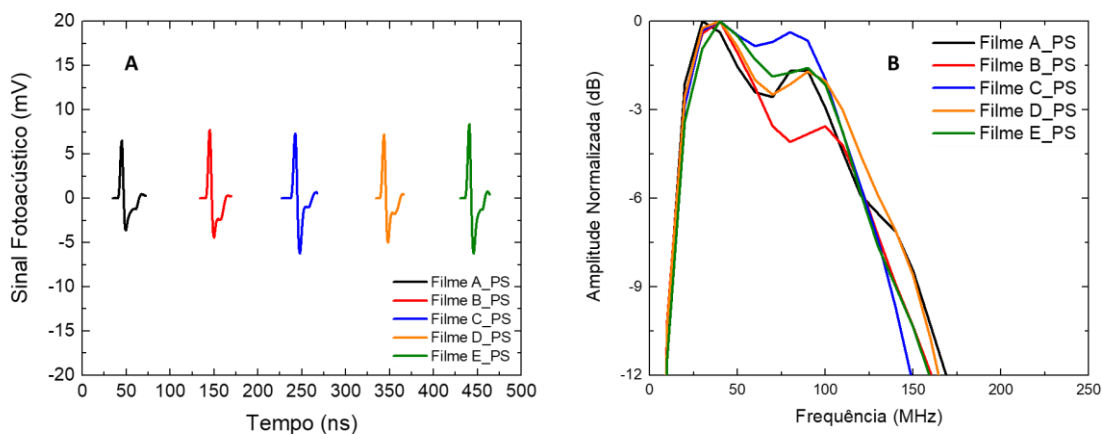


Figura 17: Resultados preliminares das ondas fotoacústicas, geradas pelo laser de 6 ns, para os filmes A a E com camada de poliestireno: (A) ondas fotoacústicas e (B) distribuição de frequências obtida por tratamento por FFT. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

Pela análise dos gráficos das Figuras 16A e 17A é possível observar que há um aumento da intensidade do sinal fotoacústico nos filmes nos quais a camada de poliestireno está presente, em qualquer um dos filmes A a E. Os gráficos das Figuras 16B e 17B resultam do tratamento das ondas por FFT e permitem ter a distribuição de frequências. Esta análise foi dificultada pela presença de ecos imediatamente a seguir à primeira onda, pelo que se podem observar sobreposições no perfil da forma das ondas. Contudo, verifica-se um alargamento generalizado da largura de banda dos filmes quando o polímero está presente. Para além disso, é possível perceber,

desde logo, que há uma diminuição da largura de banda à medida que a espessura dos filmes aumenta, pelo menos no que toca à respeito à Figura 16B.

3.1.4. Estudos Preliminares: Pressões Absolutas

Para além dos estudos de frequências, realizaram-se estudos de pressões absolutas de modo a avaliar a performance de cada filme. As ondas fotoacústicas foram geradas por um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso 4–6 ns), com excitação no máximo da banda Soret a 471 nm e com uma fluência de energia cerca de 10 mJ cm^{-2} . As pressões absolutas foram detetadas por um hidrofone de agulha de 30 MHz da *Precision Acoustics* (modelo *NH0200*), no qual se utilizaram a configuração e as condições representadas na Figura 13. Uma vez que nem todos os filmes absorviam mais de 99% da luz, e dado que a configuração usada não utiliza um espelho entre o filme e o detetor, foi tido o cuidado de garantir que o laser não incida no hidrofone, podendo danificá-lo. Para tal, recorreu-se a um transdutor de imersão de 10 MHz, no qual se utilizou a mesma configuração do hidrofone, e foi registado o sinal (ver Anexo II). Caso a perturbação do laser fosse detetada pelo transdutor de imersão, este seria imediatamente desligado. Neste sentido, excluiu-se, desde logo, o filme A dado que a perturbação foi detetada nos primeiros nanossegundos. Para além disso, nestes estudos preliminares de pressão absoluta não foram utilizados os filmes D com e sem polímero, uma vez que estes foram danificados nos ensaios anteriores, sem possibilidade da devida reposição. De notar, que a energia utilizada é relativamente baixa e houve o cuidado de diminuir ao máximo o tempo de exposição à luz laser. Os resultados obtidos para cada tipo de filme estão representados na Figura 18.

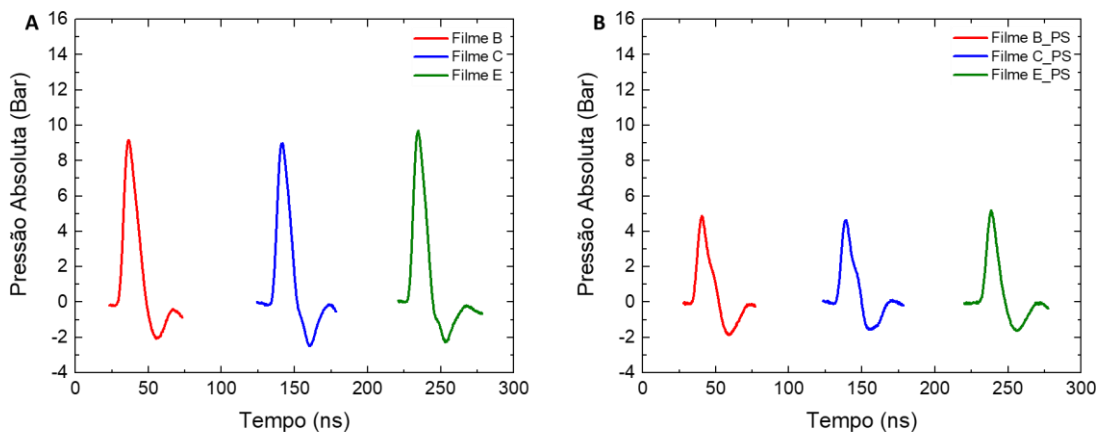


Figura 18: Estudos preliminares: pressões absolutas geradas com um laser de 6 ns ($10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$), utilizando um hidrofone de agulha de 30 MHz e respetiva calibração. (A) Pressões absolutas para os filmes B, C e E sem polímero; e (B) pressões absolutas para os filmes B, C e E com uma camada de poliestireno.

Pela análise das Figuras 18A e 18B é possível observar que os filmes que têm presente uma camada de poliestireno têm menores valores de pressão absoluta em relação aos que são apenas constituídos por uma camada de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$. Isto pode dever-se a diferenças de impedância acústica entre os diferentes meios de propagação da onda, que faz com que haja maior reflexão, por exemplo, na interface poliestireno/água. Para além disso, o hidrofone de agulha utilizado não é tão sensível para frequências mais elevadas. Por estas razões, é provável que as ondas de pressão estejam subvalorizadas.

De um modo geral, pode dizer-se que o pico máximo das ondas de pressão, em ambos os casos, não variam muito com a espessura dos filmes. Para além disso, as ondas de pressão geradas têm um perfil maioritariamente compressivo, ou seja, o máximo positivo é significativamente maior em módulo do que o máximo negativo, o que indica o confinamento do filme.^{10,48}

Com esta primeira análise, e apesar de os filmes D e E absorverem uma maior quantidade de luz, é possível concluir que os filmes A, B e C são aqueles que apresentam uma melhor performance fotoacústica, tanto ao nível da intensidade e forma da onda fotoacústica, assim como na distribuição de frequências. Isto deve-se ao facto de as espessuras dos filmes D e E serem maiores relativamente aos outros materiais, o que, segundo a Equação 2, compromete a intensidade da onda fotoacústica, bem como o perfil da distribuição de frequências. Este aspeto será abordado de forma mais detalhada nas próximas secções.

Acrescenta-se ainda o facto de estes materiais apresentarem larguras de banda relativamente amplas, mesmo quando a camada de polímero não está presente. Contudo, no que toca ao filme

A, coloca-se o facto de a sua absorção ser bastante inferior a 90 % da luz, o que não se verifica nos restantes filmes. Quanto aos filmes B e C, uma vez que é necessária fazer uma sobreposição de camadas para o segundo, que nem sempre é fácil, pode considerar-se que o filme B, cuja sua produção é feita por *screenprinting* utilizando a tele mais grossa e com uma absorção de cerca de 1 a 471 nm, é o mais adequado e otimizado para prosseguir os estudos de frequências e pressões absolutas. Para além disso, qualquer um dos parâmetros nomeado anteriormente (homogeneidade, facilidade de produção e reprodutibilidade) estão compreendidos para o filme B.

3.2. INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NA ONDA FOTOACÚSTICA

3.2.1. Propriedades dos materiais piezofotónicos

O nosso interesse na produção de materiais piezofotónicos à base de filmes finos de TiO_2 vem do facto de ser possível obter camadas extremamente finas e capazes de adsorver grandes quantidades de corante, o que significa que estes materiais são caracterizados por coeficientes de absorção linear bastante altos. Recorde-se que, segundo a Equação 2, a amplitude da onda fotoacústica é inversamente proporcional à espessura do material. Como tal, nesta secção estudou-se a influência da espessura desses materiais no sinal fotoacústico gerado, no qual foram utilizados filmes finos de TiO_2 com MnTPPS adsorvida, produzidos através das técnicas de *screen printing* e *doctor blade*.

Os filmes mais finos foram produzidos pela técnica de *screen printing*, no qual se utilizaram duas telas de tecido poroso com uma espessura pré-definida, resultando em filmes de espessuras 3,5, 4,4 e 5,3 μm , sendo este último obtido por sobreposição de camadas. Os filmes de maior espessura foram obtidos por *doctor blade*, com espessuras de 5,5 e 7 μm . A absorção dos filmes foi fixada a 0,6 no comprimento de ondas de excitação, 471 nm, através de diferentes tempos de adsorção, de modo a garantir que todos os filmes absorvem a mesma quantidade de luz.

Tabela 4: Propriedades dos materiais piezofotônicos utilizados para estudar a influência da espessura na onda fotoacústica; ${}^a\mu_a = 2,3A/l$, coeficiente de absorção Neperiano.

Filme	λ_{ex} (nm)	Espessura (μm)	Abs	μ_a^a (mm^{-1})
TiO₂_A	471	3,5	0,6	394
TiO₂_B	471	4,4	0,6	314
TiO₂_C	471	5,3	0,6	260
TiO₂_D	471	5,5	0,6	251
TiO₂_E	471	7,0	0,6	197

A espessura e a composição dos filmes de TiO₂ foram confirmadas pela técnica de microscopia eletrônica de varrimento (SEM), no qual foram obtidas imagens detalhadas da morfologia dos materiais estudados. Alguns parâmetros da composição dos filmes podem ser consultados no Anexo III.

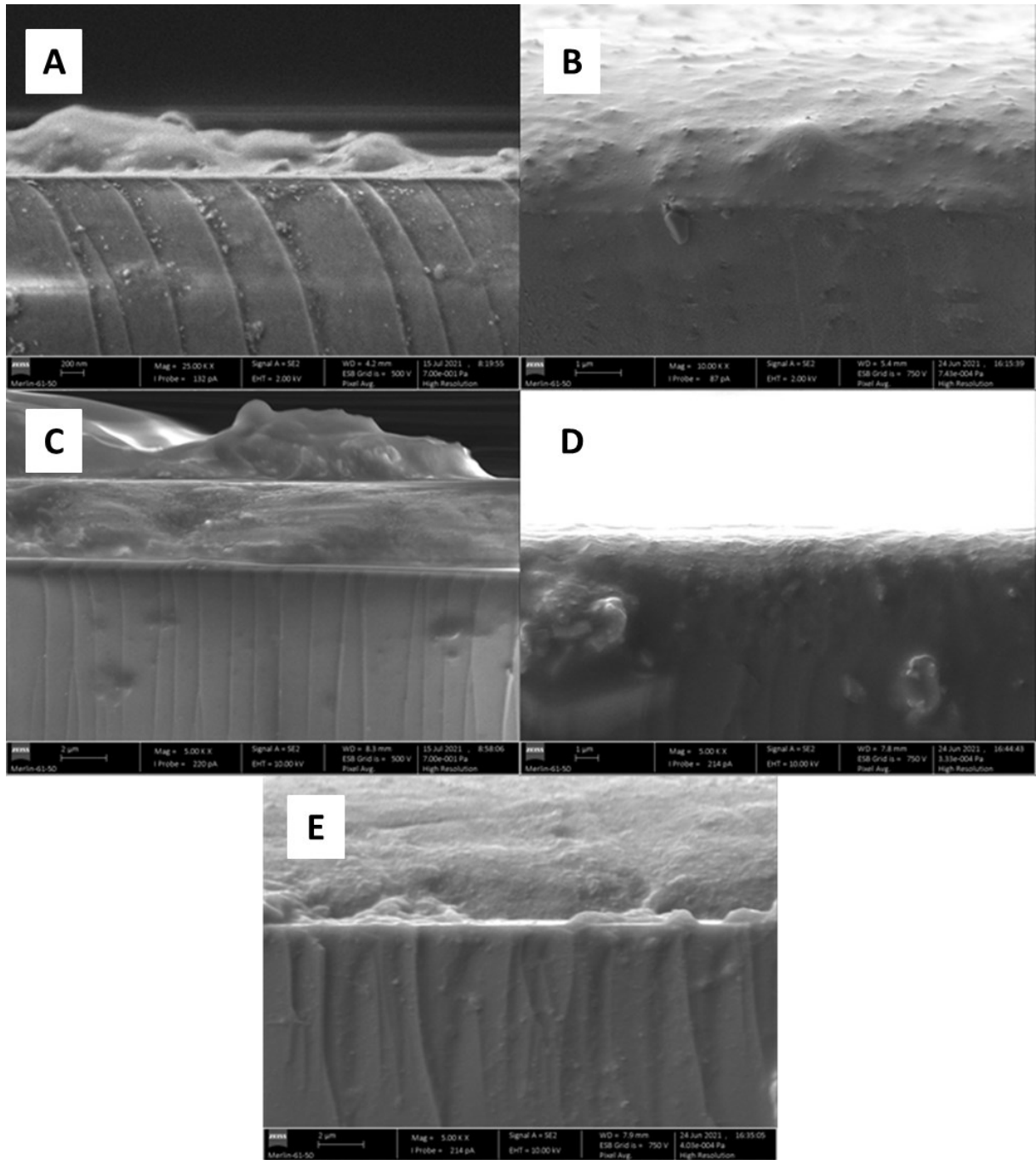


Figura 19: Imagens SEM dos materiais piezofotônicos recolhidas (vista lateral): (A) TiO_2_A ; (B) TiO_2_B ; (C) TiO_2_C ; (D) TiO_2_D ; e (E) TiO_2_E .

A zona mais escura e homogênea diz respeito ao vidro, que foi previamente cortado ao meio, para uma melhor visualização através da técnica de SEM. Nas imagens, é possível verificar filamentos ao longo do vidro, que são devidos a material de ouro e alumínio que é colocado para facilitar a técnica. Na parte superior das imagens, encontra-se a camada de TiO_2 depositada sobre o vidro. Infelizmente, em alguns filmes não é possível afirmar com certeza qual a espessura da camada de TiO_2 . Contudo, foram obtidas imagens SEM para filmes semelhantes aos mencionados acima, mas com uma camada de poliestireno aplicada sobre o TiO_2 por *spin coating* (Figura 20). As

imagens para o filme mais grosso ($\text{TiO}_2\text{-E_PS}$) não foram obtidas, uma vez que o filme ficou danificado. As respectivas composições podem ser consultadas no Anexo IV.

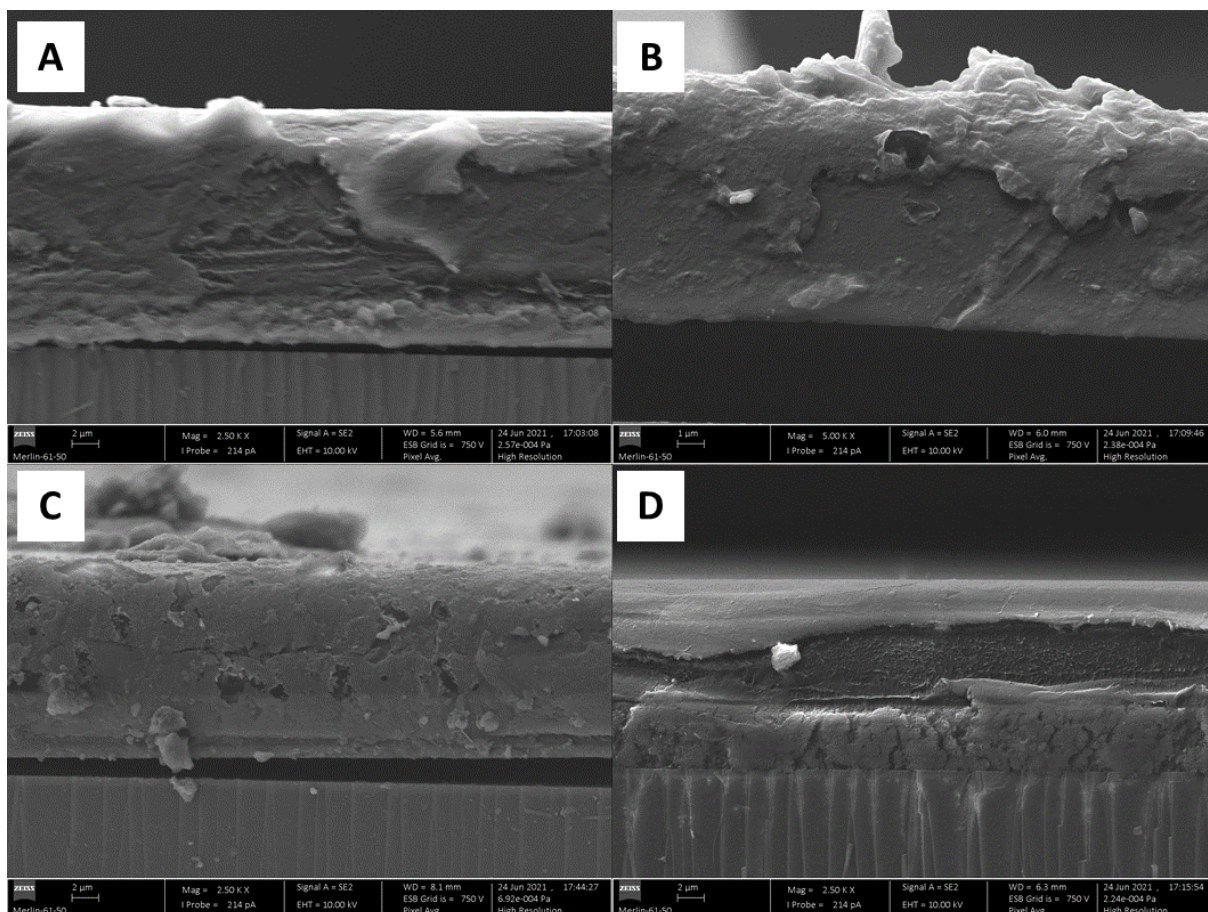


Figura 20: Imagens SEM dos materiais piezofotônicos recolhidas (vista lateral): (A) $\text{TiO}_2\text{-A_PS}$; (B) $\text{TiO}_2\text{-B_PS}$; (C) $\text{TiO}_2\text{-C_PS}$; (D) $\text{TiO}_2\text{-D_PS}$.

3.2.2. Influência da espessura dos filmes no sinal fotoacústico

As ondas fotoacústicas foram geradas por um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso 4–6 ns), com excitação a 471 nm, comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção dos filmes, utilizando uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} . Para a realização desta série de experiências foi utilizada a configuração de irradiação frontal, representada na Figura 12, e um transdutor de 225 MHz. De notar que, a resposta deste transdutor está dentro de -6 dB, isto é, uma redução da potência por um fator de 4, da sua sensibilidade máxima a 225 MHz numa gama de frequências entre 88 e 318 MHz.

As Figuras 21A e 21B mostram o perfil das ondas fotoacústicas geradas pelos diferentes filmes e a relação da amplitude máxima da onda fotoacústica em função do recíproco da espessura de cada filme, respetivamente.

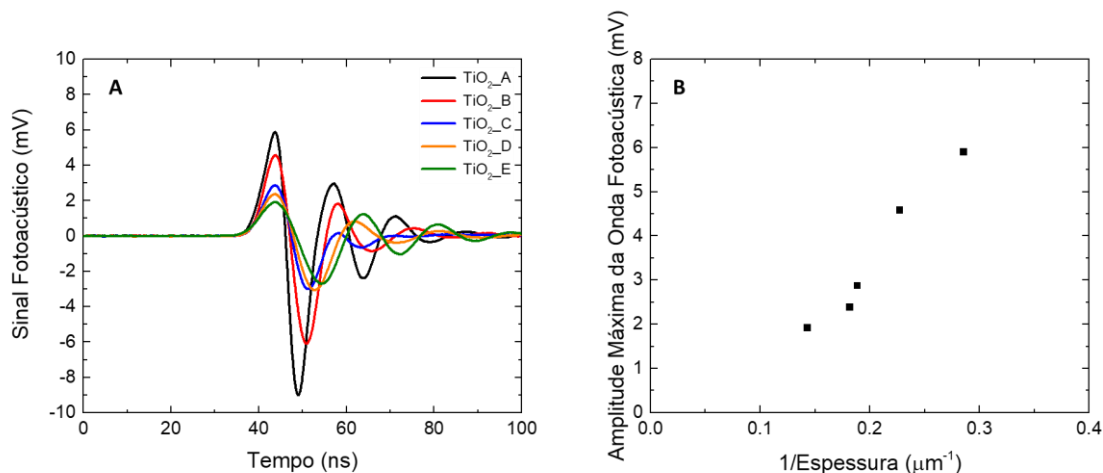


Figura 21: Ondas fotoacústicas geradas pelos materiais piezofotónicos de igual absorção e diferente espessura: (A) Sinal fotoacústico recolhido; (B) amplitude máxima da onda fotoacústica em função do recíproco da espessura do material.

Pela análise dos gráficos é possível observar que a intensidade da onda fotoacústica aumenta à medida que a espessura dos filmes diminui, como seria de esperar da Equação 2. Do mesmo modo, à medida que a espessura aumenta, a amplitude máxima do sinal fotoacústico tende para um valor próximo de zero. Para além disso, verifica-se um estreitamento da forma da onda com a diminuição da espessura. Para a realização desta experiência, a absorção dos filmes está limitada ao máximo que o filme mais fino consegue atingir. Portanto, é importante que a espessura dos materiais e a respetiva absorção esteja otimizada, de modo a ser possível retirar o máximo rendimento destes filmes. O filme TiO₂_B é capaz de absorver cerca de 90 % da luz e, ao mesmo tempo, tirar partido da sua espessura extremamente reduzida.

As Figuras 22A e 22B representam a distribuição de frequências obtidas após tratamento por FFT das ondas fotoacústicas geradas pelos diferentes filmes.

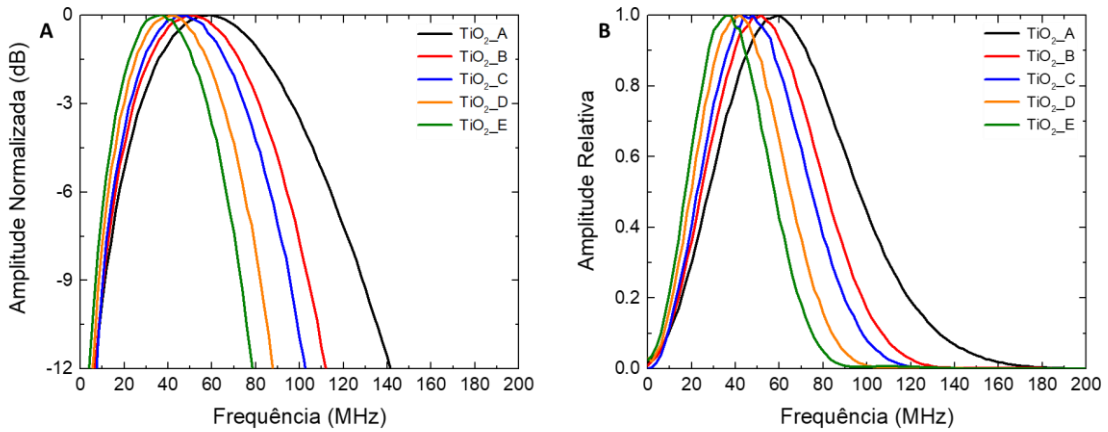


Figura 22: Distribuições de frequências obtidas por FFT das ondas fotoacústicas dos materiais piezofotônicos TiO_2 _A-E; (A) distribuição de frequências dada em amplitude (dB) e (B) em potência (amplitude relativa). O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

A distribuição de frequências indica um desvio da frequência central para valores mais baixos com o aumento da espessura, e, para além disso, uma diminuição da largura de banda. É notória uma menor contribuição das frequências mais altas, que se deve a uma maior atenuação acústica por parte dos materiais com maior espessura.

O gráfico da Figura 23 ilustra a dependência da distribuição de frequências em relação à espessura.

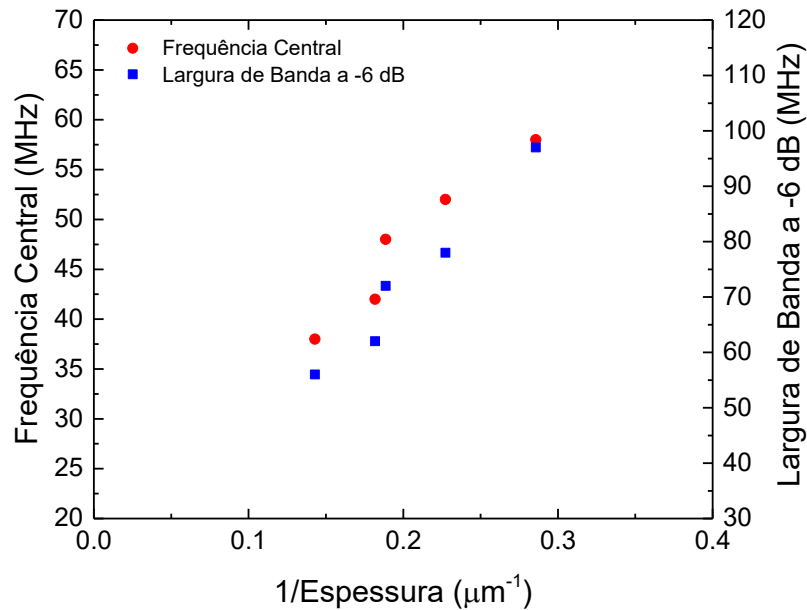


Figura 23: Dependência frequência central (lado esquerdo e representado por um círculo vermelho) e da largura de banda a -6 dB (lado direito e representado por um quadrado azul) em função do recíproco da espessura.

Do lado esquerdo representado por um círculo vermelho, verifica-se um aumento da frequência central à medida que a espessura do filme diminui (o recíproco da espessura aumenta) enquanto do lado direito representado por um quadrado azul a largura de banda a -6 dB aumenta igualmente à medida que a espessura do filme diminui.

A Tabela 5 resume os valores da frequência central e das larguras de banda a -6 e -10 dB (ou seja, 25 e 10 % da potência da frequência máxima, respetivamente) obtidas para cada um dos filmes, de modo a compreender melhor os resultados obtidos.

Tabela 5: Comparação da frequência central e das larguras de banda obtidas a -6 e -10 dB pelos materiais piezofotónicos TiO₂_A-E.

Filme	Espessura (μm)	Frequência Central (MHz)	Largura de Banda a -6 dB (MHz)	Largura de Banda a -10 dB (MHz)
TiO₂_A	3,5	58	97	124
TiO₂_B	4,4	52	78	98
TiO₂_C	5,3	48	72	83
TiO₂_D	5,5	42	62	77
TiO₂_E	7,0	38	56	69

Dadas as conclusões retiradas a partir destes primeiros estudos, nas próximas secções serão apenas abordados os filmes, aqui designados, TiO₂_B pelas razões e características já mencionadas. Na próxima secção, será estudada a influência da duração do pulso do laser, no comprimento de onda 532 nm. Para além disso, será usado um filme de MnTPP (corante disperso homogeneamente em poliestireno) como referência para comparação dos resultados obtidos.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ONDAS FOTOACÚSTICAS

3.3.1. Propriedades dos materiais piezofotônicos

Os filmes de TiO_2 estudados nesta secção foram produzidos por *screen printing*. Posteriormente, foram deixados a adsorver numa solução concentrada de MnTPPS de modo a conseguir obter uma absorção de 1, máximo que o filme de TiO_2 é capaz de absorver. Para além do polímero de poliestireno utilizado nos estudos anteriores, foi adicionado um outro polímero, PDMS, que tem sido bastante utilizado graças às suas propriedades termoelásticas.

A Figura 24 apresenta fotografias representativas de alguns dos filmes utilizados durante as experiências, tendo estes sido substituídos sempre que, por algum motivo, fossem notados danos que comprometessem a sua performance fotoacústicas. A nomenclatura definida para os diferentes materiais tem como base os seus elementos constituintes, sendo o primeiro o TiO_2 , seguido da molécula adsorvida MnTPPS e, finalmente, o polímero aplicado PS ou PDMS. Os filmes cujo nome não contém este último parâmetro, não foram submetidos à aplicação de qualquer um dos polímeros, embora o acoplamento seja feito com silicone.

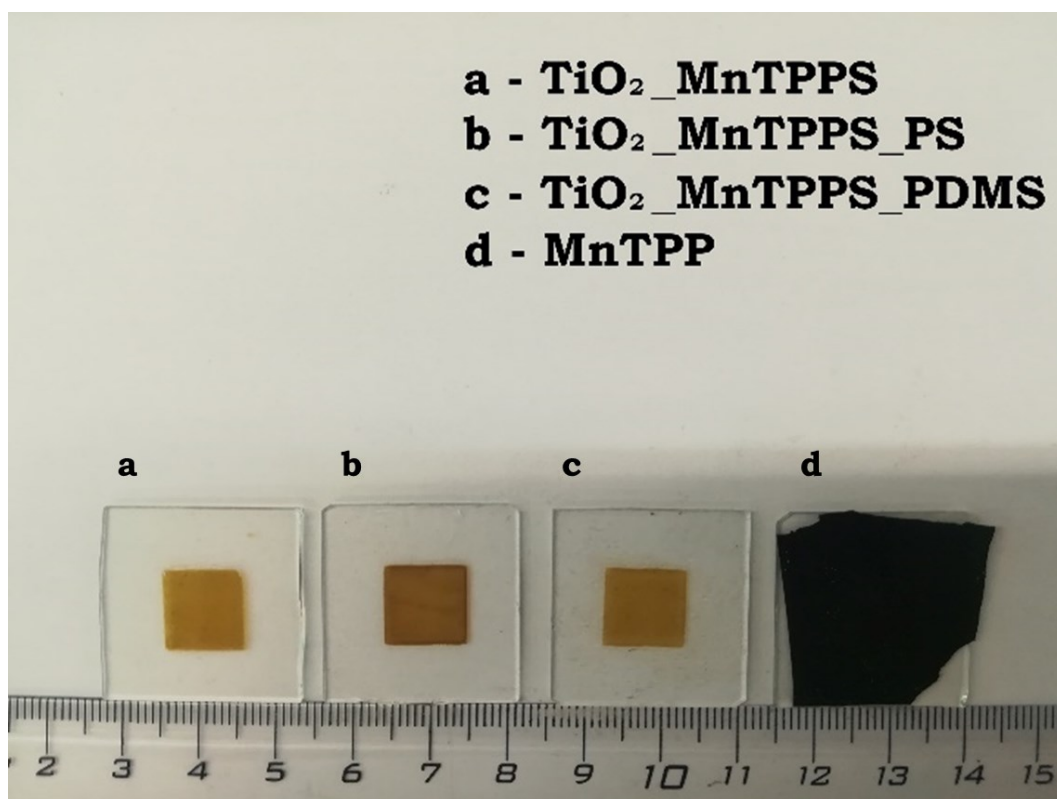


Figura 24: Fotografias representativas dos materiais piezofotônicos estudados: a) TiO_2 _MnTPPS; b) TiO_2 _MnTPPS_PS; c) TiO_2 _MnTPPS_PDMS; d) MnTPPS.

A Figura 25 representa os espectros de absorção obtidos para cada um dos filmes, bem como para a molécula de MnTPPS em etanol. Para além disso, foi recolhido o espectro de absorção do TiO_2 , sendo possível observar que estes são transparentes em praticamente toda a gama de comprimentos de onda recolhida.

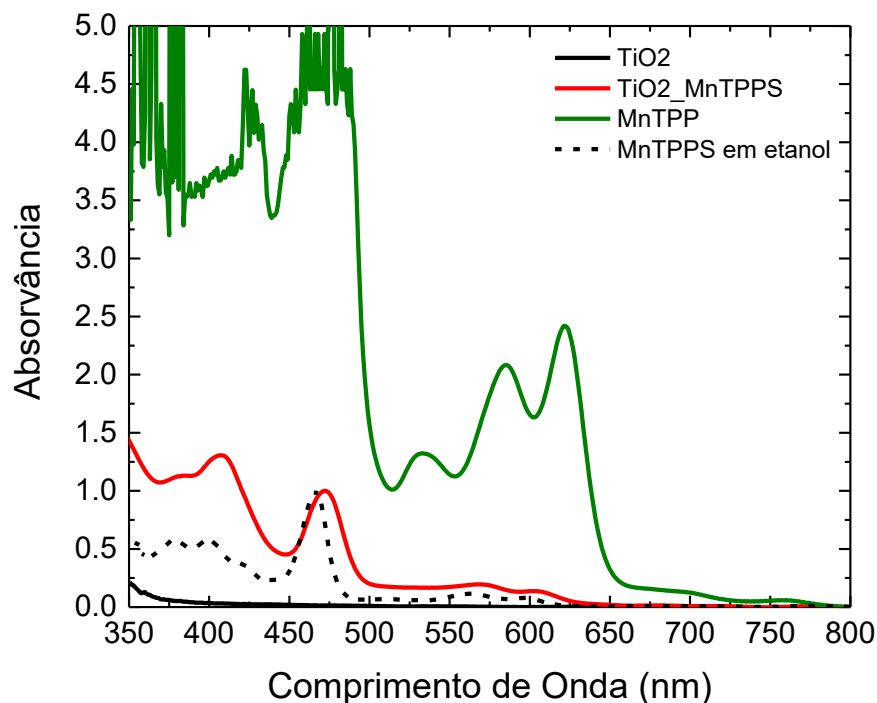


Figura 25: Espectros de absorção dos filmes piezofotónicos estudados e do filme de MnTPP de referência. A linha a tracejado representa o espectro de MnTPPS em etanol.

Através da análise do gráfico é possível observar que a molécula de MnTPPS em etanol apresenta a banda Soret a cerca de 466 nm e duas bandas Q de menor intensidade a 563 e 600 nm. Uma vez incorporada na estrutura do TiO_2 a banda Soret sofre um desvio para 471 nm, comprimento de onda que irá ser usado posteriormente para estudar a geração das ondas fotoacústicas, uma vez que é o comprimento de onda onde a molécula absorve uma maior quantidade de luz. O filme de MnTPP está otimizado para absorver cerca de 1,2 a 532 nm e é possível observar a saturação do espectro na zona da banda Soret.

3.3.2. Morfologia dos materiais

A estrutura morfológica dos materiais foi estudada através da técnica de SEM, de maneira a analisar parâmetros como a espessura e a composição dos filmes. A Figura 26 apresenta imagens detalhadas da parte lateral dos materiais piezofotónicos.

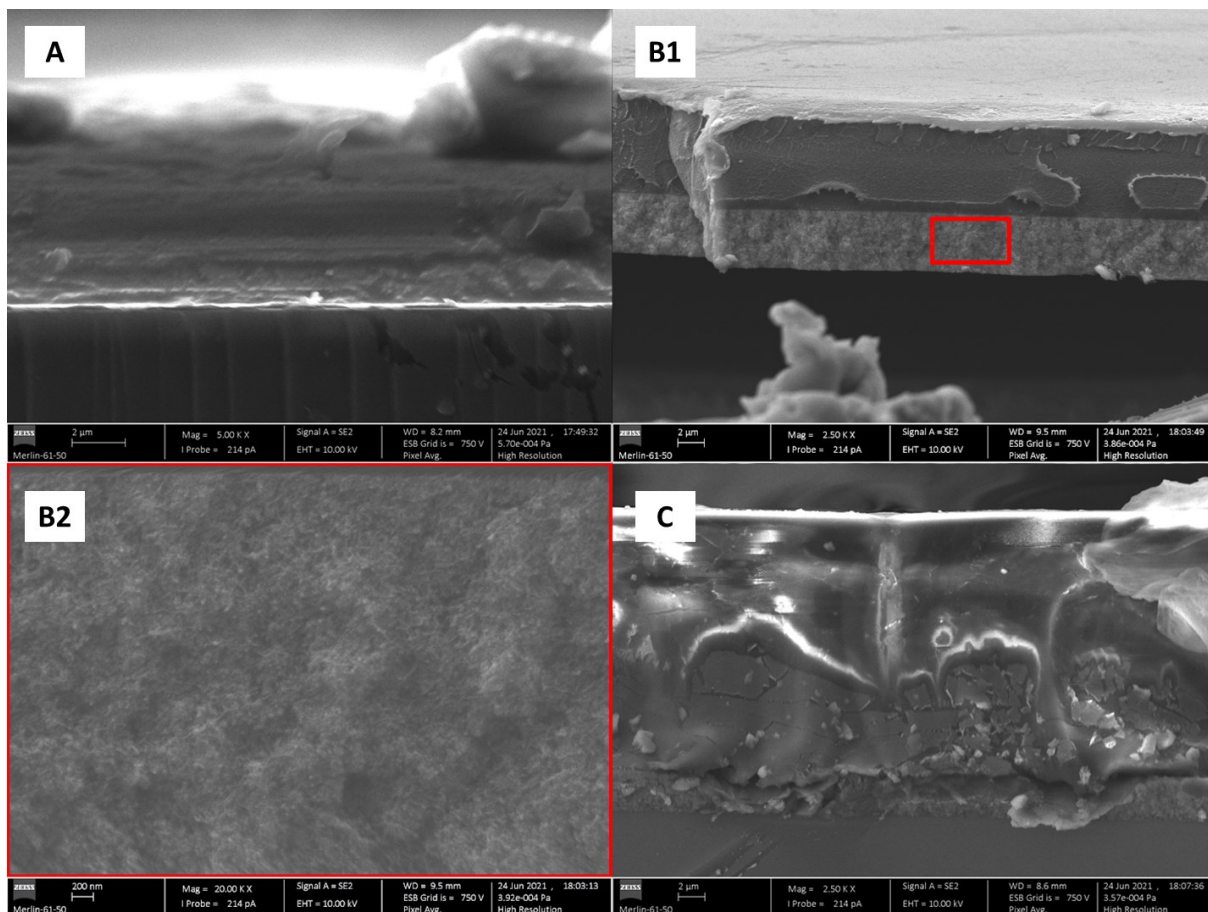


Figura 26: Imagens SEM dos materiais piezofotônicos recolhidas (vista lateral): (A) $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$; (B1) $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ e (B2) ampliação da região de TiO_2 (C) $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PDMS}$.

A zona que se encontra na parte inferior, de certa forma, mais escura e homogênea, diz respeito ao vidro no qual o filme está depositado. A Figura 26A é relativa ao filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$ e poderá conter uma quantidade significativa de silicone, uma vez que a performance fotoacústica foi estudada num momento anterior à obtenção das imagens por SEM. Para além disso, é possível observar alguns filamentos ao longo do vidro, que se devem a partículas de ouro e alumínio que foram adicionadas para facilitar a obtenção das imagens. O filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ permite isolar o material do vidro no qual está depositado, sendo que a Figura 26B ilustra o filme sem o vidro. A Figura 26C diz respeito ao filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PDMS}$.

Em qualquer uma das imagens é possível observar uma zona mais clara que diz respeito à camada fina de TiO_2 . Estudou-se a composição atômica de cada um dos filmes, nomeadamente a presença átomos de carbono (C) e titânio (Ti), entre outros elementos como silício (Si) ou magnésio (Mg). A espessura da camada de TiO_2 foi obtida pela análise da presença titânio, e, do mesmo modo, também a camada de polímero pode ser estudada pela presença de átomos de carbono. Na verdade, acreditamos que os polímeros, tanto o PS como o PDMS, se infiltram na estrutura do

TiO₂. Contudo, não foi possível obter essa confirmação por SEM, uma vez que as amostras enviadas continham MnTPPS adsorvida ao TiO₂, que também é composta maioritariamente por átomos de carbono. Esta limitação pode ser levantada pela análise dos materiais sem a molécula de MnTPPS adsorvida ao TiO₂. Ainda assim, a ampliação na Figura 26B2, na zona relativa ao TiO₂ aparenta ter regiões mais escuras, que provavelmente estarão relacionadas com o filme de poliestireno infiltrado na estrutura do TiO₂. A composição de cada filme obtida através de SEM pode ser consultada no Anexo V.

De notar que o filme TiO₂_MnTPPS_PDMS tem uma espessura cerca de duas vezes maior que o filme TiO₂_MnTPPS_PS, e isto poderá ser explicado por uma maior viscosidade do PDMS em relação ao PS, uma vez que o programa de rotações utilizado foi o mesmo.

Determinados os valores da absorção e da espessura dos materiais, foi possível calcular o coeficiente de absorção linear, segundo a expressão $\mu_a = 2,3A/l$, para os comprimentos de onda 471 e 532 nm. Embora os filmes TiO₂_MnTPPS_PS e TiO₂_MnTPPS_PDMS apresentem espessuras de 10 e 20 μm , apenas foi considerada a região que absorve, que corresponde à camada de TiO₂ com MnTPPS adsorvida, uma vez que a camada de polímero é transparente nestes comprimentos de onda (Figura 27). É ainda possível observar na imagem a infiltração do material de expansão térmica.

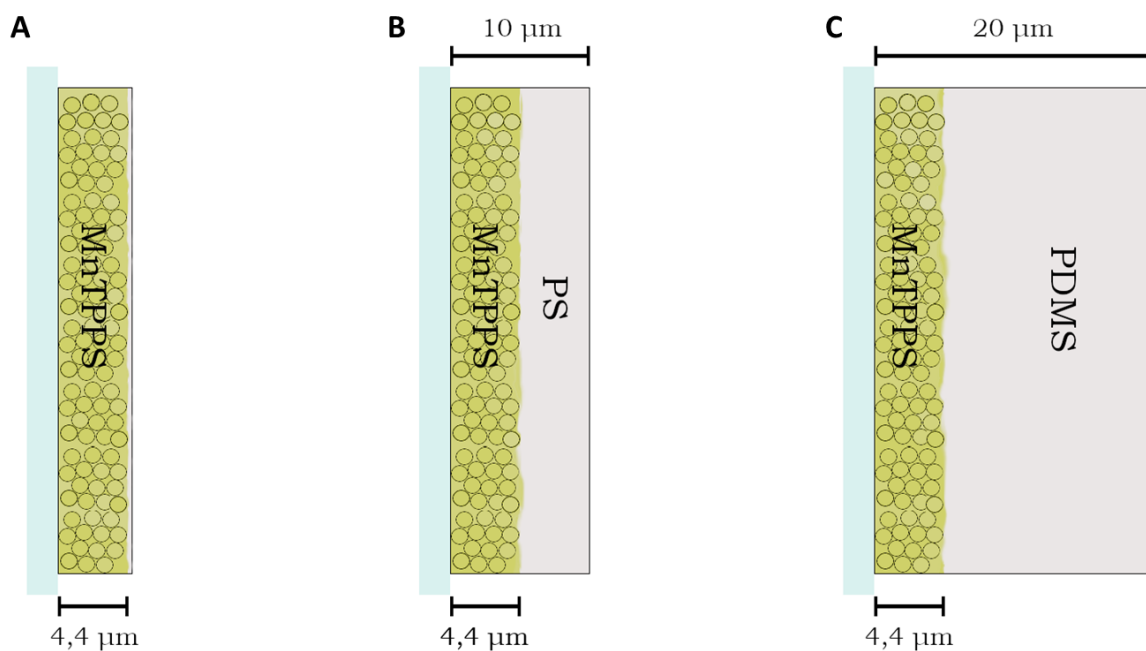


Figura 27: Representação dos materiais. As regiões do polímero e a que absorve estão proporcionais, enquanto as nanopartículas de TiO₂ (círculos) não estão à escala: (A) TiO₂_MnTPPS com silicone, (B) TiO₂_MnTPPS_PS e (C) TiO₂_MnTPPS_PDMS. O material de expansão térmico está infiltrado na estrutura do TiO₂.

A Tabela 6 apresenta as propriedades dos materiais piezofotônicos estudados nesta secção, tais como a espessura do filme, as absorções a 471 e 532 nm, e o respetivo coeficiente de absorção linear.

Tabela 6: Propriedades dos materiais piezofotônicos; $^a\mu_a = 2,3A/l$, coeficiente de absorção Neperiano.

Filme	Espessura (μm)	Comprimento de Onda (nm)	Absorção	μ_a^a (mm^{-1})
TiO₂_MnTPPS	4,4	471	1,0	523
		532	0,26	136
TiO₂_MnTPPS_PS	4,4 + 5,6	471	1,0	523
		532	0,26	136
TiO₂_MnTPPS_PDMS	4,4 + 15,6	471	1,0	523
		532	0,26	136
MnTPP	70	471	>5,0	>164
		532	1,2	39

Em termos comparativos, podemos concluir que os valores de μ_a dos materiais propostos neste trabalho são superiores aos valores do material de referência da MnTPP dispersa em poliestireno. Estas conclusões são bastante positivas e promissoras, mas a baixa absorção de luz por parte destes novos materiais é, de facto, o maior desafio com o qual este trabalho se depara.

3.3.3. Influência da duração do pulso do laser

Foram realizadas experiências com os lasers de nanossegundos, picossegundos e femtossegundos, de modo a levantar as limitações associadas à duração do pulso do laser. Uma vez que o nosso laser de picossegundos está limitado a 532 nm, tendo em consideração o espectro de absorção dos materiais, os estudos em nanossegundos foram realizados com excitação nesse comprimento de onda, com uma fluência de energia de 2 mJ cm^{-2} . No que toca ao laser de femtossegundos, a experiência foi realizada com uma fluência de $1,96 \times 10^{-12} \text{ mJ/cm}^2$ (3 mW com uma abertura de 5 mm), igualmente a 532 nm. As ondas fotoacústicas foram detetadas por um transdutor de 225 MHz e a configuração utilizada para qualquer uma das experiências foi a de irradiação frontal, que está ilustrada na Figura 12.

Como referido anteriormente, é importante estarem reunidas as condições de confinamento térmico e confinamento ótico. O coeficiente de absorção linear é igual a 136 mm^{-1} para os filmes com poliestireno e com polidimetilsiloxano. As velocidades de propagação do som

no primeiro e no segundo casos são 2400 e 1100 m s^{-1} , respetivamente, e os valores de difusividade térmica são de $2,0 \times 10^{-7}$ e $1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,^{3,10} respetivamente. Através das Equações 3 e 4 tem-se, respetivamente, $\tau_{th} = 0,27 \text{ s}$ e $\tau_s = 3,1 \text{ ns}$ para o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, e $\tau_{th} = 0,49 \text{ s}$ e $\tau_s = 6,7 \text{ ns}$ para o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$. A condição de confinamento térmico está estabelecida para os dois filmes em qualquer um dos lasers, mas a condição de confinamento ótico apenas se verifica nos lasers de picossegundos e femtossegundos. De notar que, apesar de τ_s ser maior que τ_L no laser de nanossegundos no caso do filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$, como requerido pela condição de confinamento ótico, estes valores são praticamente iguais. Para além disso, foi referido anteriormente que quando se trata de regime de pulso curto, se tem $1/\mu_a \gg c\tau_L$. Os dois parâmetros foram calculados e encontram-se representados na Tabela 7 para cada um dos lasers.

Tabela 7: Parâmetros calculados e estimativa de regime de pulso curto ou pulso longo. Os dados usados para os cálculos encontram-se no Anexo I

Duração do Pulso	$c\tau_L$ (m)		$1/\mu_a$ (m)		Regime
	PS	PDMS	PS	PDMS	
6 ns	$1,44 \times 10^{-5}$	$6,48 \times 10^{-6}$	$7,36 \times 10^{-6}$	$7,36 \times 10^{-6}$	Pulso Longo
30 ps	$7,20 \times 10^{-8}$	$3,24 \times 10^{-8}$	$7,36 \times 10^{-6}$	$7,36 \times 10^{-6}$	Pulso Curto
128 fs	$3,07 \times 10^{-10}$	$1,38 \times 10^{-10}$	$7,36 \times 10^{-6}$	$7,36 \times 10^{-6}$	Pulso Curto

A observação da tabela permite concluir que, para ambos os casos, e apesar de $1/\mu_a > c\tau_L$ para o laser de nanossegundos, esta diferença é pouco expressiva (menos de uma ordem de grandeza), pelo que se pode considerar que as condições de pulso curto não estão reunidas, o que indica que o perfil temporal dos pulsos fotoacústicos está limitado pela largura do pulso do laser.¹⁸ Portanto, neste regime a amplitude de pressão segue a Equação 15.

A Figura 28 representa as ondas fotoacústicas e a distribuição de frequências obtida por FFT, no qual foi utilizado um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso 4–6 ns) e as ondas foram detetadas por um transdutor de contacto de 225 MHz. De notar que, a resposta deste transdutor está dentro de -6 dB (isto é, uma redução da potência por um fator de 4) da sua sensibilidade máxima a 225 MHz numa gama de frequências entre 88 e 318 MHz.

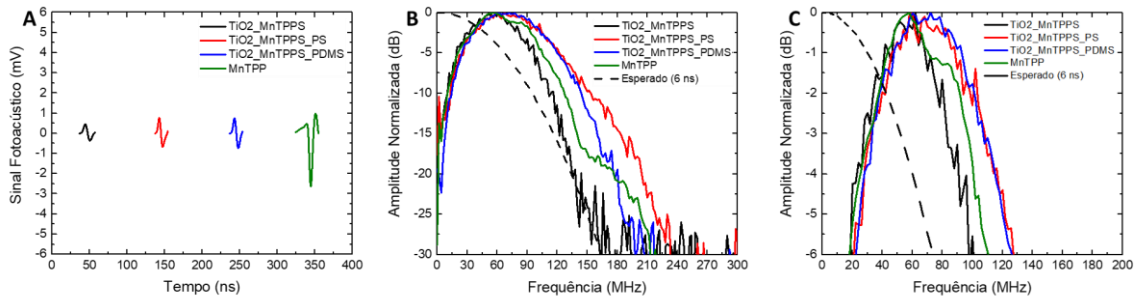


Figura 28: Sinais fotoacústicos obtidos com o laser de 6 ns (2 mJ cm^{-2}) a 532 nm: (A) ondas detetadas com o transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. A linha a tracejado representa a FFT de um pulso de laser Gaussiano com um FWHM de 6 ns; (C) largura de banda com limite inferior estabelecido a -6 dB. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VI; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

A análise da Figura 28 permite reportar valores bastante grandes para as larguras de banda, quando comparados com os valores reportados na literatura. Os nossos lasers não são estritamente gaussianos, mas podem ser descritos aproximadamente pela expressão

$$p(t) = p_0 \exp[-4 \ln(2)(t/\tau_L)^2], \quad \text{Equação 25}$$

o que permite fazer uma aproximação através de tratamento por FFT do perfil do laser de nanossegundos que seria de esperar no domínio de frequências. As larguras de banda das ondas fotoacústicas são semelhantes à do pulso de laser com $\tau_L = 6 \text{ ns}$, no qual se obtêm larguras de banda de 110 MHz a -6 dB e 136 MHz a -10 dB, para o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$. É de notar que estes resultados são bastante promissores, mas estão limitados pela largura do pulso de laser, τ_L . A utilização de pulsos mais curtos permite levantar esta limitação.

As Figuras 29 e 30 representam as ondas fotoacústicas e as distribuições de frequências obtidas por FFT, no qual foram utilizados um laser Nd:YAG de picossegundos EKSPLA PL 2143 A, com um pulso de 30 ps e uma frequência de 10 Hz e um laser Nd:YAG de femtossegundos *Spectra-Physics Solstice-100F*, com um pulso de 128 fs e uma frequência de 1000 Hz, respetivamente.

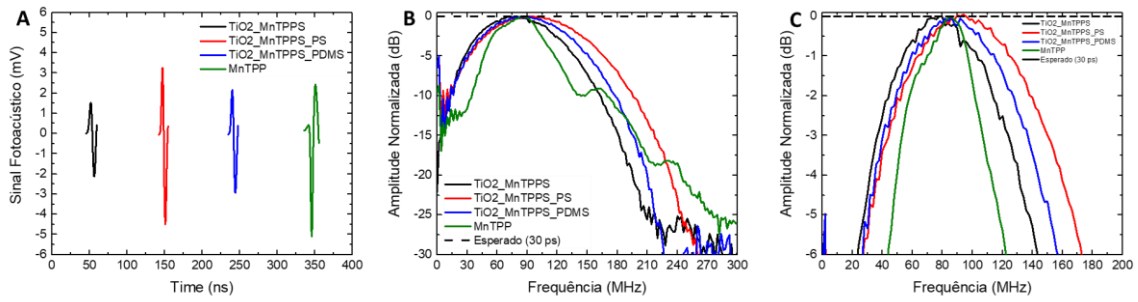


Figura 29: Sinais fotoacústicos obtidos com o laser de 30 ps (2 mJ cm^{-2}) a 532 nm: (A) ondas detetadas com o transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. A linha a tracejado representa a FFT de um pulso de laser Gaussiano com um FWHM de 30 ps; (C) largura de banda com limite inferior estabelecido a -6 dB. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VI; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

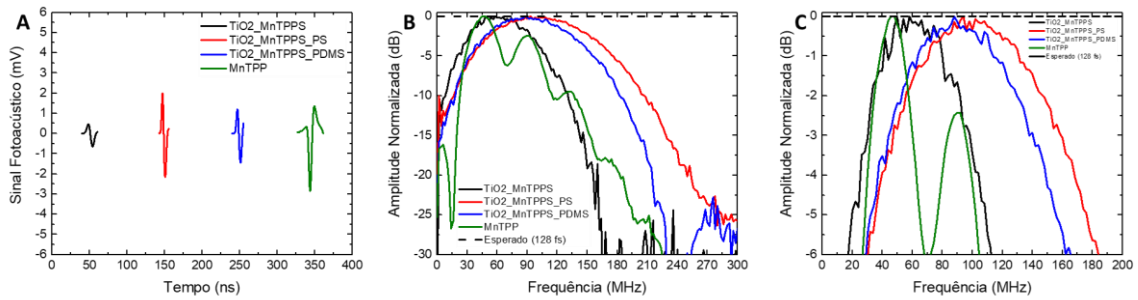


Figura 30: Sinais fotoacústicos obtidos com o laser de 128 fs ($1,96 \times 10^{-12} \text{ mJ cm}^{-2}$) a 532 nm: (A) ondas detetadas com o transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. A linha a tracejado representa a FFT de um pulso de laser Gaussiano com um FWHM de 128 fs; (C) largura de banda com limite inferior estabelecido a -6 dB. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VI; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

As experiências com os lasers de 30 ps e 128 fs estão no regime de pulso curto e o máximo espectral da onda fotoacústica é determinada pela dimensão da fonte acústica e pela a velocidade do som, isto é, $f = \mu_a \times c_s = 1/\tau_s$.⁸⁵ A Figura 29 mostra que as larguras de banda tornam-se 147 MHz a -6 dB e 170 MHz a -10 dB, para o filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, que são consistente com $f = 326 \text{ MHz}$. Estes valores de larguras de banda são maiores que aqueles reportados na literatura, como mostra a Tabela 2. De notar que estes valores de larguras de banda foram obtidos utilizando um espelho de quartzo de 1 cm entre o filme e o detetor, pelo que as frequências mais altas podem ser significativamente atenuadas. Com o laser de femtossegundos foram obtidas larguras de banda de 155 MHz a -6 dB e 192 MHz a -10 dB, para o filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, que são valores notavelmente grandes.

A Tabela 8 resume os valores das frequências centrais e das larguras de banda a -6 e -10 dB para cada um dos filmes e, do mesmo modo, para cada laser. De notar que, para além do alargamento das larguras de banda para pulsos de menor duração, também as frequências centrais

sofrem um desvio para valores maiores, na generalidade dos casos. Os valores obtidos com os nossos filmes são bastante consistentes com aqueles do filme de referência de MnTPP.

Tabela 8: Comparação das performances entre os diferentes filmes estudados: frequência central, e larguras de banda a -6 e -10 dB, para os lasers de 6 ns, 30 ps e 128 fs.

Filme	Frequência Central (MHz)			Largura de Banda a -6 dB (MHz)			Largura de Banda a -10 dB (MHz)		
	6 ns	30 ps	128 fs	6 ns	30 ps	128 fs	6 ns	30 ps	128 fs
TiO₂_MnTPPS (Silicone)	58	79	61	82	121	97	106	151	123
TiO₂_MnTPPS_PS	68	96	103	108	148	156	141	183	192
TiO₂_MnTPPS_PDMS	74	87	88	105	131	137	130	166	165
MnTPP	56	86	47	93	80	78	118	136	113

3.3.4. Caracterização de frequências a 471 nm

Uma limitação dos filmes propostos neste trabalho é a baixa absorção a 532 nm, apesar de os valores de frequências neste comprimento de onda reportados na secção anterior serem bastante promissores. Neste sentido, fez-se a caracterização das ondas fotoacústicas com excitação no comprimento de onda onde a absorção é máxima, ou seja, na zona da banda Soret. As ondas fotoacústicas foram geradas por um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm e com uma fluência de energia de 10 mJ cm⁻², no qual foi utilizada uma configuração de irradiação frontal representada na Figura 12.

O estudo foi feito utilizando os filmes TiO₂_MnTPPS, TiO₂_MnTPPS_PS e TiO₂_MnTPPS_PDMS, que apresentam uma absorção de 90 % da luz incidente, e do filme de referência de MnTPP, cuja absorção neste comprimento de onda é superior a 99 % da luz. De

notar que, durante a fase experimental, foram realizados vários ensaios independentes e os filmes foram devidamente repostos caso fossem notados danos significativos, como resultado da sua utilização, tendo sido possível encontrar uma consistência regular e reproduzível dos sinais fotoacústicos gerados pelos filmes e das respectivas distribuições de frequências. As ondas fotoacústicas geradas para cada um dos materiais e as respectivas distribuições de frequências estão representadas na Figura 31. Para o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$ foi utilizado silicone como gel acoplador enquanto para os restantes foi utilizado gel de água.

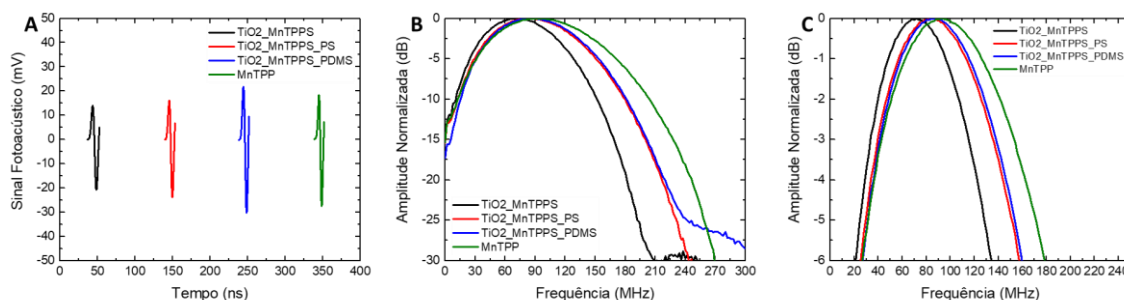


Figura 31: Caracterização dos materiais piezofotônicos a 471 nm: (A) Ondas fotoacústicas detetadas pelo transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VII; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

A análise da Figura 31A permite verificar um aumento da intensidade do sinal fotoacústico nos filmes que contêm uma camada de polímero aplicada por *spin coating*, o que seria de esperar devido a uma expansão térmica mais eficiente. Estes estão próximos dos valores do filme de MnTPP . Para além disso, o filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$ tem um sinal fotoacústico mais intenso que o filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, que pode ser explicado por um maior coeficiente de Grüneisen por parte do PDMS (0,9),⁸⁴ relativamente ao PS (0,7).⁸⁵

No que diz respeito à distribuição de frequências, apresentada na Figura 31B, é possível verificar que há um desvio da frequência central para valores mais altos nos filmes com polímero, $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$ e $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$, sendo que a distribuição de frequências de ambos é bastante semelhante, relativamente ao filme sem polímero. As larguras de banda obtidas são bastante amplas e os seus valores estão resumidos mais à frente na Tabela 9.

A resposta deste transdutor está dentro de -6 dB (isto é, uma redução da potência por um fator de 4) da sua sensibilidade máxima a 225 MHz numa gama de frequências entre 88 e 318 MHz. Assim, a contribuição das frequências abaixo de 100 MHz para o sinal observado tende a ser subestimada. Foram obtidas larguras de banda amplas, bastante próximas do filme de MnTPP , com valores de 133 MHz a -6 dB e 167 MHz a -10 dB para o filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, e 133 MHz

a -6 dB e 166 MHz a -10 dB para o filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$. Estes são valores bastante promissores, contudo, e tal como abordado na secção anterior, encontram-se limitados pela largura do pulso de laser, uma vez que o processo ocorre em regime de pulso longo.

Uma vez que a utilização de pulsos de laser na ordem dos femtossegundos permite reunir as condições de confinamento térmico e de stress, sendo as ondas fotoacústicas geradas em regime de pulso curto, realizaram-se estudos de frequências com um laser de 128 fs com excitação a 471 nm, de maneira a levantar esta situação. O nosso equipamento não permite saber ao certo qual a energia utilizada durante estas experiências, mas sabemos que é bastante baixo e, portanto, a geração das ondas acontece através de expansão termoelástica. Para a aquisição das altas frequências recorreu-se a um transdutor de 225 MHz e a configuração utilizada está representada na Figura 12.

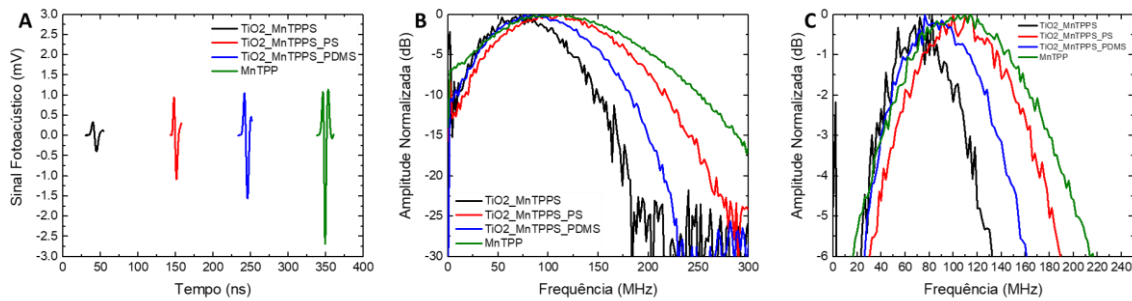


Figura 32: Caracterização dos materiais piezofotónicos a 471 nm, com laser de femtossegundos: (A) Ondas fotoacústicas detetadas pelo transdutor de 225 MHz; (B) tratamento por FFT das ondas detetadas com o transdutor. As ondas foram separadas no tempo para evitar a sua sobreposição e podem ser consultadas na íntegra no Anexo VII; O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

Como é possível observar pela Figura 32A, a intensidade da onda aumenta nos filmes que contêm polímero, sendo maior para o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$. Portanto, esta é uma tendência que naturalmente se mantém em ambos os lasers. Em regime de pulso curto há um aumento significativo da largura de banda dos materiais piezofotónicos, bem como um desvio para valores maiores da frequência máxima, relativamente às experiências realizadas em regime de pulso longo no âmbito da utilização do laser de nanossegundos. Ao contrário daquilo que acontece neste último, aqui a geração da onda fotoacústica não está limitada pela largura do pulso de laser e passa a depender apenas das propriedades intrínsecas dos materiais, como esperado da Equação 14.

A Tabela 9 resume os valores das distribuições de frequências das ondas geradas por cada um dos filmes, e para cada um dos lasers, nanossegundos e picossegundos. São apresentados os valores das frequências centrais e das larguras de banda a -6 e -10 dB.

Tabela 9: Comparação da frequência central e da distribuição de frequências das ondas geradas pelos lasers de nanossegundos e femtossegundos, com excitação a 471 nm.

Filme	Frequência Central (MHz)		Largura de Banda a -6 dB (MHz)		Largura de Banda a -10 dB (MHz)	
	6 ns	128 fs	6 ns	128 fs	6 ns	128 fs
	TiO₂_MnTPPS (Silicone)	72	78	113	110	142
TiO₂_MnTPPS_PS	82	110	133	163	167	207
TiO₂_MnTPPS_PDMS	88	90	133	137	166	177
MnTPP	42	105	152	203	192	257

Em cada um dos filmes é possível notar um desvio da frequência central para valores maiores, quando é utilizado o laser de femtossegundos. Estes valores estão bastante próximos do material de referência de MnTPP, que aliás sofre um desvio bastante acentuado para valores à volta de 100 MHz. O filme de TiO₂_MnTPPS, sem a camada fina de polímero, apresenta uma largura de banda significativamente mais ampla que os filmes reportados na literatura, com valores de largura de banda superiores a 100 MHz, tanto nos nanossegundos como nos femtossegundos.

No que toca aos filmes com camada de polímero, são possíveis verificar valores bastante promissores, com especial ênfase para o filme que contém uma camada fina de poliestireno. A utilização do laser de femtossegundos permite obter larguras de banda de 163 e 207 MHz a -6 e -10 dB, respetivamente, para o filme de TiO₂_MnTPPS_PS. Já para o filme de TiO₂_MnTPPS_PDMS os valores obtidos são 137 e 177 MHz a -6 e -10 dB. O filme de MnTPP originou valores de frequência bastante pronunciados, mas, ainda assim, os nossos filmes estão bastante equiparáveis ao filme de referência. De facto, para o filme TiO₂_MnTPPS_PDMS não há uma diferença tão significativa entre a utilização de um pulso de duração na ordem dos nanossegundos ou femtossegundos, como aquela que existe no filme TiO₂_MnTPPS_PS. O mesmo já se tinha verificado para o comprimento de onda 532 nm. Isto pode ser explicado uma

vez que a espessura do filme com PDMS é maior que a do filme com PS, o que pode resultar na atenuação acústica por parte de camadas mais afastadas da zona onde a onda é gerada.

3.3.5. Influência da energia na geração da onda fotoacústica

Segundo a Equação 2, a intensidade da onda fotoacústica gerada é proporcional à quantidade de energia aplicada no material. Mas, coloca-se a dúvida de se, na gama de energias utilizada ao longo das experiências, o perfil da distribuição de frequências sofre alguma alteração significativa quando a energia varia. Como referido anteriormente, existem algumas limitações no que toca à utilização do laser. Por exemplo, o nosso laser de nanossegundos não permite alterar manualmente a energia do laser sem alterar componentes na sua estrutura interna, como alinhar os espelhos ou alterar a voltagem. Estas intervenções poderiam causar danos indesejáveis no aparelho, portanto houve o cuidado de evitar.

Como tal, foram colocados filtros de diferente transmitância à frente do feixe do laser, estando a fluência de energia máxima limitada a cerca de 10 a 12 mJ cm⁻². As ondas fotoacústicas foram geradas por um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLO OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLO NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm, no qual foi utilizada uma configuração de irradiação frontal representada na Figura 12. As ondas fotoacústicas foram detetadas por um transdutor de contacto de 225 MHz. Antes de cada medida, a energia foi medida com um *Power Meter* (Modelo 1918-C) da *Newport*.

A Figura 33 ilustra os resultados obtidos da amplitude máxima do sinal fotoacústico em função da fluência de energia do laser, esta última a variar entre 2 e 12 mJ cm⁻². As ondas recolhidas podem ser consultadas no Anexo VIII e foram registados os máximos positivos e negativos (em módulo) para cada um dos filmes, sendo que os máximos negativos são representados por uma cor mais clara que os máximos positivos. Para melhor interpretação, também a cor dos pontos está de acordo com a composição de cores utilizada para cada um dos materiais piezofotónicos representados na Tabela 6.

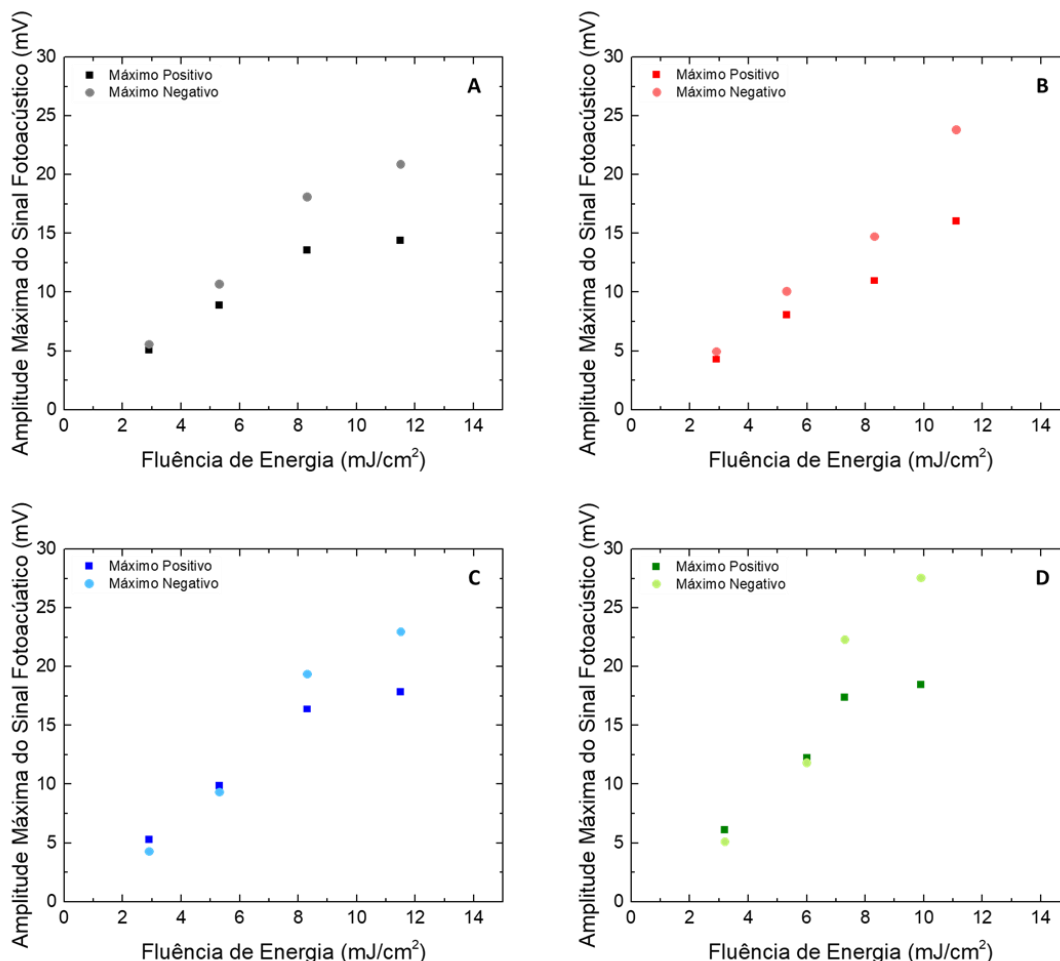


Figura 33: Representação gráfica do sinal fotoacústico correspondente à amplitude máxima em função da fluência de energia, com laser de 6 ns, para os filmes (A) TiO_2_MnTPPS ; (B) $TiO_2_MnTPPS_PS$; (C) $TiO_2_MnTPPS_PDMS$; e (D) $MnTPPS$.

A Figura 33 mostra que, nesta gama de energias, à medida que é depositada mais energia na região irradiada, há um aumento da intensidade do sinal fotoacústico, como esperado da Equação 2. Esta gama de energias é bastante moderada, pelo que sabemos que a geração da onda fotoacústica ocorre sempre através do processo termoelástico. Para além disto, esta gama de energias permite utilizar várias vezes o mesmo filme sem que este danifique, garantindo que os resultados são realmente coerentes.

A segunda fase desta secção passa por conhecer se há, ou não, alterações significativas no perfil de distribuição de frequências dos filmes quando a energia varia. Neste sentido, fez-se o tratamento por FFT das ondas fotoacústicas geradas, para cada um dos filmes, que está representado na Figura 34.

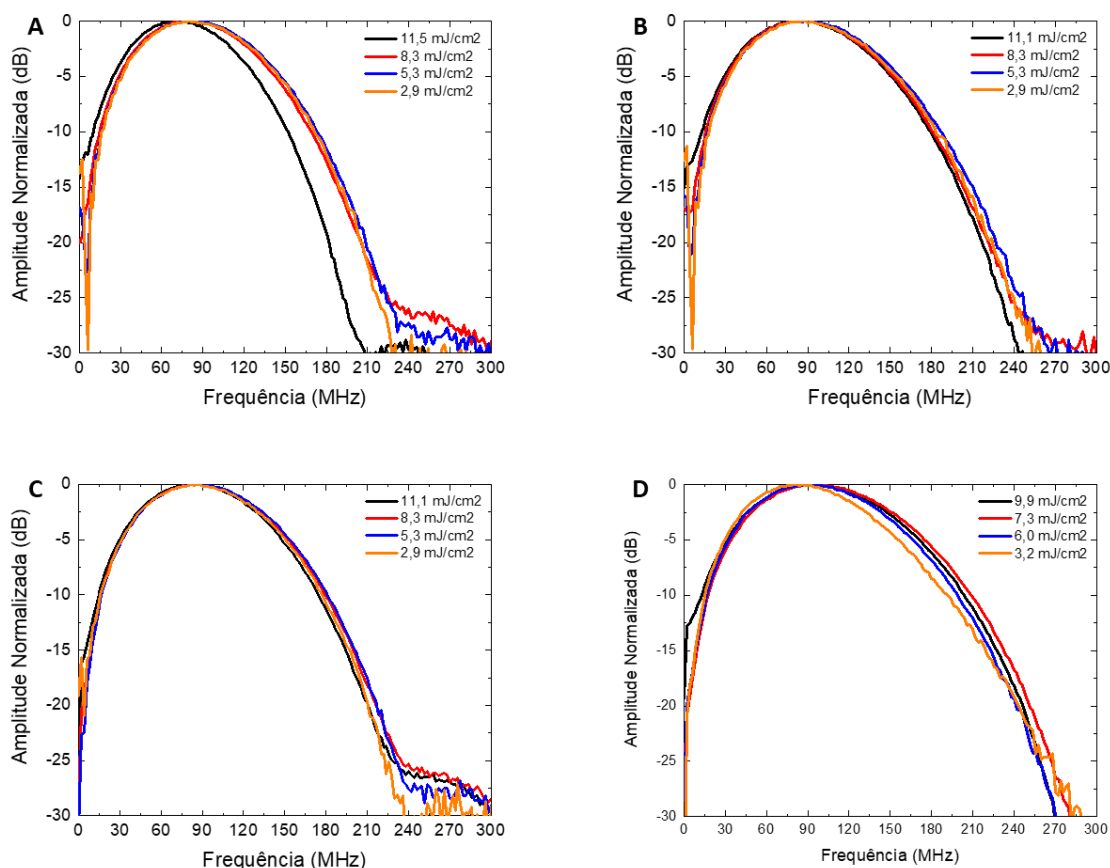


Figura 34: Distribuição de frequências, após tratamento por FFT, para várias fluências de energia com laser de 6 ns, dos sinais obtidos para os filmes: (A) $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$; (B) $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$; (C) $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$, e (D) MnTPP . O tratamento por FFT foi realizado através do OriginPro 2016®.

A análise dos gráficos da Figura 34 permite concluir que, nesta gama de energias, não há uma grande variação da frequência central, nem das larguras de banda dos filmes. Contudo, observa-se uma ligeira diferença no filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$ a $11,5 \text{ mJ cm}^{-2}$, que pode ser justificada por algum erro experimental. Esta experiência foi também realizada no laser de picossegundos a 532 nm , tendo sido verificada a mesma tendência, e pode ser consultada no Anexo IX.

O presente trabalho tem como principal preocupação a geração de ondas fotoacústicas que capazes de originar larguras de banda amplas. Neste sentido, e apesar de maiores energias gerarem ondas mais intensas como era esperado da Equação 2, pode considerar-se que esta gama de energias é suficiente para o tipo de conclusões que se pretendem retirar neste trabalho. Por exemplo, o estudo da influência da duração do pulso de laser na geração da onda fotoacústica, realizado na secção 3.3.3, foi feito com uma fluência de energia de 2 mJ cm^{-2} . Mas, sabe-se agora que se a energia fosse aumentada progressivamente até, pelo menos, 12 mJ cm^{-2} , os resultados seriam equiparáveis.

3.4. PRESSÃO ABSOLUTA

3.4.1. Medições com hidrofone de agulha a 471 nm

Uma segunda fase do estudo e caracterização dos materiais piezofotônicos passou pela medida das pressões absolutas das ondas fotoacústicas. Estas foram geradas por um laser Nd:YAG de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação no máximo da banda Soret a 471 nm e com uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} , igual aquela utilizada na caracterização das frequências. As pressões absolutas foram detetadas por um hidrofone de agulha de 30 MHz da *Precision Acoustics* (modelo *NH0200*), no qual se utilizaram a configuração e as condições representadas na Figura 13.

Nesta secção, estudaram-se os materiais representados na Figura 24 e na Tabela 6 e os resultados foram comparados com o filme de referência de MnTPP. As medidas de pressão absolutas foram realizadas apenas com excitação a 471 nm, uma vez que é o comprimento de onda no qual a absorção é igual ou superior a 90 %. A realização de experiências a 532 nm, por exemplo, poderia danificar significativamente o hidrofone dada a transparência do filme nesse comprimento de onda, uma vez que se optou por não utilizar espelho entre o filme e o hidrofone. A energia é bastante baixa, e a sua utilização poderia atenuar significativamente a onda fotoacústica. Para garantir que o laser não poderia nunca danificar o hidrofone de agulha, foi realizada uma experiência com um transdutor de imersão de 100 MHz de maneira a garantir que o sinal do laser não era registado no osciloscópio. De notar, que a energia utilizada é relativamente baixa e houve o cuidado de diminuir ao máximo a exposição do laser

A Figura 35 representa as pressões absolutas das ondas fotoacústicas geradas para cada um dos filmes em estudo.

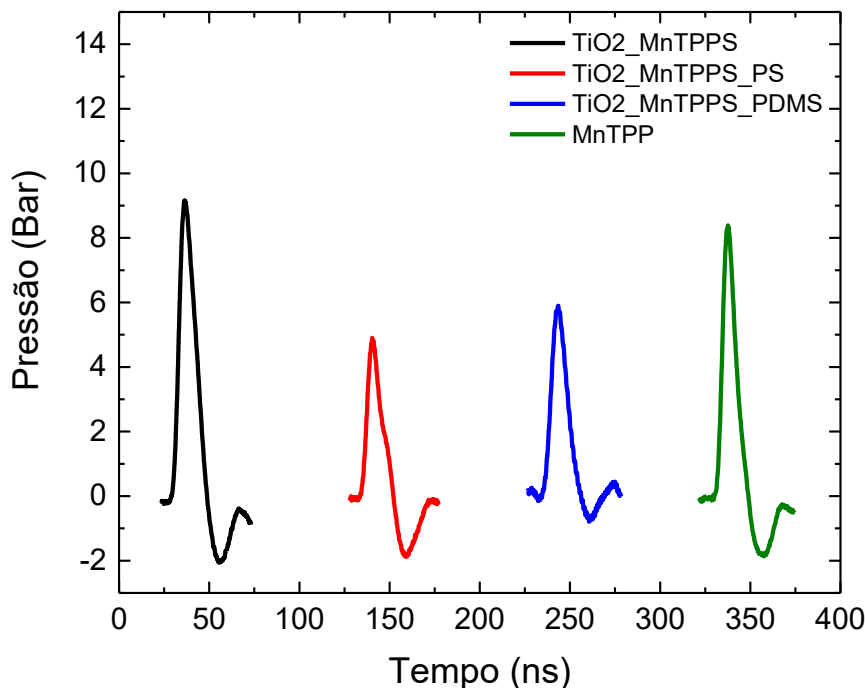


Figura 35: Pressões absolutas geradas com um laser de 6 ns (10 mJ cm^{-2}), utilizando um hidrofone de agulha de 30 MHz e respectiva calibração.

Pela análise da Figura 35 é possível verificar que as ondas fotoacústicas geradas têm um perfil maioritariamente compressivo, resultado de um confinamento eficiente.²³ Para o filme de TiO₂_MnTPPS a pressão absoluta obtida é muito semelhante à do filme de referência, com um valor de amplitude pressão de aproximadamente 9 bar. Já para os filmes que contêm uma camada de polímero sofrem uma diminuição de intensidade em relação ao primeiro, com amplitudes de pressão de 5 e 6 bar, para os filmes TiO₂_MnTPPS_PS e TiO₂_MnTPPS_PDMS, respetivamente.

Inicialmente, não era exatamente este o resultado que estávamos à espera, uma vez que a amplitude de pressão depende diretamente do coeficiente de Grüneisen (Equação 13). Contudo, existem outros parâmetros e condições que devem ser tidos em conta. A utilização do laser de nanossegundos não garante a condição de confinamento ótico, na medida em que algumas expansões térmicas ocorrem durante o aquecimento ótico e a formação da onda de pressão não está otimizada. Para além disso, é preciso ter em conta que os resultados obtidos para os valores de pressão absoluta podem estar subvalorizados, uma vez que a sensibilidade do hidrofone de 30 MHz não integra a contribuição das frequências mais altas. Por último, e talvez o principal motivo, a subvalorização dos valores obtidos pode ser também devida a diferenças de impedância entre as interfaces pelas quais as ondas fotoacústicas atravessam.^{10,35} A impedância acústica depende da densidade e da velocidade de propagação do som dos materiais, e quando um onda acústica

atravessa a interface entre materiais com uma impedância acústica diferente, dependendo dessas características, a onda pode ser mais ou menos refletida no sentido oposto ao da propagação da onda. No caso destes materiais piezofotônicos, naqueles em que foi aplicada uma camada de polímero, existe mais uma interface, podendo ser essa a razão para uma menor intensidade da onda de pressão dos filmes TiO₂_MnTPPS_PS e TiO₂_MnTPPS_PDMS em relação ao filme TiO₂_MnTPPS.

3.4.2. Cálculo da Eficiência

A eficiência de conversão de luz em som por efeito fotoacústico pode ser calculado através da razão entre a energia acústica gerada e a energia ótica fornecida ao material (Equação 19). As medidas de pressão absoluta foram feitas utilizando o laser de nanossegundos, e, portanto, a geração de ondas fotoacústicas com os nossos filmes encontra-se em regime de pulso longo. Isto significa que, tal como referido anteriormente, o perfil temporal dos pulsos fotoacústicos é igual ao dos pulsos do laser gaussiano.

Posto isto, a eficiência de conversão foi calculada para cada um dos filmes, através da Equação 19 e os valores podem ser consultados na Tabela 10.

Tabela 10: Cálculo das eficiências para cada um dos filmes a partir da Equação 19.

Filme	Fluência de Energia (mJ/cm ²)	Duração do Pulso (ns)	Pressão (Bar)	η (Eficiência de Conversão) ^a
TiO ₂ _MnTPPS (Silicone)	10,0	6,0	9,2	$3,65 \times 10^{-5}$
TiO ₂ _MnTPPS_PS	10,0	6,0	4,9	$4,29 \times 10^{-6}$
TiO ₂ _MnTPPS_PDMS	10,0	6,0	5,9	$1,50 \times 10^{-5}$
MnTPP	10,0	6,0	8,4	$1,26 \times 10^{-5}$

^a Os parâmetros utilizados para calcular a eficiência dos materiais podem ser consultados no ANEXO I.

Os cálculos realizados para a cada um dos filmes, a partir dos resultados obtidos, mostram que os materiais propostos neste trabalho apresentam uma conversão de luz em ondas de pressão com uma eficiência bastante próxima daquela do material de referência. Ainda assim, estes valores ainda estão algo distantes daqueles reportados em alguns trabalhos representados na Tabela 2.

Os nossos filmes não absorvem a totalidade da luz incidente, pelo que este pode ser um dos principais problemas destes materiais. Para além disso, estes são praticamente transparentes a 532 nm, comprimento da segunda harmónica dos laser Nd:YAG. Recorde-se ainda que os valores de pressão obtidos podem estar subestimados, uma vez que o hidrofone utilizado nas experiências pode não ser sensível às frequências mais altas que caracterizam estes materiais. Para além disso, acrescenta-se ainda o facto da impedância acústica entre as diferentes componentes do material.

CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO

4.1. ESTIMATIVA DA ESPESSURA DE MATERIAIS FINOS

4.1.1. Atenuação das ondas fotoacústicas

Uma fase inicial passou por replicar a experiência levada a cabo no trabalho de George Tserevelakis,⁷⁹ no qual foi feita uma relação entre a atenuação acústica das altas frequências e a espessura de uma camada pelo qual as ondas fotoacústicas se propagam. No seu trabalho é proposto um método indireto de medição da espessura de camadas de tinta em obras de arte, no qual a onda fotoacústica é gerada diretamente na interface laser/tinta. Como tal, eles estudaram três tintas de cor diferente, e fizeram camadas de 50, 100 e 200 μm .

No presente trabalho, utilizou-se uma tinta acrílica azul (*Ultramarine Blue*), com camadas de tinta de 25, 50, 75, 100, 150 e 200 μm , depositados sobre um vidro com cerca de 1,82 mm de espessura, como ilustrado na Figura 36. Aquilo que se pretende é, recorrendo à mesma abordagem, utilizar os nossos filmes piezofotônicos para estimar a espessura de materiais muito finos.

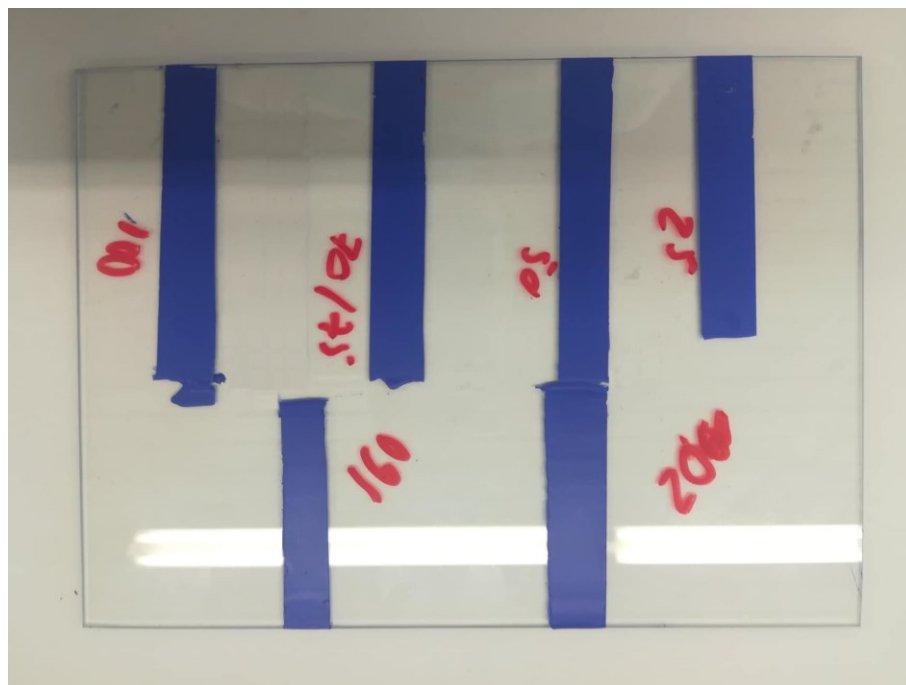


Figura 36: Fotografia representativa das camadas de tinta de diferentes espessuras.

A caracterização fotoacústica foi feita utilizando um laser de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm e uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} . De notar que foi

utilizado este comprimento de onda pelo facto de que, posteriormente, serão utilizados os materiais à base de TiO_2 com MnTPPS adsorvida, cuja absorção é máxima nessa região.

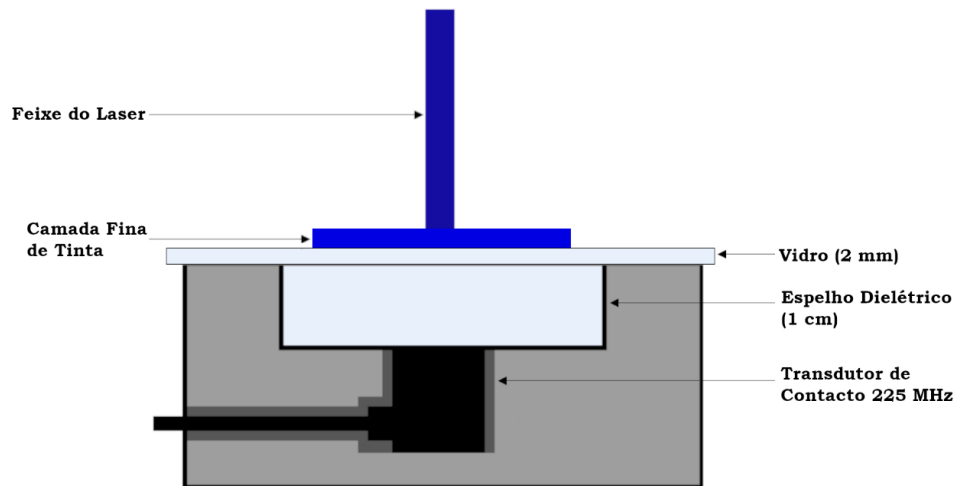


Figura 37: Configuração usada para estimar a espessura das camadas de tinta, com excitação a 471 nm e a onda a ser gerada na própria camada, usando um transdutor de 225 MHz. A imagem não está à escala.

De modo a estimar a atenuação das frequências mais altas através das camadas de tinta, foi calculada a frequência média transmitida (ATF), à semelhança do que foi feito no trabalho referido anteriormente. Este parâmetro representa a atenuação fotoacústica dentro de uma dada largura de banda, considerando a contribuição relativa de cada frequência dentro dessa gama, o que, em termos práticos, diz respeito à componente de frequência que perdurou após atravessar o meio de propagação, e decresce em função do aumento da espessura do material pelo qual atravessa.

As Figuras 38A e 38B representam, respetivamente, as distribuições de frequências obtidas para cada camada de tinta de espessura de tinta, após tratamento por FFT, e a ATF, calculada pela Equação 23, em função da espessura da camada de tinta pela qual a onda fotoacústica atravessa.

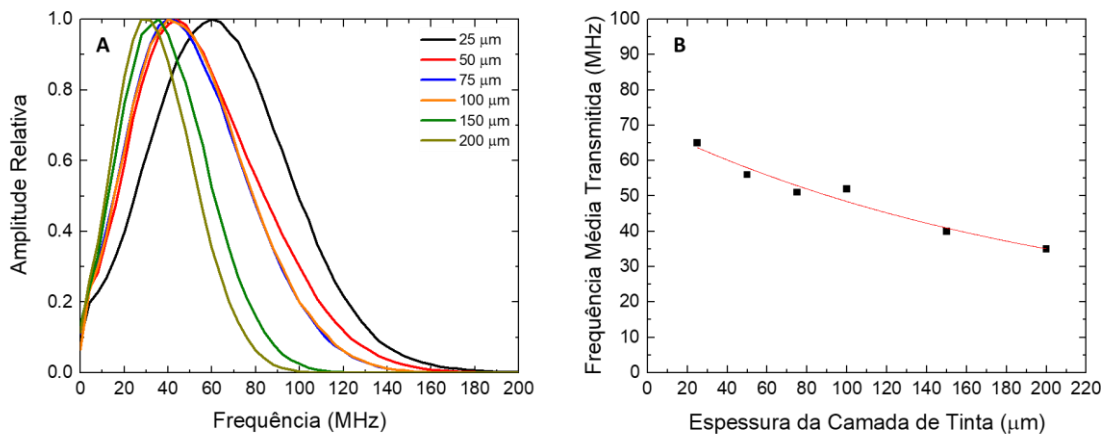


Figura 38: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de tinta. A onda fotoacústica é gerada na camada de tinta e é detetada por um transdutor de 225 MHz; A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) frequência Média Transmitida em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.

A Figura 38A mostra um desvio para frequências menores da frequência central, à medida que a espessura da camada de tinta aumenta. Do mesmo modo, também a largura de banda diminui para essa condição. Isto indica que as frequências mais altas são fortemente atenuadas no meio de propagação da onda, e essa atenuação intensifica-se à medida que a espessura aumenta. O gráfico da Figura 38B reflete esse comportamento, mostrando que a média de frequências que atravessam o material, e em função da contribuição de cada componente de frequência, diminui com a espessura. Neste sentido, foi feito o ajuste utilizando uma equação de decaimento exponencial, do tipo $y = A \exp(-x/t) + y_0$, tendo sido obtidos os parâmetros $A = 56,701$, $t = 207,338$ e $y_0 = 13,430$. Os resultados obtidos mostram um comportamento semelhante àqueles reportados no trabalho de Tserevelakis.

4.1.2. Atenuação das ondas fotoacústicas geradas por materiais piezofotônicos

Como referido anteriormente, é possível obter uma estimativa aproximada da espessura de camadas de tinta extremamente finas, de forma indireta, através da análise da atenuação das frequências à medida que a onda fotoacústica se propaga através do material. Na secção anterior, as ondas fotoacústicas são geradas pela camada de tinta, no qual se faz incidir o feixe de laser. Neste sentido, propõe-se uma nova abordagem a esta aplicação, no qual a onda é gerada por um filme piezofotônico e atravessa um material de determinada espessura até chegar ao detetor. Pretendemos tirar partido das amplas larguras de banda que caracterizam os materiais piezofotônicos estudados no capítulo 3, que serão atenuadas à passagem pelo material.

Os filmes de tinta usados neste estudo são aqueles representados na Figura 36, com espessuras compreendidas entre os 25 e os 200 μm , sendo que aqui existe um ponto no qual não há qualquer camada pela qual a onda terá que atravessar.

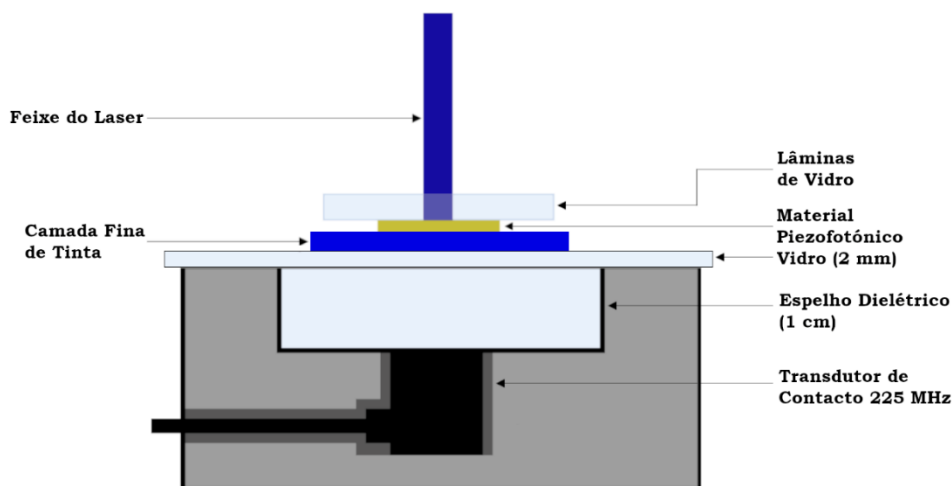


Figura 39: Configuração usada para estimar a espessura das camadas de tinta, com excitação a 471 nm e a onda a ser gerada por um material piezofotônico, usando um transdutor de 225 MHz. A imagem não está à escala.

Para gerar as ondas fotoacústicas foi utilizado um laser de nanossegundos (EKSPLO OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLO NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm e uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} . As Figuras 40A e 40B representam, respetivamente, as distribuições de frequências após tratamento por FFT das ondas geradas e a ATF para cada espessura, obtida a partir da Equação 23.

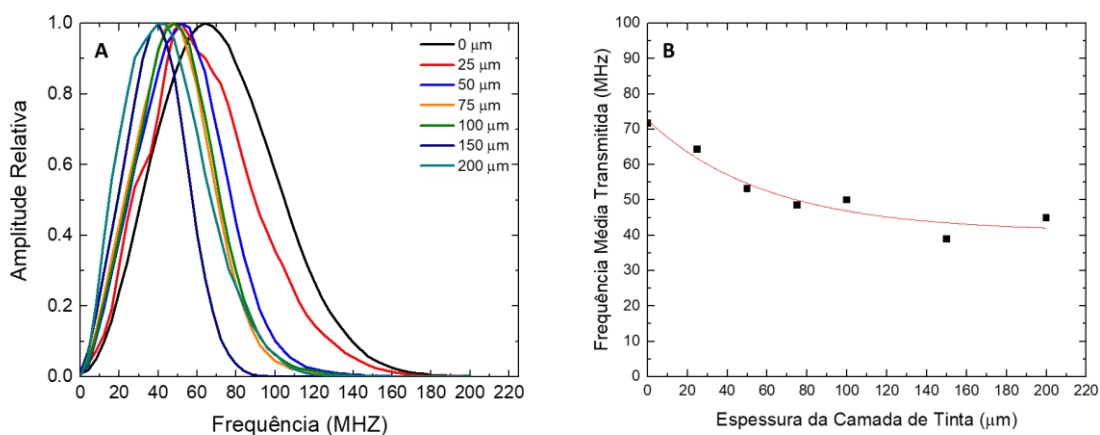


Figura 40: Estimativa aproximada da espessura de camadas finas de tinta. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ e é detetada por um transdutor de 225 MHz; A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) ATF em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.

Neste caso, em que a onda é gerada no material piezofotônico ao invés da tinta, as ondas fotoacústica geradas são caracterizadas por uma frequência central maior, quando comparado com os filmes de tinta para as espessuras homólogas, e por larguras de banda mais amplas, como observado na Figura 40A. Fez-se o ajuste utilizando uma equação de decaimento exponencial, do tipo $y = A \exp(-x/t) + y_0$, tendo sido obtidos os parâmetros $A = 31,634$, $t = 59,732$ e $y_0 = 40,960$.

Para além do filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, este estudo foi realizado para os filmes $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$ e MnTPP , e os resultados estão representados nas Figuras 41 e 42, respetivamente.

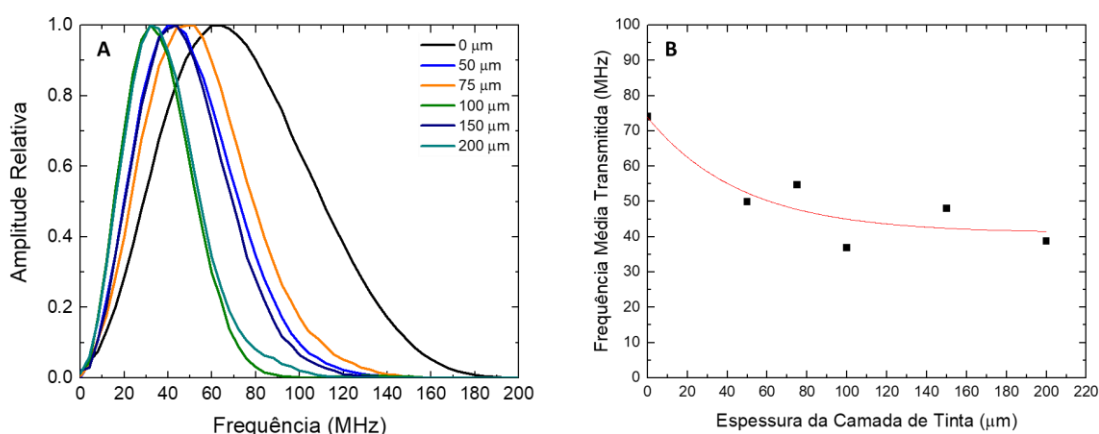


Figura 41: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de tinta. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$ e é detetada por um transdutor de 225 MHz; A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) frequência Média Transmitida em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.

Embora os pontos obtidos para o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$ estejam mais dispersos em relação ao ajuste, é possível concluir que se mantém uma tendência de decaimento exponencial da ATF à medida que a espessura das camadas de tinta aumenta. Os parâmetros obtidos, para a equação do decaimento $y = A \exp(-x/t) + y_0$, são $A = 32,893$, $t = 46,876$ e $y_0 = 40,944$.

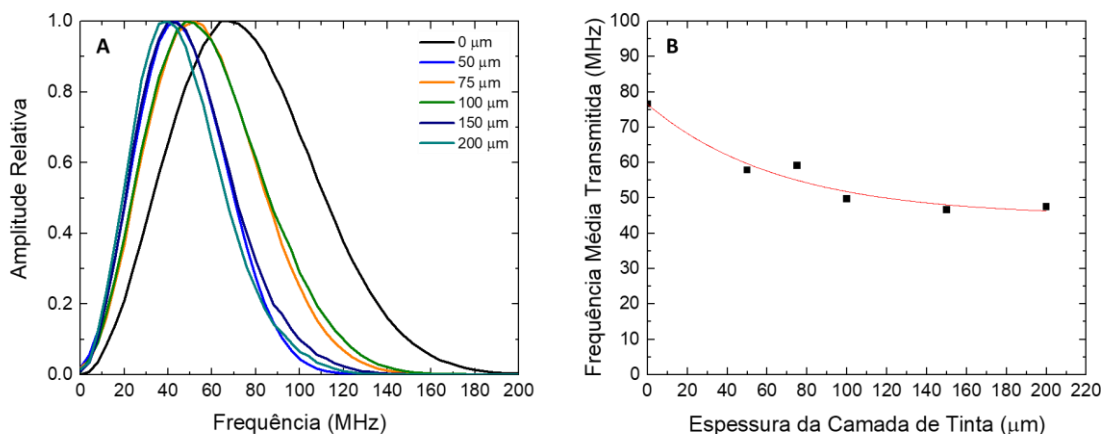


Figura 42: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de tinta. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de MnTPP e é detetada por um transdutor de 225 MHz: A) distribuição de frequências após tratamento por FFT; B) frequência Média Transmitida em função da Espessura da Camada de Tinta, com ajuste de decaimento exponencial.

Para o filme de MnTPP, os parâmetros da equação obtidos são $A = 31,752$, $t = 66,419$ e $y_0 = 44,755$.

4.1.3. Estimativa da espessura de um objeto

Uma segunda fase deste processo passou pela estimativa da espessura de um objeto, constituído por camadas de tinta de diferentes espessuras, a partir do ajuste obtido para os vários materiais piezofotônicos. A fotografia desse objeto está ilustrada na Figura 43, no qual é possível observar uma área com as letras “U” e “C” desenhadas. No que diz respeito à letra “U”, a tinta foi aplicada fazendo deslizar uma lâmina de vidro, de modo a espalhar a tinta sobre uma área delimitada por camadas de fita cola, de uma forma homogénea. Para além disso, o número de camadas de fita cola é propositadamente diferente, de modo a ser possível obter várias espessuras. Relativamente à letra “C”, a tinta foi aplicada com um pincel, pelo que é possível observar algumas irregularidades ao longo da área pintada.



Figura 43: Fotografia representativa do desenho, com as letras “U” e “C”.

Para o estudo, foi utilizado um laser de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm e uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} . A configuração usada é semelhante àquela representada na Figura 39 e foram realizadas medidas em diversos pontos, conforme representado na Figura 44, no qual cada ponto está representado por uma cruz vermelha. Para além disso, está representado o material piezofotônico utilizado durante as experiências, mostrando uma sobreposição eficiente do filme em cada ponto.

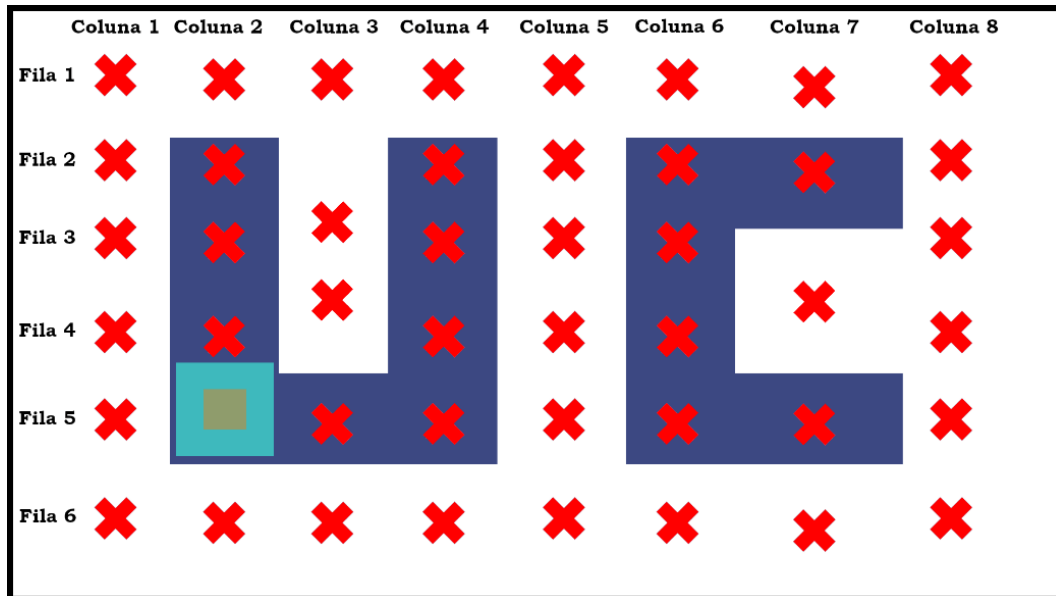


Figura 44: Representação esquemática dos pontos (cruz vermelha) sujeitos às ondas fotoacústicas para a estimativa da espessura do material, no qual é possível observar a sobreposição do material piezofotônico no material

Nesta experiência, foram utilizados todos os materiais piezofotônicos, isto é, $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$ e MnTPP , conforme os valores do ajuste obtidos anteriormente. Para as colunas 1 a 4 e 6, foi utilizado o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$. Para a coluna 5 utilizou-se o filme de MnTPP e para as colunas 7 e 8 o filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$. O filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$ foi aquele cujo ajuste é melhor, e, por esse motivo, foi utilizado em mais pontos.

Como referido anteriormente, as medidas foram realizadas em cada ponto, representado por uma cruz vermelha, e seguiu-se o tratamento das ondas fotoacústicas geradas por FFT. Neste sentido, utilizou-se a Equação 23 para calcular a ATF em cada ponto, numa gama de 1 a 200 MHz, de modo a obter a frequência média transmitida através da contribuição de cada frequência. Os valores obtidos estão representados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores da ATF obtidos, após tratamento por FFT das ondas fotoacústicas geradas nos diversos pontos, a partir da Equação 23.

Frequência Média Transmitida (MHz)								
Fila	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6	Coluna 7	Coluna 8
1	64,94	57,44	65,51	65,51	63,78	65,51	71,07	83,23
2	64,94	46,75	61,61	50,17	63,78	40,01	39,42	83,23
3	64,94	49,89	61,61	49,25	63,78	42,59	50,29	70,26
4	66,36	50,89	61,61	50,64	72,78	42,59	50,29	70,26
5	66,36	46,88	50,20	54,77	72,78	51,11	45,44	71,06
6	66,36	66,94	66,94	66,94	72,78	66,94	70,43	71,06

A partir da equação do decaimento exponencial, $y = A \exp(-x/t) + y_0$, foi calculada a espessura do objeto em cada ponto, utilizando os valores dos parâmetros obtidos anteriormente através da calibração para cada um dos filmes. A estimativa da espessura, para cada ponto, está representada na Tabela 12. Para facilitar a visualização dos dados, as espessuras menores estão representadas por cores mais quentes, enquanto as espessuras maiores por cores frias.

Tabela 12: Estimativa da espessura para cada ponto.

Estimativa da Espessura (μm)								
Fila	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6	Coluna 7	Coluna 8
1	21,63	50,08	19,78	19,78	34,53	19,78	4,21	-11,87
2	21,63	113,60	33,26	88,57	34,53	195,84	207,84	-11,87
3	21,63	90,39	33,26	94,71	9,01	156,01	59,87	5,50
4	17,07	84,05	33,26	85,59	9,01	156,01	59,87	5,50
5	17,07	112,49	88,37	62,55	9,01	82,65	95,04	4,23
6	17,07	15,23	15,23	15,23	9,01	15,23	5,23	4,23

A visualização dos resultados através do código de cores permite concluir, numa fase inicial, que há uma relação entre a espessura do objeto em estudo e a atenuação de frequências, o que seria de esperar. Desde logo, é possível distinguir as letras “U” e “C”, com uma cor em tons de azul, da área envolvente representada por cores quentes. Para além disso, era sabido que a letra “C” que

apresentava uma espessura maior em relação à letra “U”, uma vez que foi pintada recorrendo a um pincel. Este facto reflete-se no código de cores com um azul mais escuro na parte superior da letra “C”, e esta espessura foi confirmada recorrendo a um micrómetro da marca *TRESNA*[®], tendo sido obtidos valores de 200 μm nessa região. Na região envolvente das letras, no qual não há tinta, a espessura real é 0 μm , mas a estimativa da espessura revela um desvio significativo ao valor real. Isto pode ser devido ao facto de o vidro no qual foi feita a calibração (vidro da Figura 36) ter uma espessura diferente do vidro no qual foi estudada a espessura do objeto (vidro da Figura 43).

No que diz respeito à letra “U”, esta apresenta uma espessura real ao longo da sua área que vai desde os 80 aos 100 μm , ou seja, cerca de 100 μm menor que a espessura da região superior da letra “C”, o que se verifica no código de cores com uma cor azul mais clara. Os resultados obtidos encontram-se próximos dos valores reais. Na parte interior das letras, apesar de se ter tido o cuidado de haver um espaçamento superior a 2,5 cm (largura do quadrado de vidro no qual o material piezofotónico está depositado), é possível que o filme não esteja devidamente sobreposto, tendo essa espessura sido sobrevalorizada.

4.2. ESTIMATIVA DA ESPESSURA DE OUTROS MATERIAIS

4.2.1. Atenuação das ondas fotoacústicas em filmes de poliestireno transparentes

A utilização dos materiais anteriores levantou algumas questões que nos levou a tomar uma outra abordagem semelhante. Nomeadamente, o facto de ser possível fazer este tipo de estudos, em obras de arte, por exemplo, sem ser necessária a utilização de materiais piezofotónicos, uma vez que as ondas fotoacústicas podem ser geradas diretamente na tinta. Para além disso, ao utilizar materiais piezofotónicos, utilizou-se gel de água como acoplador, o que levou a cuidados redobrados, uma vez que a sua utilização pode danificar as camadas de tinta. Neste sentido, propõe-se uma nova abordagem a este método, no qual se pretende estimar a espessura de materiais muito finos e transparentes, utilizando materiais piezofotónicos.

Para este estudo, foram produzidos filmes finos de poliestireno transparentes utilizando o mesmo método de produção de MnTPP, descrito na subsecção 2.1.3, à exceção da molécula. Os filmes produzidos têm as espessuras 40, 75, 95 140 e 200 μm , medidos previamente com um micrómetro. Alguns dos filmes de PS usados encontram-se na fotografia da Figura 45, sendo que não se encontram distribuídos por nenhuma ordem específica.

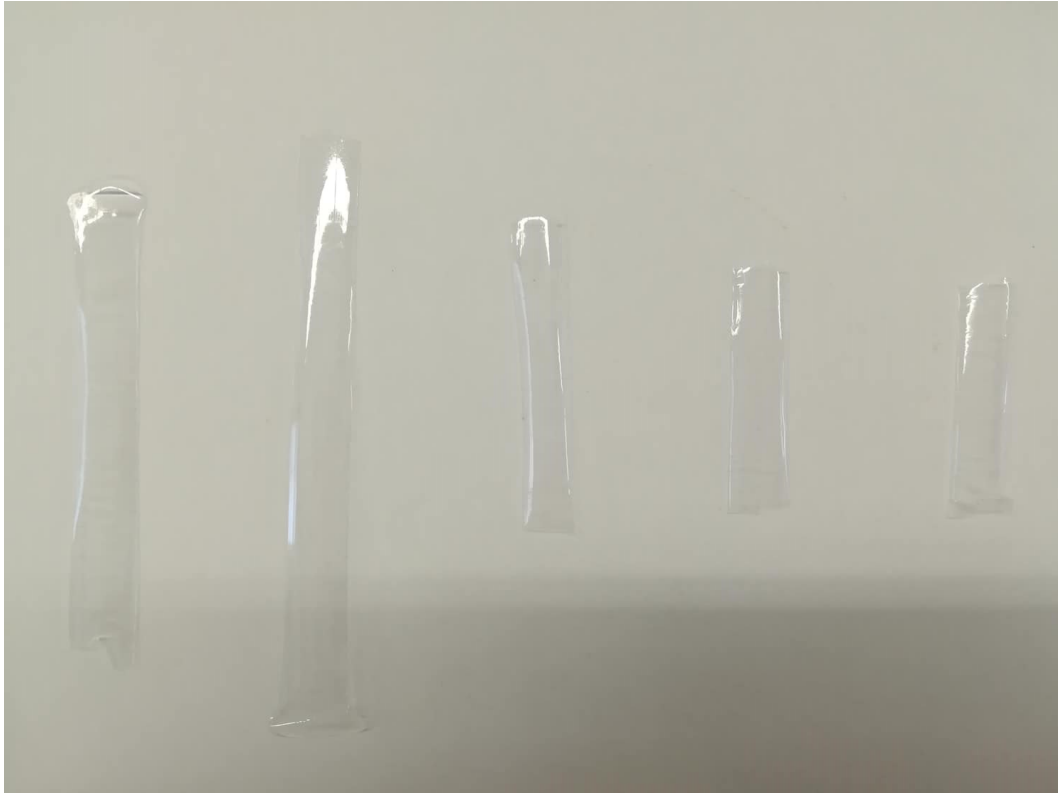


Figura 45: Fotografia representativa dos filmes de poliestireno para o estudo da atenuação fotoacústica.

As ondas fotoacústicas foram geradas utilizando um laser de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm e uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} . A configuração utilizada está representada na Figura 46.

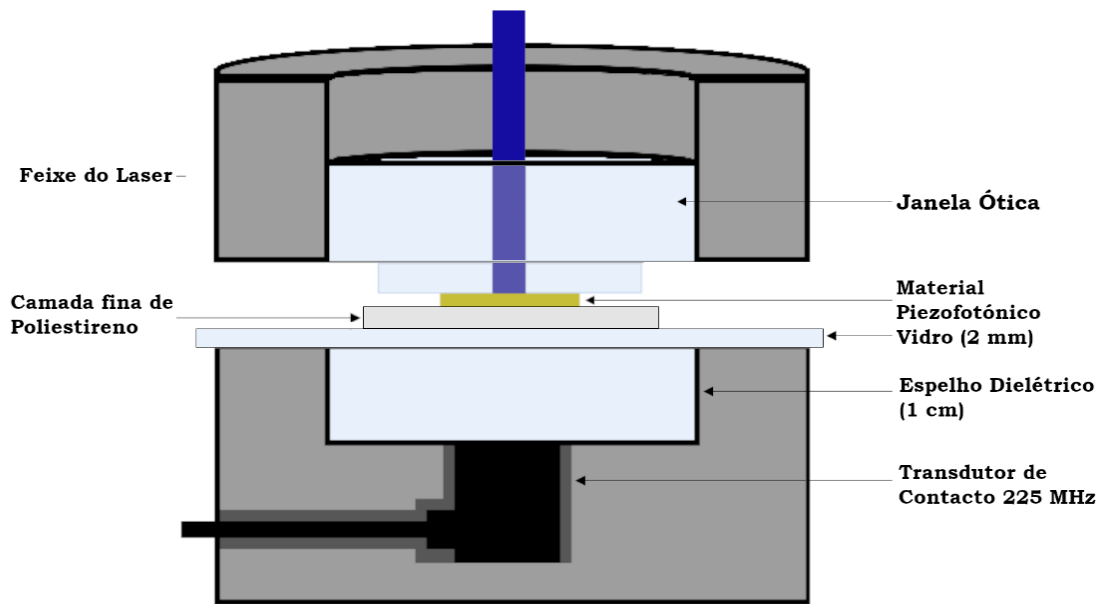


Figura 46: Configuração usada para estimar a espessura das camadas de poliestireno, com excitação a 471 nm e a onda a ser gerada por um material piezofotônico, usando um transdutor de 225 MHz. A imagem não está à escala.

As ondas fotoacústicas detetadas foram posteriormente tratadas por FFT, de modo a obter as respectivas distribuições de frequências, e calculou-se a ATF de cada um dos sinais. As Figuras 47A e 47B representam a distribuição de frequências e a ATF em função da espessura da camada de poliestireno, respetivamente. Para além disso, encontram-se representadas as barras de erro, após calculados a média e desvio padrão, para cada um dos pontos.

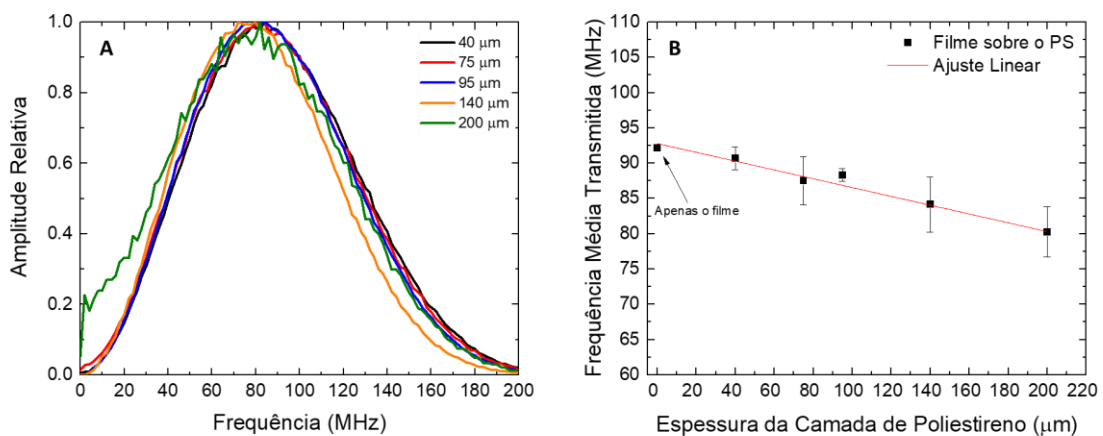


Figura 47: Estimativa aproximada da espessura de filmes finos de poliestireno. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ e é detetada por um transdutor de 225 MHz: (A) distribuição de frequências após tratamento por FFT e (B) ATF para várias espessuras.

Foi realizado o ajuste aos valores representados no gráfico, sendo que desta vez se obteve uma reta do tipo $y = mx + b$, invés de um ajuste de decaimento exponencial como anteriormente. Os parâmetros obtidos para o ajuste linear são $m = -0,0624$ e $b = 92,796$. Apesar de os pontos representados na Figura 47 se encontrarem bastante concordantes com o ajuste, as barras de erro revelam um grande desvio em relação ao valor médio, o que pode representar um problema para a estimativa da espessura de materiais. De facto, houve várias tentativas para tentar conhecer a espessura de um objeto através deste ajuste, mas os valores nem sempre correspondiam à realidade e apresentavam muitas oscilações nos resultados obtidos, pelo que esse estudo não se encontra aqui reportado.

Embora os resultados não sejam totalmente satisfatórios, vale a pena retirar algumas conclusões sobre este estudo, de modo a apresentar soluções para eventuais estudos no futuro. Desde logo, referir que a probabilidade de erro experimental pode ser bastante elevada. Os filmes de poliestireno produzidos, principalmente aqueles com maior espessura, enrolavam ligeiramente em torno de si, dificultando o acoplamento eficiente entre as várias componentes da configuração utilizada. Para além disso, há a necessidade de retirar e voltar a colocar o material piezofotónico e o filme de poliestireno para a realização da experiência, pelo que, embora tenha sido sempre colocado um peso em cima do filme para garantir uma uniformidade, é possível que o acoplamento entre as várias componentes não tenha sido feito sempre da mesma maneira. Dados estes fatores como potenciais problemas, propõem-se a utilização de uma fibra ótica, com o material piezofotónico incorporado, de modo a facilitar o manuseamento do material durante a experiência. Para além disso, em vários trabalhos de imagiologia, como referido na introdução, o detetor encontra-se também incorporado na fibra ótica (cavidade de Fabry-Perot), pelo que a utilização desta configuração poderia aumentar a probabilidade de sucesso desta técnica.

4.2.2. Atenuação das ondas fotoacústicas em materiais finos de metal

Foi realizada uma terceira fase de experiências na qual se utilizaram materiais finos e planos de metal, com várias espessuras predefinidas, para estudar o efeito da atenuação acústica através desses materiais. Os materiais usados estão ilustrados na Figura 48, e as respetivas espessuras são de 45, 60, 120, 125, 170, 215 e 260 μm . O filme utilizado foi o de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$.

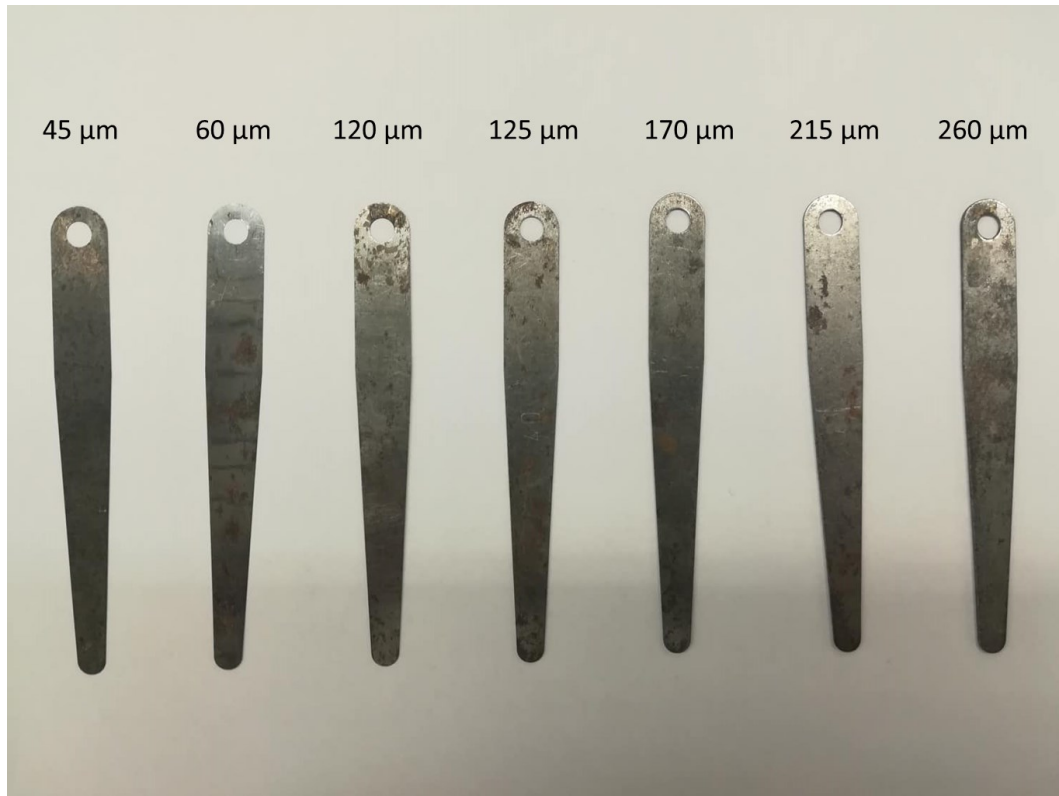


Figura 48: Fotografia representativa dos materiais de metal para o estudo da atenuação fotoacústica.

As ondas fotoacústicas foram geradas utilizando um laser de nanossegundos (EKSPLA OPO modelo PG-122 bombeado por um laser EKSPLA NL301G Nd:YAG com duração de pulso de 4–6 ns), com excitação a 471 nm e uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} . A configuração utilizada é a mesma utilizada anteriormente para os filmes de PS (Figura 46) e recorreu-se a um transdutor de 225 MHz. Nesta experiência, a onda é gerada no material piezofotônico e atravessa o material, mas há uma pequena porção da luz que não é absorvida e que incide no metal, que também gera uma onda fotoacústica. Neste sentido, foram recolhidas ondas geradas apenas pelos materiais de metal, e estão representadas na Figura 49 (a cor azul), assim como as ondas geradas pelo material piezofotônico que se propagam através do material de metal (a cor vermelha). As ondas estão separadas ao longo do eixo das ordenadas, tendo em conta a espessura do material pelo qual a onda de propaga, de maneira a ser possível visualizar melhor. As diferentes espessuras estão mencionadas do lado direito da imagem.

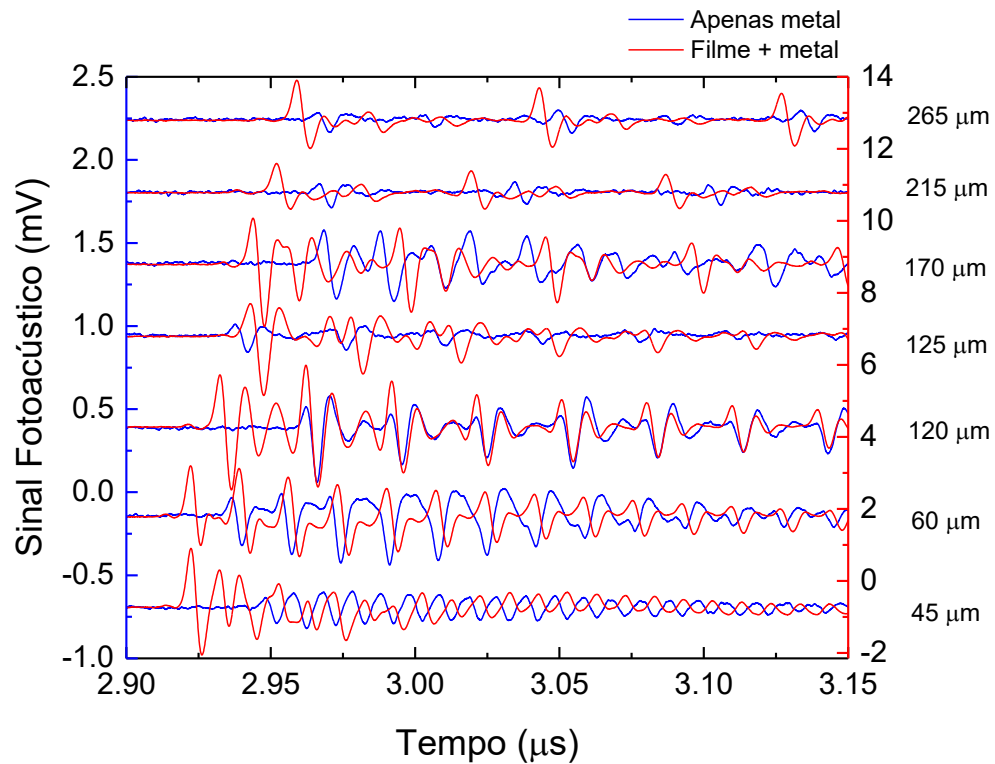


Figura 49: Ondas fotoacústicas obtidas com os materiais: (lado esquerdo e representado com azul) ondas apenas dos materiais de metal; (lado direito e representado a vermelho) ondas geradas pelos materiais piezofotônicos e a atravessar os filmes de metal.

Desde logo, é possível observar uma diminuição da intensidade do sinal fotoacústico, tanto da onda gerada no metal, como da onda gerada pelo filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, à medida que a espessura do material aumenta. De referir que a intensidade do sinal gerado pelo material de metal é muito baixa. A diminuição da intensidade do sinal deve-se à atenuação acústica que é maior à medida que o percurso de propagação também é maior. Para além disso, o sinal recolhido também aparece a tempos mais altos com o aumento da espessura do material de metal, como era expectável. Contudo, seria de esperar que a onda do metal aparecesse primeiro que a onda gerada pelo filme de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$, o que não aconteceu.

À semelhança das experiências anteriores, as ondas fotoacústicas foram posteriormente tratadas por FFT, de modo a obter as respetivas distribuições de frequências, e calculou-se a ATF de cada um dos sinais. A Figuras 50A e 50B representam a distribuição de frequências obtidas para os materiais de metal e para os filmes sobre o metal, respetivamente.

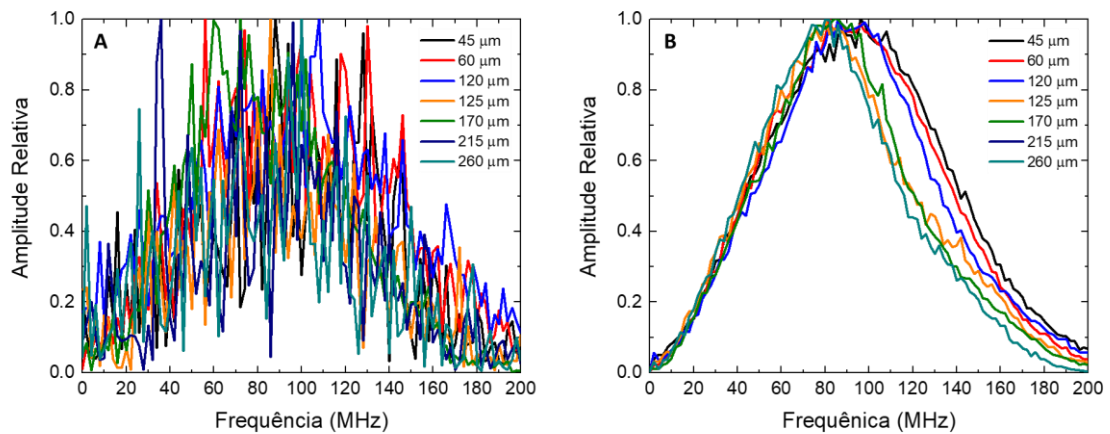


Figura 50: Distribuição de frequências obtidas após tratamento por FFT das ondas fotoacústicas, para várias espessuras: (A) onda gerada apenas no material de metal; (B) onda gerada no material piezofotônico e atravessar o metal.

A distribuição de frequências do metal (Figura 50A) é pouco perceptível, mas a fraca intensidade do sinal gerado dificultou o tratamento por FFT. Ainda assim, é possível concluir que a distribuição de frequências apresenta valores altos de larguras de banda. A Figura 50B revela uma diminuição da largura de banda gerada pelo material de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ à medida que a espessura do material aumenta, havendo atenuação das frequências mais altas. No que toca à frequência central, encontram-se todas muito próximas, mas, ainda assim, é possível observar que aqueles onde a espessura é maior têm um valor menor que aqueles com espessuras de 45 e 60 μm, por exemplo.

A Figura 51 representa a frequência média transmitida em função da espessura do material. Para além disso, encontram-se representadas as barras de erro, após calculados a média e o desvio padrão, para cada um dos pontos.

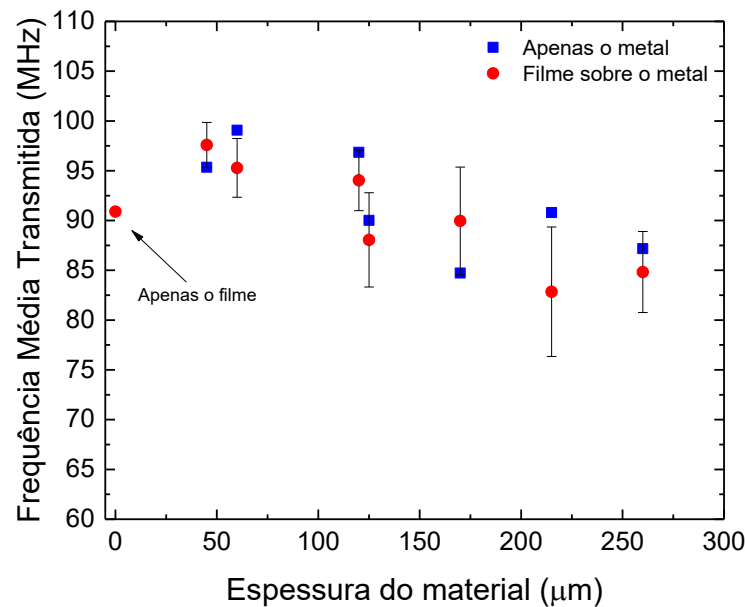


Figura 51: Estimativa aproximada da espessura dos materiais de metal. A onda fotoacústica é gerada por um material piezofotônico de $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ e é detetada por um transdutor de 225 MHz; ATF para várias espessuras.

Os resultados obtidos apresentam algumas discrepâncias em relação àquilo que estávamos à espera, nomeadamente o facto de o primeiro ponto a seguir à ATF do material piezofotônico (sem a camada de metal para atravessar), ser maior que a deste último. Este acontecimento pode ser explicado pela contribuição das ondas geradas pelo metal, que, embora tenham uma intensidade muito reduzida, poderão eventualmente estar a comprometer os resultados. Um estudo posterior deverá passar pela utilização de um material piezofotônico totalmente opaco, para garantir que a onda é apenas gerada no filme.

À semelhança do que acontece com os filmes de poliestireno, utilizados na secção anterior, as barras de erro mostram um desvio significativo em relação ao valor médio. Em causa, deverão estar novamente relacionados com condições experimentais e com a manipulação dos materiais entre experiências. A utilização de uma fibra ótica com o filme e o detetor incorporados, tal como tinha sido sugerido na secção anterior, podem tornar esta metodologia mais eficaz em experiências futuras.

De um modo geral, apesar desse aumento da ATF mencionado anteriormente, a partir dos 45 μm, os valores decrescem progressivamente à medida que a espessura aumenta. Isto permite concluir que há, de facto, uma relação direta entre atenuação das frequências e o comprimento de propagação da onda, sendo que essa atenuação é mais sentida pelas frequências mais altas e intensifica-se à medida que o comprimento de propagação é maior.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS

O desenvolvimento de novos materiais piezofotônicos a partir de filmes de dióxido de titânio com corante adsorvido apresenta várias vantagens em relação a outros materiais já descritos na literatura, nomeadamente as amplas larguras de banda das ondas fotoacústicas geradas, devido à sua espessura extremamente reduzida. Para além disso, a incorporação de um polímero por *spin coating*, como poliestireno ou polidimetilsiloxano, permite aumentar a intensidade do sinal fotoacústico e verifica-se um alargamento das larguras de banda.

Inicialmente, foi demonstrado que a espessura dos materiais piezofotônicos tem uma influência direta na performance fotoacústica, verificando-se uma diminuição da intensidade do sinal fotoacústico à medida que a espessura dos filmes aumenta, sendo a absorção destes a mesma, e um desvio da frequência central para valores menores, bem como a diminuição da largura de banda. Após otimização dos filmes, através de um bom compromisso entre a espessura do material e a sua absorção, foram produzidos três tipos de filmes diferentes à base de TiO_2 , com MnTPPS adsorvida, sendo que dois deles continham infiltrado na sua estrutura PS e PDMS, e um outro filme sem qualquer quer um dos polímeros aplicados, mas em que foi colocado silicone sobre a superfície mesoporosa do TiO_2 , enquanto acoplador acústico e elastómero. Os filmes resultaram em coeficientes de absorção linear superiores aos do filme de MnTPP dispersa em poliestireno utilizado como referência neste trabalho, tanto a 471, como a 532 nm.

A influência da duração do pulso do laser na performance fotoacústica dos materiais piezofotônicos foi estudada e concluiu-se que a utilização dos lasers de 30 ps e 128 fs revertem o regime de pulso longo para regime de pulso curto, em relação ao laser de 6 ns, verificando-se um alargamento da largura de banda e um desvio da frequência central para valores maiores. Por exemplo, é possível obter larguras de banda de 156 e 192 MHz a -6 e -10 dB, respetivamente, para o filme de TiO_2 _MnTPPS_PS, utilizando o laser de femtossegundos, que são valores bastante notáveis quando comparados com aqueles reportados na literatura ou com o material de referência. De notar que, na gama de energias utilizada, apesar de o sinal fotoacústico aumentar com o aumento da energia, não há nenhuma alteração significativa no perfil da distribuição de frequências das ondas fotoacústicas.

Uma das limitações destes materiais surge do facto de transparentes a 532 nm, sendo que a caracterização das frequências e as medidas de pressão absolutas foram realizadas a 471 nm. Concluiu-se, então, que as larguras de banda dos materiais estudados com o laser de nanossegundos, nomeadamente para os filmes TiO_2 _MnTPPS_PS e TiO_2 _MnTPPS_PDMS, se encontram bastante próximas do filme de MnTPP utilizado como referência, com valores de 133

MHz a -6 dB e 167 MHz a -10 dB para o primeiro, e 133 MHz a -6 dB e 166 MHz a -10 dB para o segundo. Com utilização do laser de femtossegundos, igualmente a 471 nm, verificou-se a mesma tendência mencionada anteriormente. Relativamente às pressões absolutas, no que toca ao filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$ o valor é muito semelhante ao do filme de MnTPP, com uma amplitude de 9 bar, assim como a eficiência de conversão com um valor de $3,65 \times 10^{-5}$. Já para os outros dois filmes as pressões absolutas obtidas são de 5 e 6 bar, com uma fluência de energia de 10 mJ cm^{-2} , para o $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PS}$ e para o $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS_PDMS}$, respetivamente, com uma eficiência de conversão relativamente próxima ao do material de referência.

De uma forma geral, deve salientar-se as amplas larguras de banda que são características das ondas fotoacústicas geradas pelos materiais propostos neste trabalho. Numa abordagem futura, estes pulsos de ultrassom podem ser associados à permeabilização de membranas biológicas e à entrega localizada de fármacos, ou à estimativa da espessura de materiais muito finos, tal como proposto neste trabalho. Embora os estudos realizados no que concerne a esta aplicação sejam apenas preliminares, conclui-se, desde já, que há uma relação direta entre a atenuação das frequências altas e a espessura dos filmes, pelos quais a onda fotoacústica atravessa. Mesmo utilizando uma configuração experimental rudimentar, conseguiu-se obter a espessura de finas camadas de tinta. Os resultados obtidos, embora não completamente convergentes, estão associados a erros experimentais, que podem ser corrigidos através da aplicação da tecnologia de forma mais sofisticadas. Para além da necessidade de aumentar a absorção dos nossos materiais piezofotónicos, sugere-se a incorporação dos filmes numa fibra ótica e, eventualmente, também de uma cavidade de Fabry-Perot, de modo a colmatar as falhas existentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sá GFF, Serpa C, Arnaut LG. Stratum corneum permeabilization with photoacoustic waves generated by piezophotonic materials. *J Control Release*. 2013;167(3):290-300. doi:10.1016/j.jconrel.2013.02.005
2. Kim J, Kim H, Chang WY, Huang W, Jiang X, Dayton PA. Candle-Soot Carbon Nanoparticles in Photoacoustics: Advantages and Challenges for Laser Ultrasound Transmitters. *IEEE Nanotechnol Mag*. 2019;13(3):13-28. doi:10.1109/MNANO.2019.2904773
3. Noimark S, Colchester RJ, Poduval RK, et al. Polydimethylsiloxane Composites for Optical Ultrasound Generation and Multimodality Imaging. *Adv Funct Mater*. 2018;28(9):1-16. doi:10.1002/adfm.201704919
4. Lee T, Guo LJ. Highly Efficient Photoacoustic Conversion by Facilitated Heat Transfer in Ultrathin Metal Film Sandwiched by Polymer Layers. *Adv Opt Mater*. 2017;5(2). doi:10.1002/adom.201600421
5. Chang WY, Zhang XA, Kim J, et al. Evaluation of Photoacoustic Transduction Efficiency of Candle Soot Nanocomposite Transmitters. *IEEE Trans Nanotechnol*. 2018;17(5):985-993. doi:10.1109/TNANO.2018.2845703
6. Lee T, Baac HW, Ok JG, Jay Guo L. Polymer-Nanomaterial Composites for Optoacoustic Conversion. In: *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials*. ; 2018:519-546. doi:10.1002/9783527807369.ch14
7. Won Baac H, Ok JG, Park HJ, et al. Carbon nanotube composite optoacoustic transmitters for strong and high frequency ultrasound generation. *Appl Phys Lett*. 2010;97(23):2010-2012. doi:10.1063/1.3522833
8. Mason TJ, Bernal VS. An introduction to sonoelectrochemistry. *Power Ultrasound Electrochem From Versatile Lab Tool to Eng Solut*. Published online 2012:21-44.
9. Gonçalo F.F. Sá, Carlos Serpa and LGA. Percutaneous penetration enhancers physical methods in penetration enhancement. In: *Photoacoustic Waves as a Skin Permeation Enhancement Method*. ; 2017:1-508. doi:10.1007/978-3-662-53273-7
10. Silva AD, Henriques CA, Malva D V, et al. Photoacoustic generation of intense and broadband ultrasound pulses with functionalized carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2020;12:20831-20839. doi:10.1039/d0nr04986g
11. Buma T, Spisar M, O'Donnell M. High-frequency ultrasound array element using thermoelastic expansion in an elastomeric film. *Appl Phys Lett*. 2001;79(4):548-550. doi:10.1063/1.1388027
12. Ballou G. *Handbook for Sound Engineers*. Taylor & Francis; 2013.
13. O'Brien WD. Ultrasound-biophysics mechanisms. *Prog Biophys Mol Biol*. 2007;93(1-3):212-255. doi:10.1016/j.pbiomolbio.2006.07.010
14. Wolfhard Semmler M. *Handbook of Experimental Pharmacology*. Vol 185.; 2008.

doi:10.1097/00000441-196911000-00008

15. Tumarkin A. The decibel - the phon and the son. *Acta Otolaryngol.* 1947;35(5-6):446-452. doi:10.3109/00016484709123759
16. Doukas AG, Kollias N. Transdermal drug delivery with a pressure wave. *Adv Drug Deliv Rev.* 2004;56(5):559-579. doi:10.1016/j.addr.2003.10.031
17. Sigrist MW. Laser generation of acoustic waves in liquids and gases laser generation of acoustic waves in liquids and gases. *J Appl Phys.* 1986;60(7):R83. doi:10.1063/1.337089
18. Lee T, Baac HW, Li Q, Guo LJ. Efficient Photoacoustic Conversion in Optical Nanomaterials and Composites. *Adv Opt Mater.* 2018;6(24):1-30. doi:10.1002/adom.201800491
19. Bell AG. Apparatus for signaling and communicating, called "Photophone." Published online 1880.
20. Bell AG. On the production and reproduction of sound by light. *Am J Sci.* 1880;3-20(118):305-324. doi:10.2475/ajs.s3-20.118.305
21. Manohar S, Razansky D. Photoacoustics: a historical review. *Adv Opt Photonics.* 2016;8(4):586. doi:10.1364/aop.8.000586
22. White RM. Generation of elastic waves by transient surface heating. *J Appl Phys.* 1963;34(12):3559-3567. doi:10.1063/1.1729258
23. Carome EF, Clark NA, Moeller CE. Generation of acoustic signals in liquids by ruby laser-induced thermal stress transients. *Appl Phys Lett.* 1964;4(6):95-97. doi:10.1063/1.1753985
24. Von Gutfeld RJ, Budd HF. Laser-generated MHz elastic waves from metallic-liquid interfaces. *Appl Phys Lett.* 1979;34(10):617-619.
25. Pelivanov IM, Kopylova DS, Podymova NB, Karabutov AA. Optoacoustic technique for thickness measurement of submicron metal coatings. *Laser Phys.* 2009;19(6):1350-1360.
26. Baac HW, Ling T, Ashkenazi S, Huang S-W, Guo LJ. Photoacoustic concave transmitter for generating high frequency focused ultrasound. *Photons Plus Ultrasound Imaging Sens 2010.* 2010;7564:75642M. doi:10.1117/12.841089
27. Arnaut LG, Caldwell RA, Elbert JE, Melton LA. Recent advances in photoacoustic calorimetry: Theoretical basis and improvements in experimental design. *Rev Sci Instrum.* 1992;63(11):5381-5389. doi:10.1063/1.1143407
28. Von Gutfeld RJ, Melcher RL. 20-MHz acoustic waves from pulsed thermoelastic expansions of constrained surfaces. *Appl Phys Lett.* 1977;30(6):257-259. doi:10.1063/1.89375
29. Colchester RJ, Mosse CA, Bhachu DS, et al. Laser-generated ultrasound with optical fibres using functionalised carbon nanotube composite coatings. *Appl Phys Lett.* 2014;104(17). doi:10.1063/1.4873678
30. Hsieh BY, Kim J, Zhu J, Li S, Zhang X, Jiang X. A laser ultrasound transducer using carbon nanofibers-polydimethylsiloxane composite thin film. *Appl Phys Lett.* 2015;106(2).

- doi:10.1063/1.4905659
31. Hwan Lee S, Park MA, Yoh JJ, et al. Reduced graphene oxide coated thin aluminum film as an optoacoustic transmitter for high pressure and high frequency ultrasound generation. *Appl Phys Lett*. 2012;101(24). doi:10.1063/1.4772498
 32. Chang WY, Huang W, Kim J, Li S, Jiang X. Candle soot nanoparticles-polydimethylsiloxane composites for laser ultrasound transducers. *Appl Phys Lett*. 2015;107(16). doi:10.1063/1.4934587
 33. Hou Y, Kim JS, Ashkenazi S, O'Donnell M, Guo LJ. Optical generation of high frequency ultrasound using two-dimensional gold nanostructure. *Appl Phys Lett*. 2006;89(9). doi:10.1063/1.2344929
 34. Wu N, Tian Y, Zou X, Silva V, Chery A, Wang X. High-efficiency optical ultrasound generation using one-pot synthesized polydimethylsiloxane-gold nanoparticle nanocomposite. *J Opt Soc Am B*. 2012;29(8):2016. doi:10.1364/josab.29.002016
 35. Pereira DA, Silva AD, Martins PAT, et al. Imaging of photoacoustic-mediated permeabilization of giant unilamellar vesicles (GUVs). *Sci Rep*. 2021;11(1):1-12. doi:10.1038/s41598-021-82140-4
 36. Serpa C, Sá GFF, Arnaut LG. Intense , high-frequency pressure waves produced with low laser fluences. *Proc SPIE*. 2012;8207:1-6. doi:10.1117/12.908422
 37. Zimmermann J, Zeug A, Röder B. A generalization of the Jablonski diagram to account for polarization and anisotropy effects in time-resolved experiments. *Phys Chem Chem Phys*. 2003;5(14):2964-2969. doi:10.1039/b303138a
 38. Zhou Y, Yao J, Wang L V. Tutorial on photoacoustic tomography. *J Biomed Opt*. 2016;21(6):061007. doi:10.1117/1.jbo.21.6.061007
 39. Karabutov AA, Savateeva E V., Podymova NB, Oraevsky AA. Backward mode detection of laser-induced wide-band ultrasonic transients with optoacoustic transducer. *J Appl Phys*. 2000;87(4):2003-2014. doi:10.1063/1.372127
 40. Schaberle FA, Nunes RMD, Barroso M, Serpa C, Arnaut LG. Analytical solution for time-resolved photoacoustic calorimetry data and applications to two typical photoreactions. *Photochem Photobiol Sci*. 2010;9(6):812-822. doi:10.1039/c0pp00025f
 41. Wang L V. Photoacoustic microscopy and computed tomography. *Biomed Opt BIOMED 2008*. 2008;14(1):171-179. doi:10.1364/biomed.2008.bma1
 42. Wang L V. *Photoacoustic Imaging and Spectroscopy*. CRC press; 2009.
 43. Cywiak D, Barreiro-Argüelles MD, Cywiak M, Landa-Curiel A, Garcia-Segundo C, Gutierrez-Juárez G. A one-dimensional solution of the photoacoustic wave equation and its relationship with optical absorption. *Int J Thermophys*. 2013;34(8-9):1473-1480. doi:10.1007/s10765-013-1520-1
 44. Hou Y, Kim J, Ashkenazi S, et al. Broadband all-optical ultrasound transducers Broadband all-optical ultrasound transducers. *Appl Phys Lett*. 2007;91:073507. doi:10.1063/1.2771058

45. Wu N, Tian Y, Zou X, Wang X, Engineering B. Fiber optic photoacoustic ultrasound generator based on gold nanocomposite. *Proc SPIE*. 2013;8694:86940Q1-86940Q6. doi:10.1117/12.2012241
46. Baac HW, Ok JG, Maxwell A, et al. Carbon-nanotube optoacoustic lens for focused ultrasound generation and high-precision targeted therapy. *Sci Rep*. 2012;2:1-8. doi:10.1038/srep00989
47. Colchester RJ, Mosse CA, Bhachu DS, et al. Laser-generated ultrasound with optical fibres using functionalised carbon nanotube composite coatings. *Appl Phys Lett*. 2014;104:173502. doi:10.1063/1.4873678
48. Noimark S, Colchester RJ, Blackburn BJ, et al. Carbon-Nanotube–PDMS Composite Coatings on Optical Fibers for All-Optical Ultrasound Imaging. *Adv Funct Mater*. 2016;26(46):8390-8396. doi:10.1002/adfm.201601337
49. Poduval RK, Noimark S, Colchester RJ, et al. Optical fiber ultrasound transmitter with electrospun carbon nanotube-polymer composite. *Appl Phys Lett*. 2017;110:223701. doi:10.1063/1.4984838
50. Chen Z, Wu Y, Yang Y, et al. Multilayered carbon nanotube yarn based optoacoustic transducer with high energy conversion efficiency for ultrasound application. *Nano Energy*. 2018;46:314-321. doi:10.1016/j.nanoen.2018.02.006
51. Hsieh B, Kim J, Zhu J, Li S, Zhang X, Jiang X. A laser ultrasound transducer using carbon nanofibers – polydimethylsiloxane composite thin film. *Appl Phys Lett*. 2015;106:021902. doi:10.1063/1.4905659
52. Biagi E, Margheri F, Menichelli D. Efficient Laser-Ultrasound Generation by Using Heavily Absorbing Films as Targets. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*. 2001;48(6):1669-1680. doi:10.1109/58.971720
53. Lee SH, Park M, Yoh JJ, Song H, Yun E. Reduced graphene oxide coated thin aluminum film as an optoacoustic transmitter for high pressure and high frequency ultrasound generation. *Appl Phys Lett*. 2012;101:241909. doi:10.1063/1.4772498
54. Lee SH, Lee Y, Yoh JJ. Reduced graphene oxide coated polydimethylsiloxane film as an optoacoustic transmitter for high pressure and high frequency ultrasound generation. *Appl Phys Lett*. 2015;106:081911. doi:10.1063/1.4913970
55. Pineiro M, Carvalho AL, Pereira MM, Rocha Gonsalves AM d'A., Arnaut LG, Formosinho SJ. Photoacoustic Measurements of Porphyrin Triplet-State Quantum Yields. *Chem Eur J*. 1998;4(11):2299-2307.
56. Serpa C, Schabauer J, Piedade AP, et al. Photoacoustic measurement of electron injection efficiencies and energies from excited sensitizer dyes into nanocrystalline TiO₂ films. *J Am Chem Soc*. 2008;130(28):8876-8877. doi:10.1021/ja801928z
57. Chaves OA, Jesus CSH, Henriques ES, Brito RMM, Serpa C. In situ ultra-fast heat deposition does not perturb the structure of serum albumin. *Photochem Photobiol Sci*. 2016;15(12):1524-1535. doi:10.1039/c6pp00209a
58. Arnaut LG. *Design of Porphyrin-Based Photosensitizers for Photodynamic Therapy*. Vol 63. 1st ed.

- Elsevier Inc.; 2011. doi:10.1016/B978-0-12-385904-4.00006-8
59. Falk JE. *Porphyrins and Metalloporphyrins: A New Edition Based on the Original Volume by JE Falk*. Vol 2. Elsevier Science & Technology; 1975.
60. Gouterman M. Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin. *J Chem Phys*. 1959;30(5):1139-1161. doi:10.1063/1.1730148
61. Boucher LJ. Manganese Porphyrin Complexes. *Coord Chem Rev*. 1972;7:289-329. doi:10.1016/S0010-8545(00)80024-7
62. Schaberle FA, Abreu AR, Gonçalves NPF, Sá GFF, Pereira MM, Arnaut LG. Ultrafast Dynamics of Manganese(III), Manganese(II), and Free-Base Bacteriochlorin: Is There Time for Photochemistry? *Inorg Chem*. 2017;56(5):2677-2689. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02871
63. Gouterman M. *The Porphyrins*. 3rd ed. (Dolphin D, ed.). Academic Press: New York; 1978.
64. Yan X, Kirmaier C, Holten D. A picosecond study of rapid multistep radiationless decay in manganese(III) porphyrins. *Inorg Chem*. 1988;27(9):4774-4777. doi:10.1021/ic00246a037
65. Irvine MP, Harrison RJ, Strahand MA, Beddard GS. Picosecond Spectroscopy and Kinetics of Metalloporphyrins. *Ber Bunsenges Phys Chem*. 1985;89:226-232. doi:10.1002/bbpc.19850890306
66. McCann DM, Forde MC. Review of NDT methods in the assessment of concrete and masonry structures. *NDT E Int*. 2001;34(2):71-84. doi:10.1016/S0963-8695(00)00032-3
67. Colchester RJ, Zhang EZ, Mosse CA, Beard PC, Papakonstantinou I, Desjardins AE. Broadband miniature optical ultrasound probe for high resolution vascular tissue imaging. *Biomed Opt Express*. 2015;6(4):1502. doi:10.1364/boe.6.001502
68. Alles EJ, Noimark S, Zhang E, Beard PC, Desjardins AE. Pencil beam all-optical ultrasound imaging. *Biomed Opt Express*. 2016;7(9):3696. doi:10.1364/boe.7.003696
69. Kim J, Lindsey BD, Chang WY, et al. Intravascular forward-looking ultrasound transducers for microbubble-mediated sonothrombolysis. *Sci Rep*. 2017;7(1):1-10. doi:10.1038/s41598-017-03492-4
70. Lee T, Luo W, Li Q, Demirci H, Guo LJ. Laser-Induced Focused Ultrasound for Cavitation Treatment: Toward High-Precision Invisible Sonic Scalpel. *Small*. 2017;13(38):1-10. doi:10.1002/smll.201701555
71. Mason TJ. Therapeutic ultrasound an overview. *Ultrason Sonochem*. 2011;18(4):847-852. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.01.004
72. Yao J, Wang L V. Photoacoustic tomography: Fundamentals, advances and prospects. *Contrast Media Mol Imaging*. 2011;6(5):332-345. doi:10.1002/cmml.443
73. Freire dos Santos MJ, Carvalho R, Arnaut LG. Split-Face, Randomized, Placebo-Controlled, Double-Blind Study to Investigate Passive Versus Active Dermal Filler Administration. *Aesthetic Plast Surg*. 2018;42(6):1655-1663. doi:10.1007/s00266-018-1208-9

74. Hou Y, Ashkenazi S, Huang SW, O'Donnell M. An integrated optoacoustic transducer combining etalon and black PDMS structures. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*. 2008;55(12):2719-2725. doi:10.1109/TUFFC.2008.988
75. Silva AD, Serpa C, Arnaut LG. Photoacoustic transfection of DNA encoding GFP. *Sci Rep*. 2019;9(1):1-10. doi:10.1038/s41598-018-37759-1
76. Treeby BE, Cox BT. Fast tissue-realistic models of photoacoustic wave propagation for homogeneous attenuating media. *Photons Plus Ultrasound Imaging Sens* 2009. 2009;7177:717716. doi:10.1117/12.806794
77. Cherry SR, Badawi RD, Qi J. *Essentials of in Vivo Biomedical Imaging*. CRC Press; 2016.
78. Deán-Ben XL, Razansky D, Ntziachristos V. All-Optical Photoacoustic Imaging with Fiber-Optic Mach-Zehnder Interferometers. *Phys Med Biol*. 2011;56(18):6129.
79. Tserevelakis GJ, Dal Fovo A, Melessanaki K, Fontana R, Zacharakis G. Photoacoustic signal attenuation analysis for the assessment of thin layers thickness in paintings. *J Appl Phys*. 2018;123(12). doi:10.1063/1.5022749
80. Pinto SMA, Calvete MJF, Ghica ME, et al. A biocompatible redox MRI probe based on a Mn(ii)/Mn(iii) porphyrin. *Dalt Trans*. 2019;48(10):3249-3262. doi:10.1039/c8dt04775h
81. Zhou W, Apkarian R, Wang ZL, Joy D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer New York; 2006:1-40. doi:10.1007/978-0-387-39620-0_1
82. Vernon-Parry K. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Rev*. 2000;13(4):40-44. doi:10.1016/S0961-1290(00)80006-X
83. Esenaliev RO, Alma H, Tittel FK, Oraevsky AA. Axial resolution of laser opto-acoustic imaging: influence of acoustic attenuation and diffraction. *Laser-Tissue Interact IX*. 1998;3254:294. doi:10.1117/12.308176
84. Dattelbaum DM, Jensen JD, Schwendt AM, Kober EM, Lewis MW, Menikoff R. A novel method for static equation-of state-development: Equation of state of a cross-linked poly(dimethylsiloxane) (PDMS) network to 10 GPa. *J Chem Phys*. 2005;122(14). doi:10.1063/1.1879872
85. Childs WH. Thermomechanical Properties of Selected Space-Related Materials (TR-2002(8565)-7). 2002;2002(8565):1-165.

ANEXOS

Anexo I – Secção 1.3.2.4 e Secção 3.4.2

Propriedades dos materiais

Material	Velocidade do Som (m s^{-1})	Densidade (kg m^{-3})	Difusividade térmica ($10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
Poliestireno (PS)	2400 ^a	1050 ^b	2,0 ^a
Polidimetilsiloxano (PDMS)	1080 ^c	965 ^d	1,1 ^c

^a Silva AD, Henriques CA, Malva D V, et al. Photoacoustic generation of intense and broadband ultrasound pulses with functionalized carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2020;12:20831-20839

^b “Polystyrene - Polymer Properties Database”, acessado a 17/06/2021, polymerdatabase.com/polymers/polystyrene.html

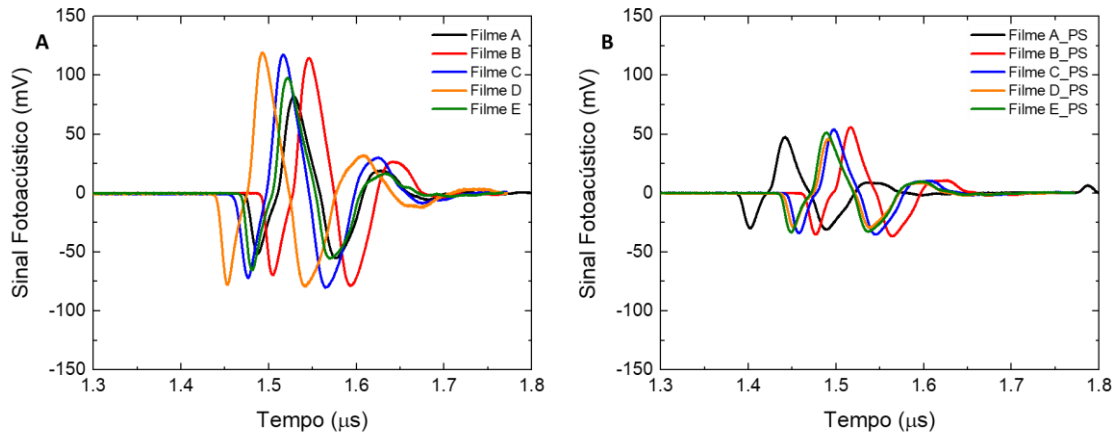
^c Noimark S, Colchester RJ, Poduval RK, et al. Polydimethylsiloxane Composites for Optical Ultrasound Generation and Multimodality Imaging. *Adv Funct Mater*. 2018;28(9):1-16

^d “Poly(dimethylsiloxane) - Polymer Properties Database”, acessado a 17/06/2021, polymerdatabase.com/polymers/Polydimethylsiloxane.html

Anexo II – Secção 3.1.4

Ondas fotoacústicas obtidas com transdutor de imersão de 10 MHz para os Filmes A a E:

A) sem polímero; B) com poliestireno.

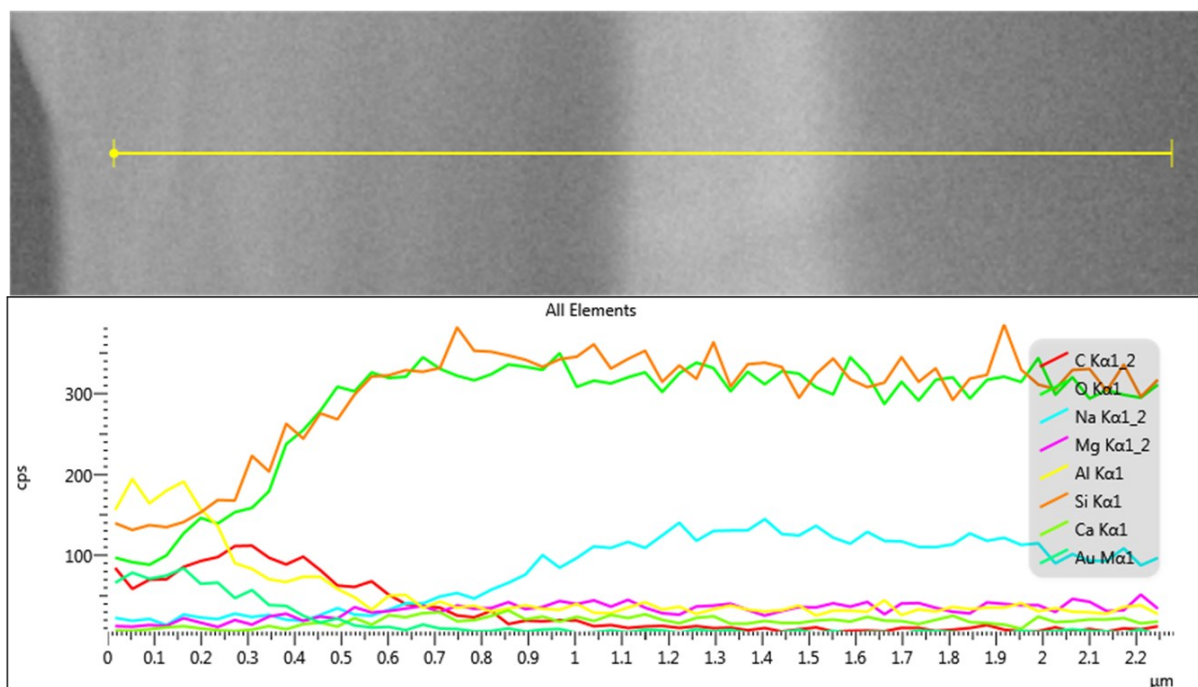


O transdutor de imersão detetou a perturbação do laser, para os Filmes A e A_PS, pelo que estes filmes não foram utilizados posteriormente para as medidas de pressão absolutas, dada a sensibilidade do hidrofone de agulha.

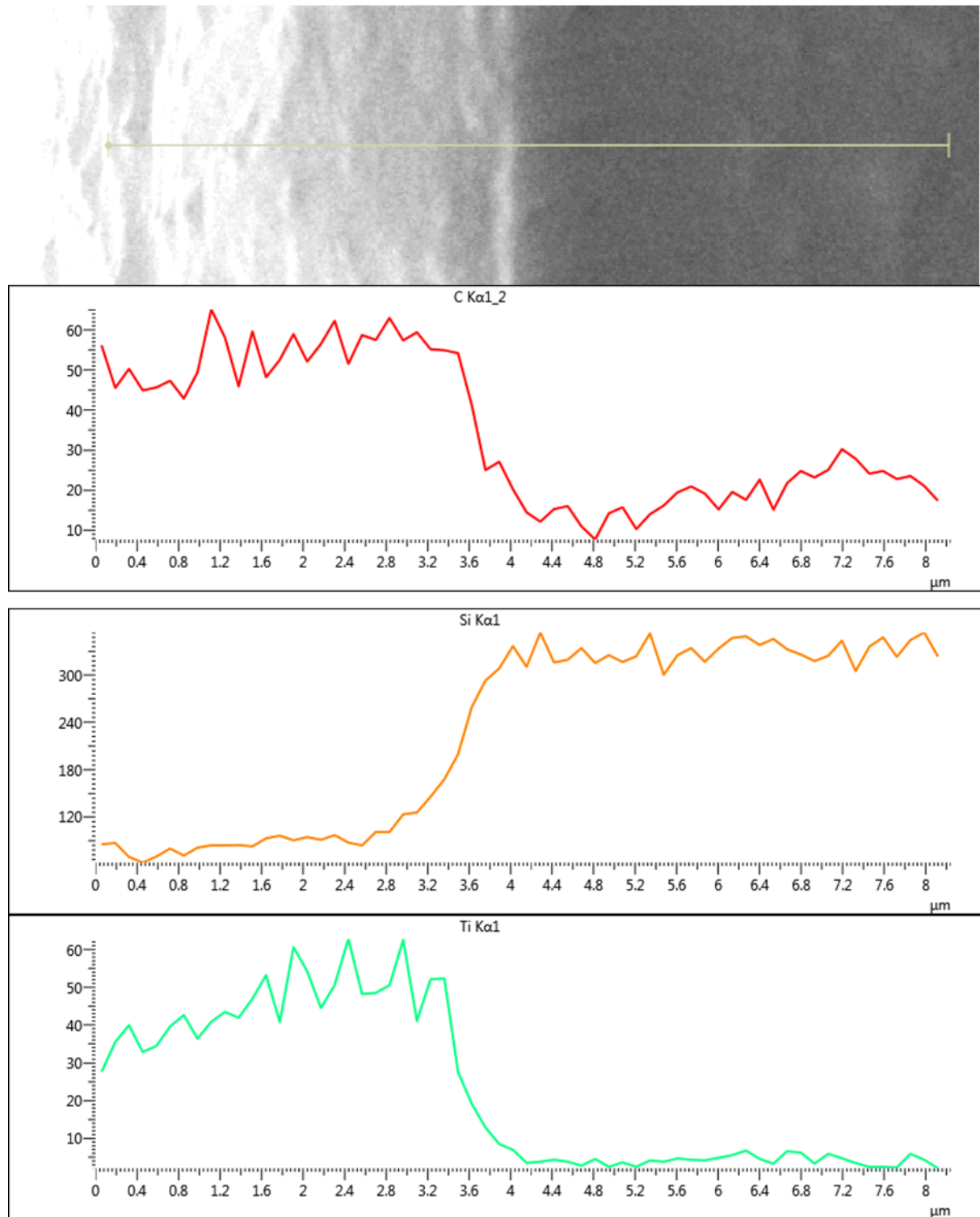
Anexo III – Secção 3.2.1

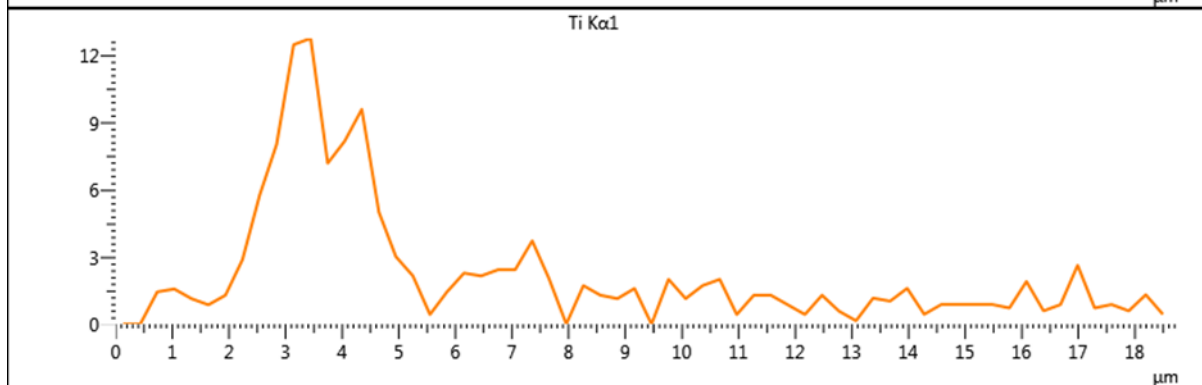
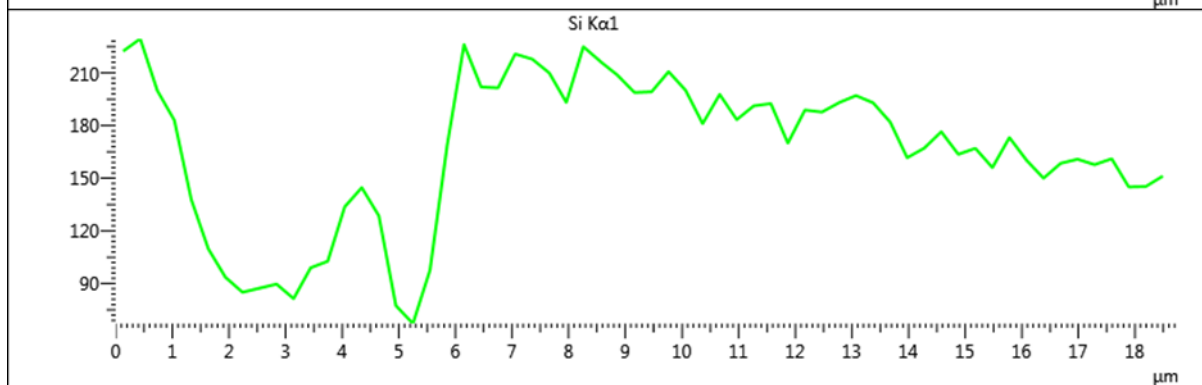
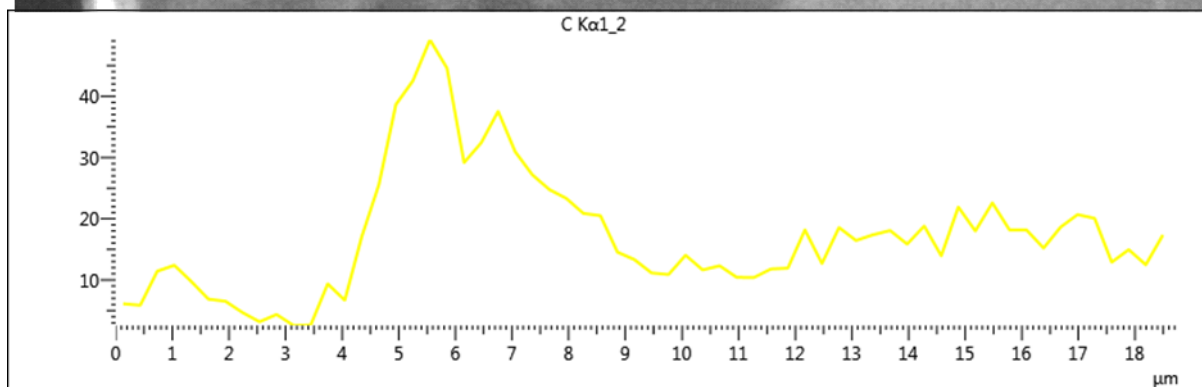
Imagens SEM e as respetivas composições dos filmes TiO₂_A a D ao longo de um determinado percurso de deteção:

Composição do filme TiO₂_A

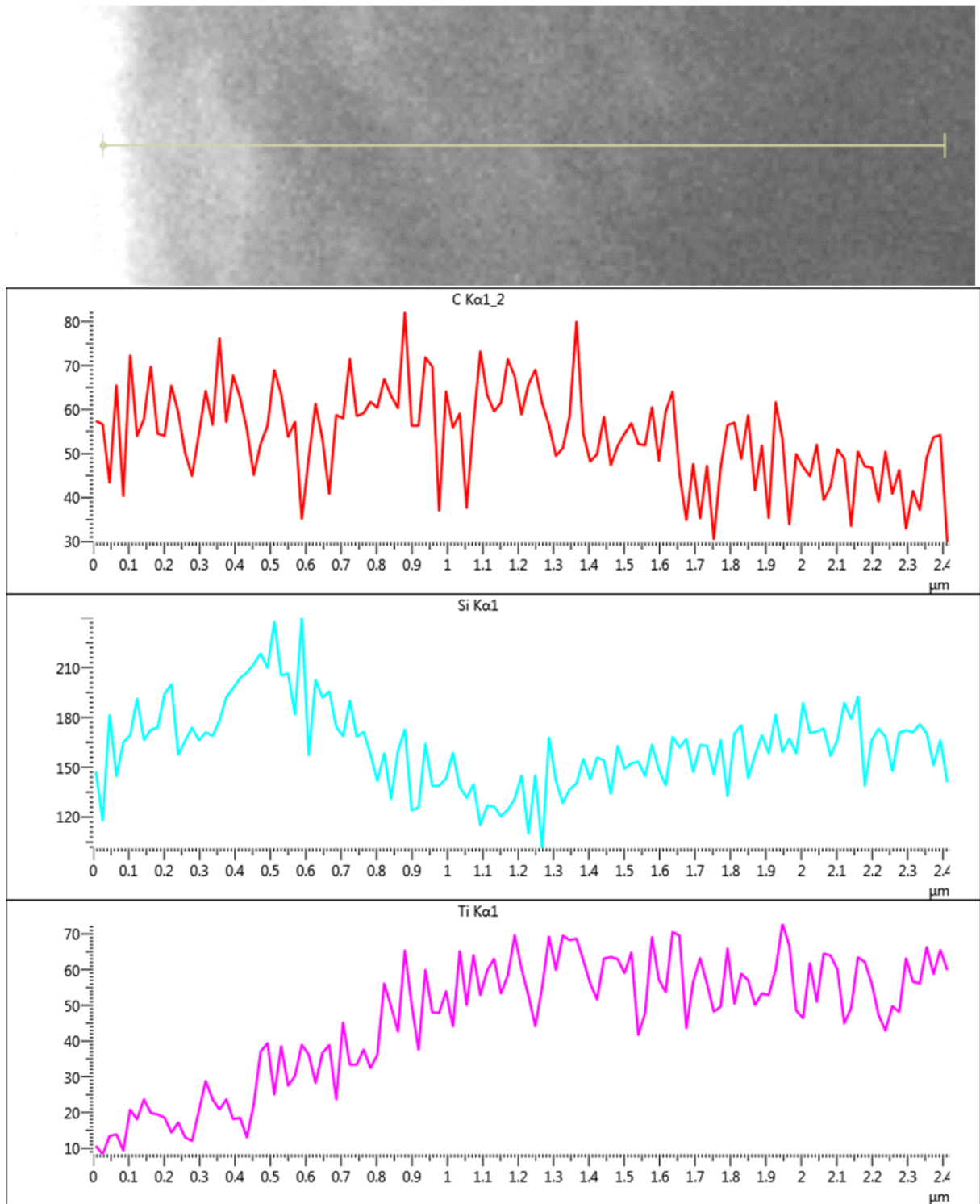


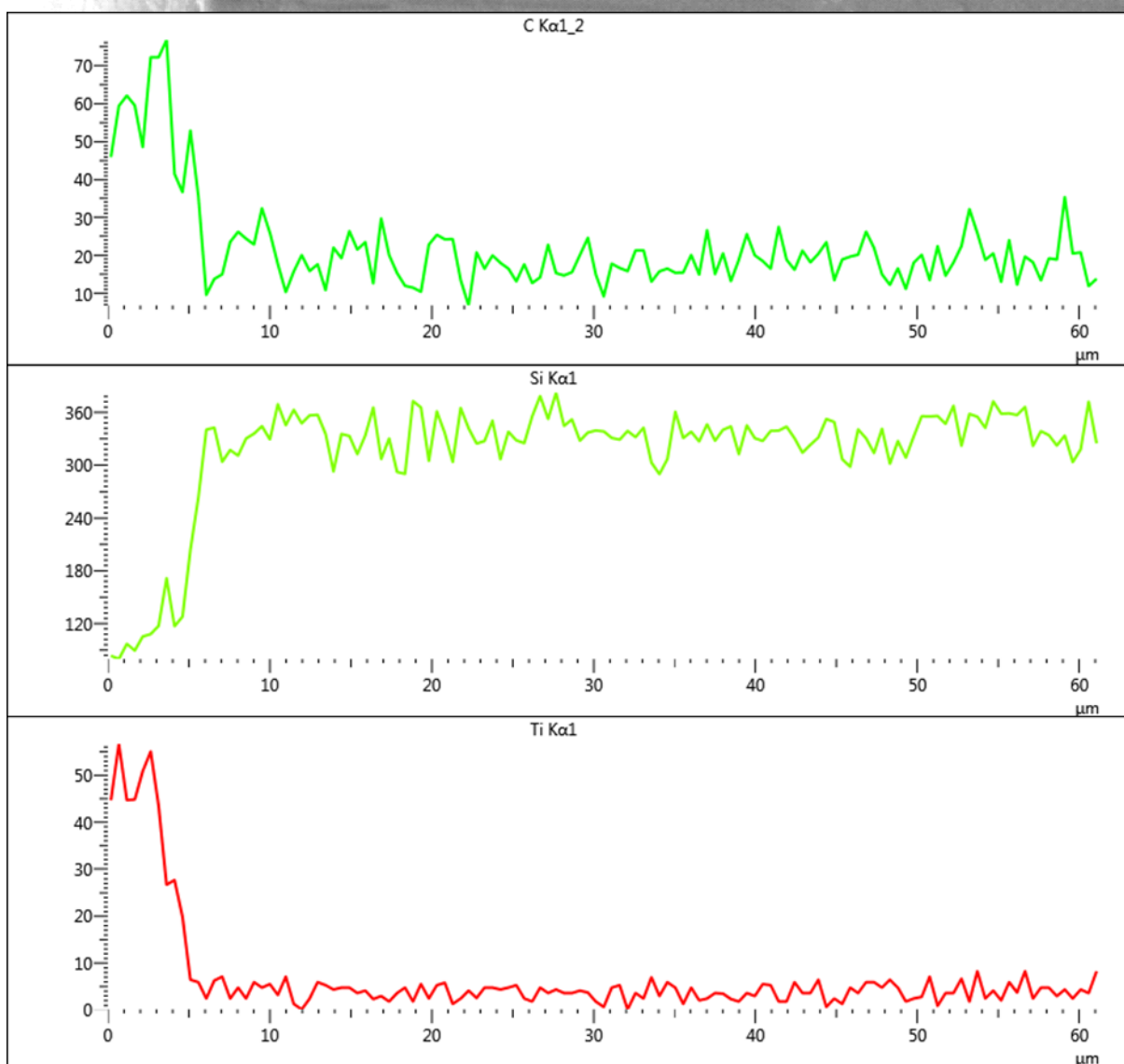
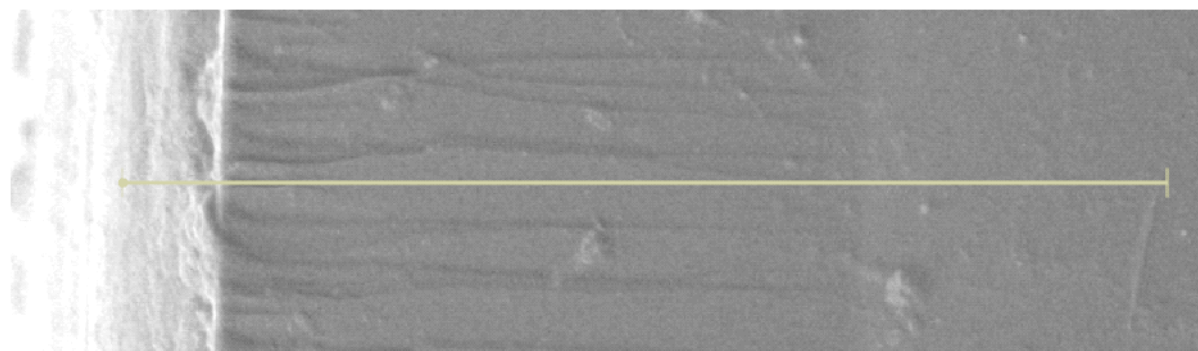
Composição do filme TiO₂_B



Composição do filme TiO₂_C

Composição do filme TiO₂_D

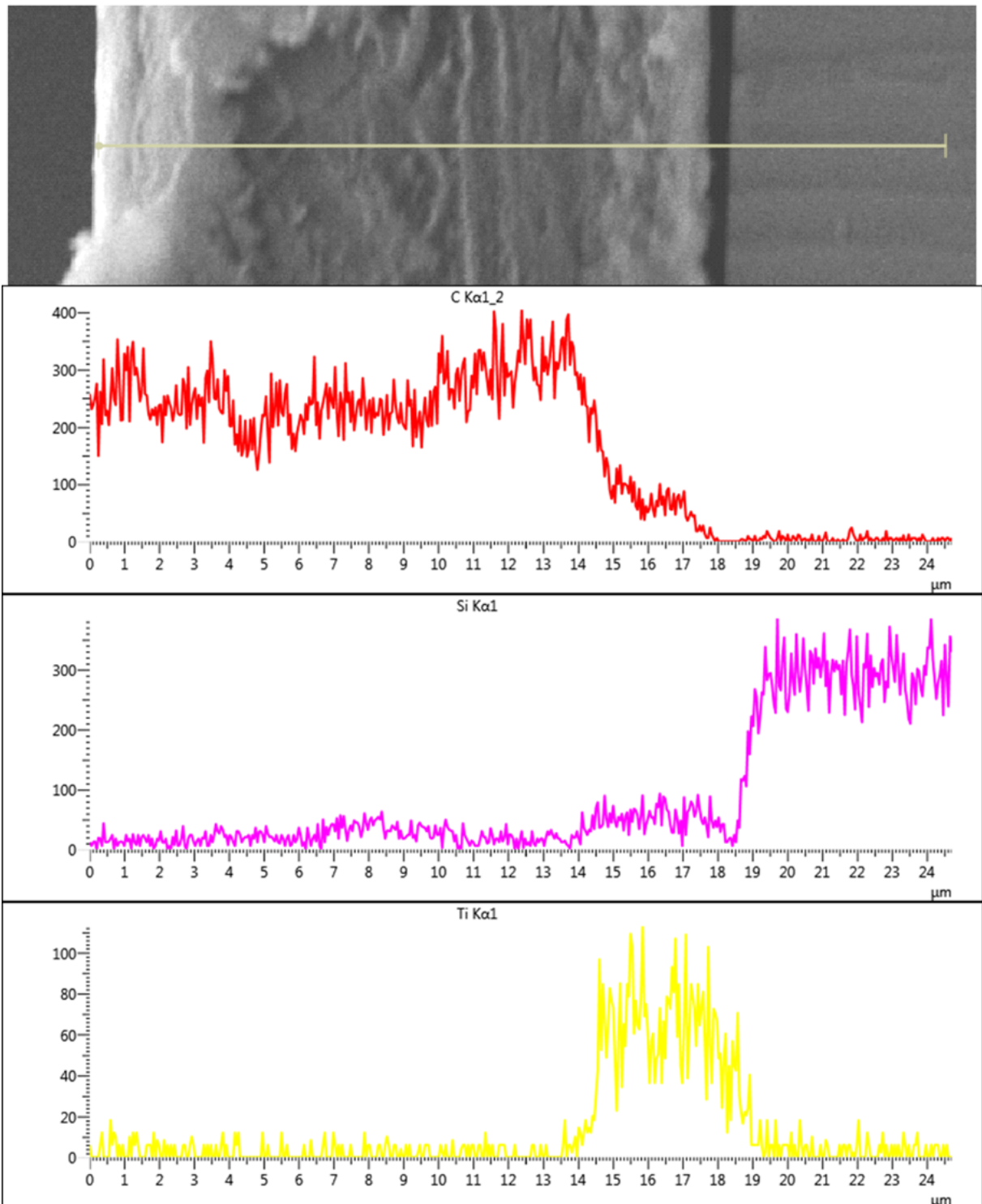


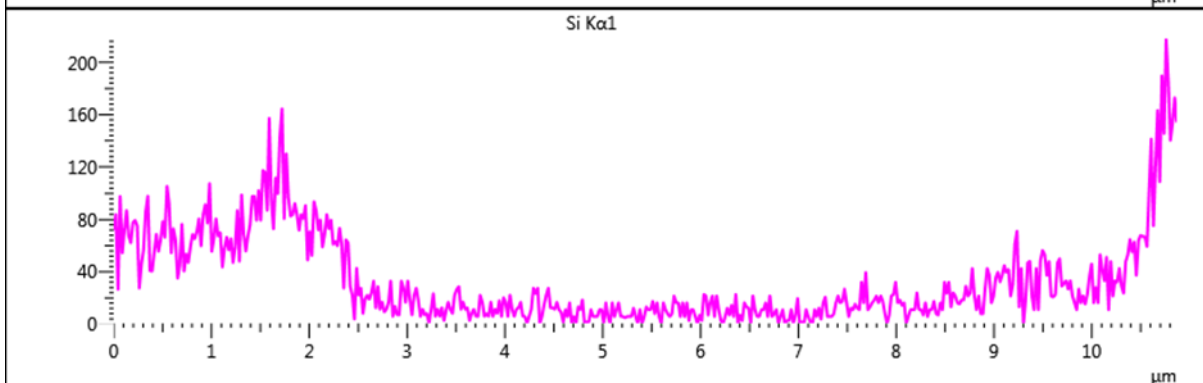
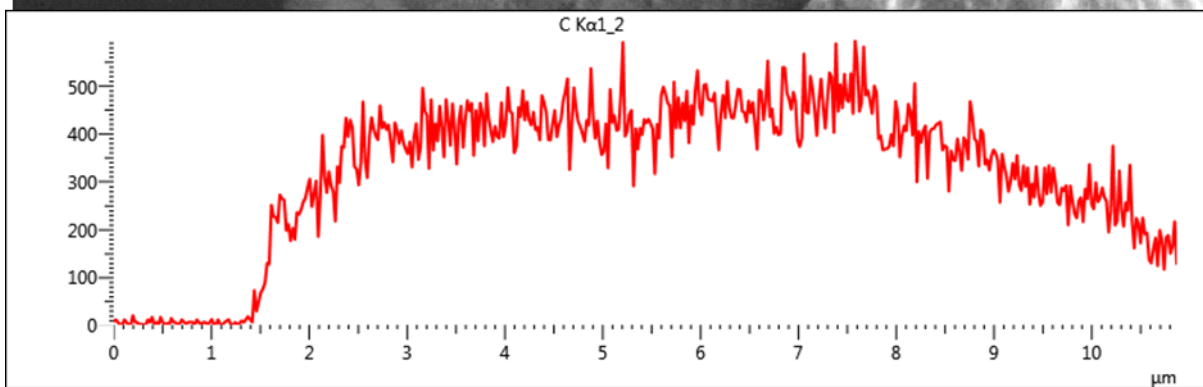
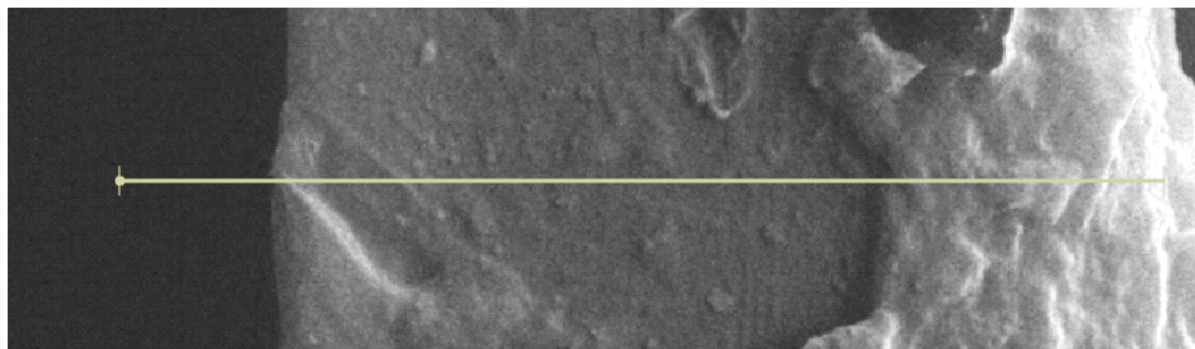
Composição do filme TiO₂_E

Anexo IV – Secção 3.2.1

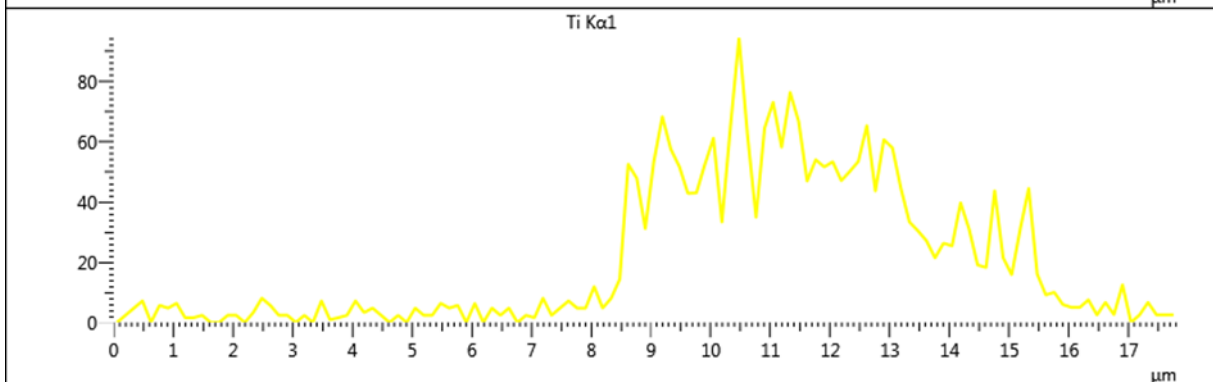
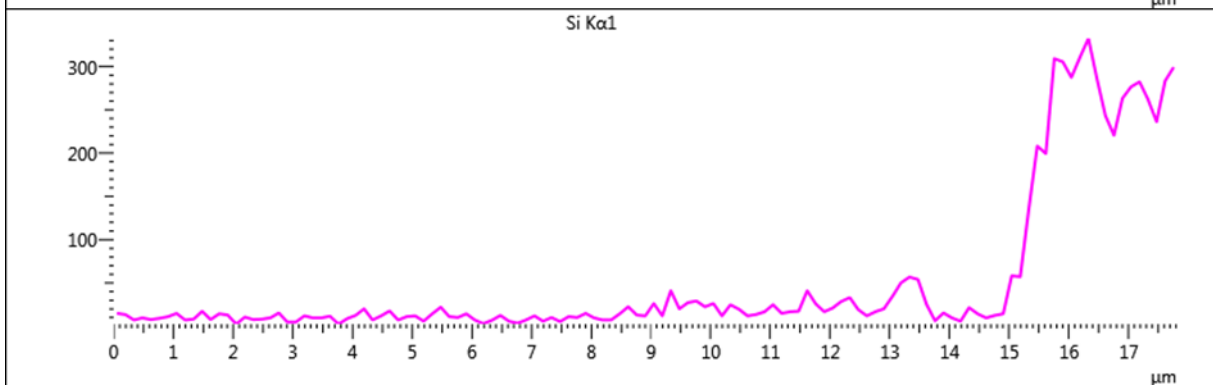
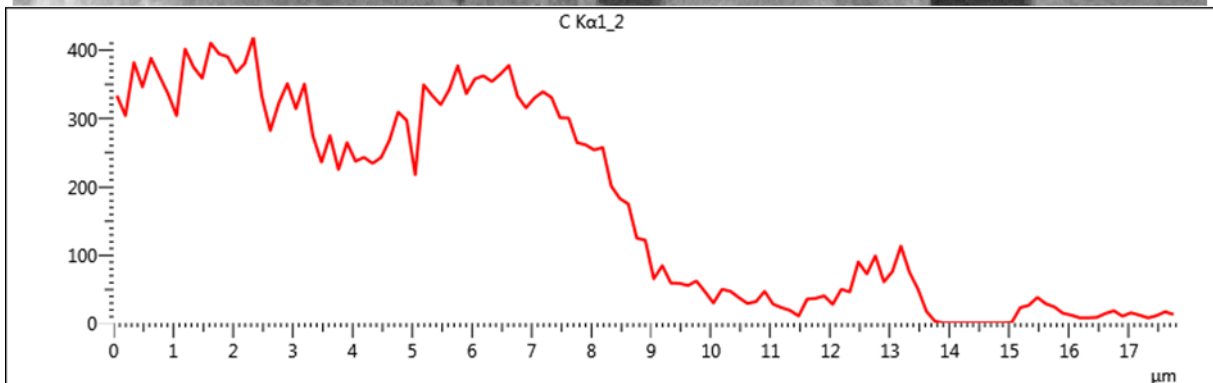
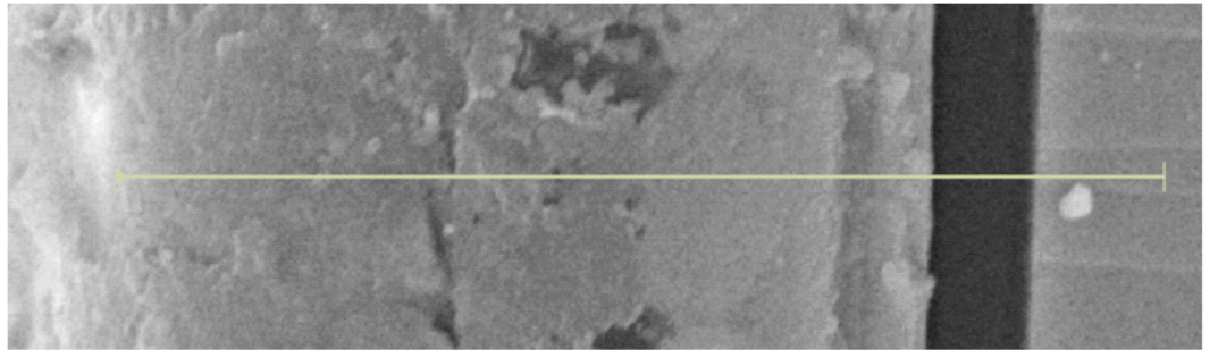
Imagens obtidas através da técnica de SEM, para os filmes TiO₂_A-D, com poliestireno aplicado por *spin coating*:

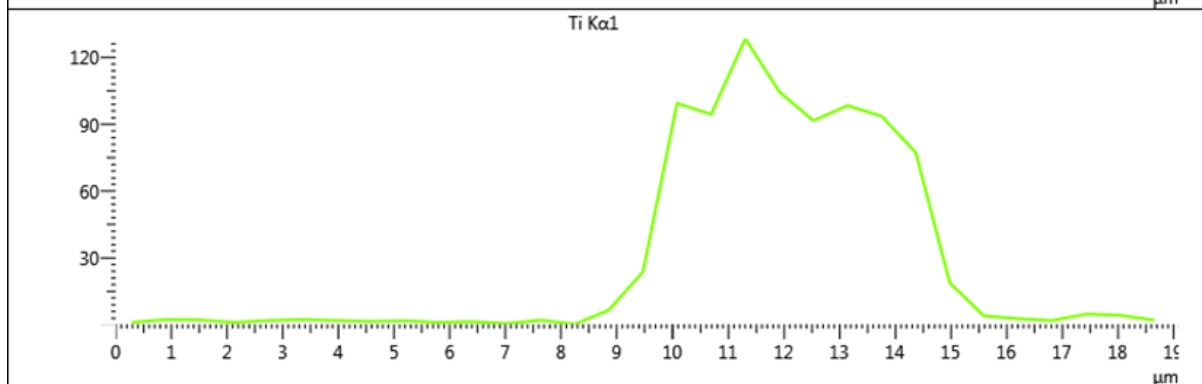
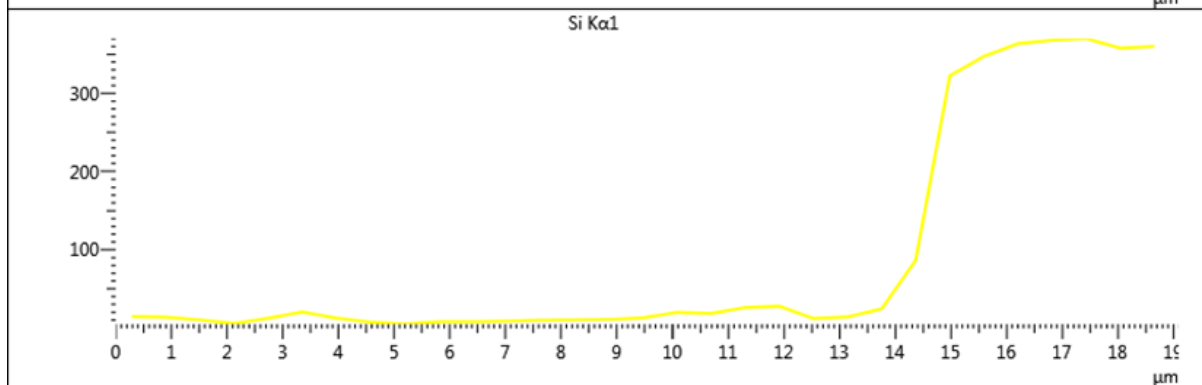
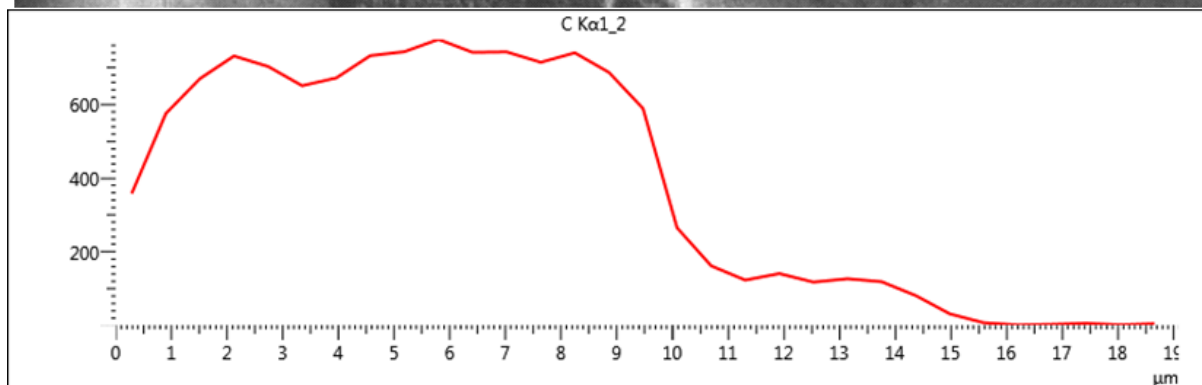
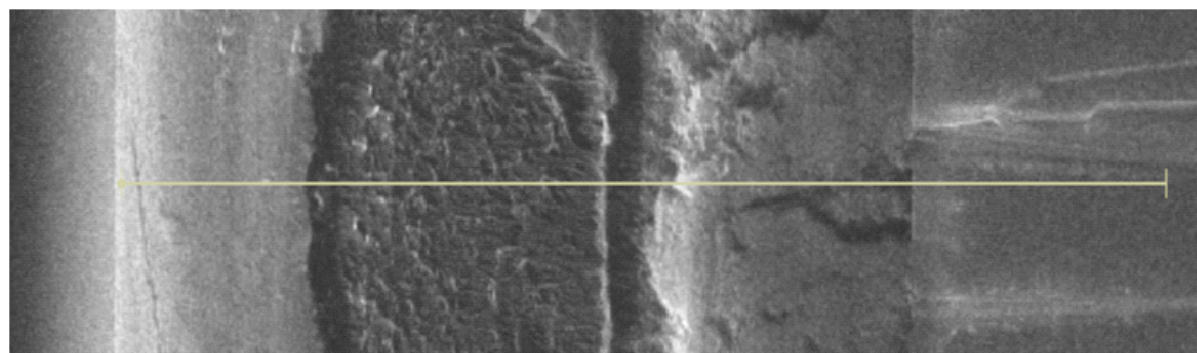
Composição do filme TiO₂_A_PS



Composição do filme TiO₂_B_PS

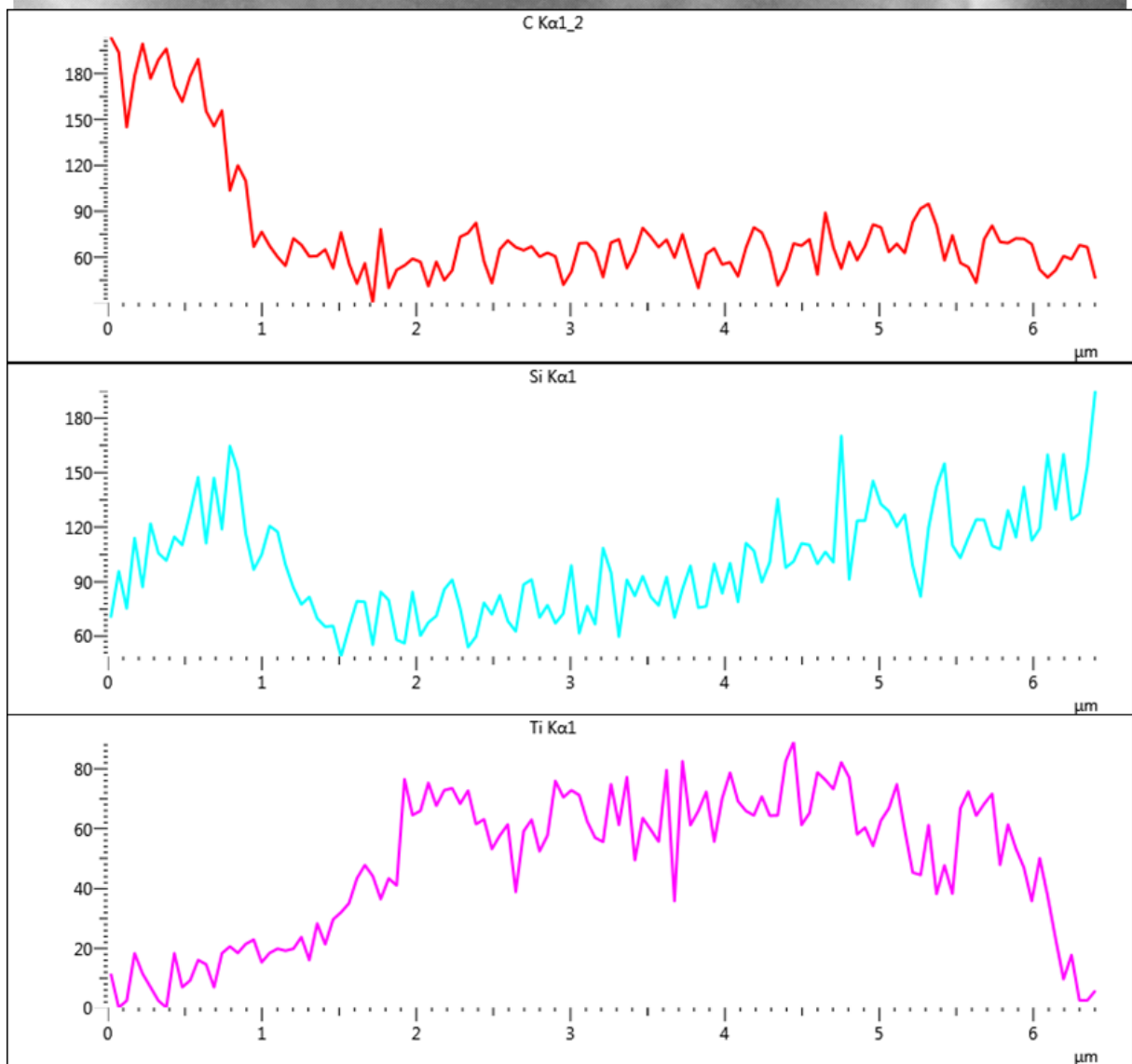
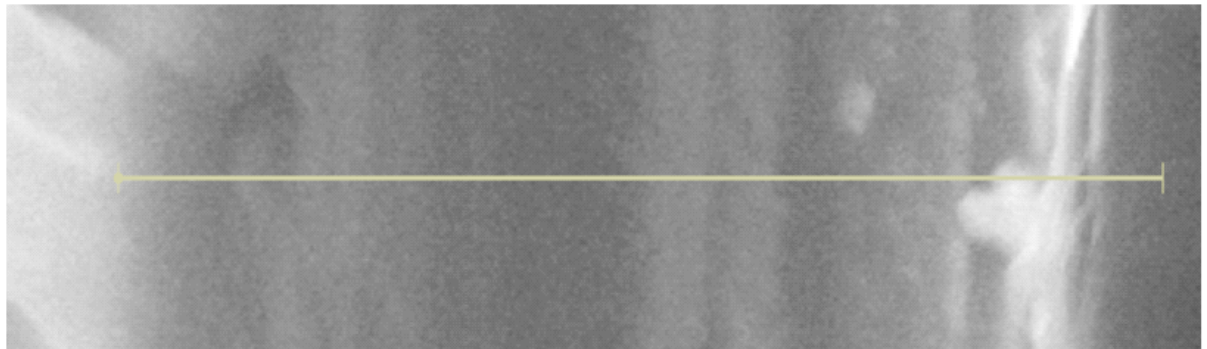
Composição do filme TiO₂_C_PS

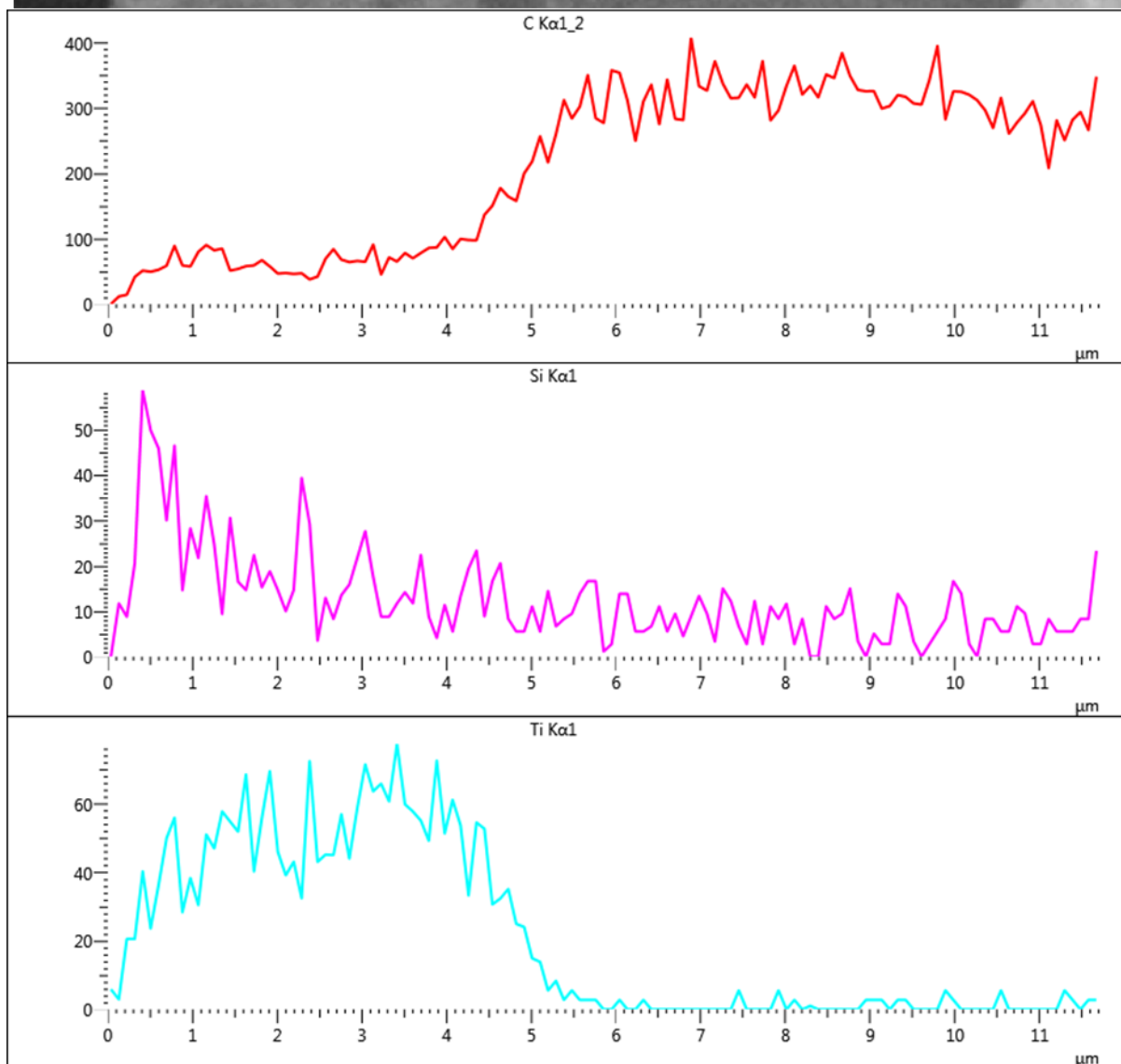
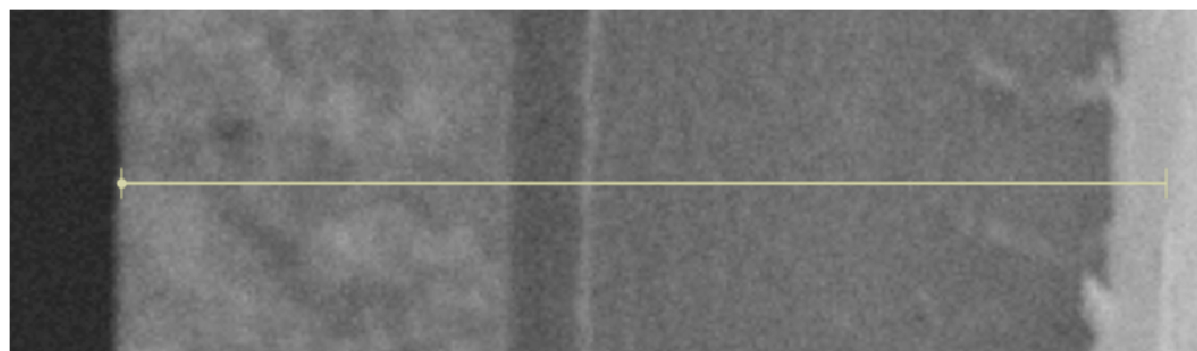


Composição do filme TiO₂_D_PS

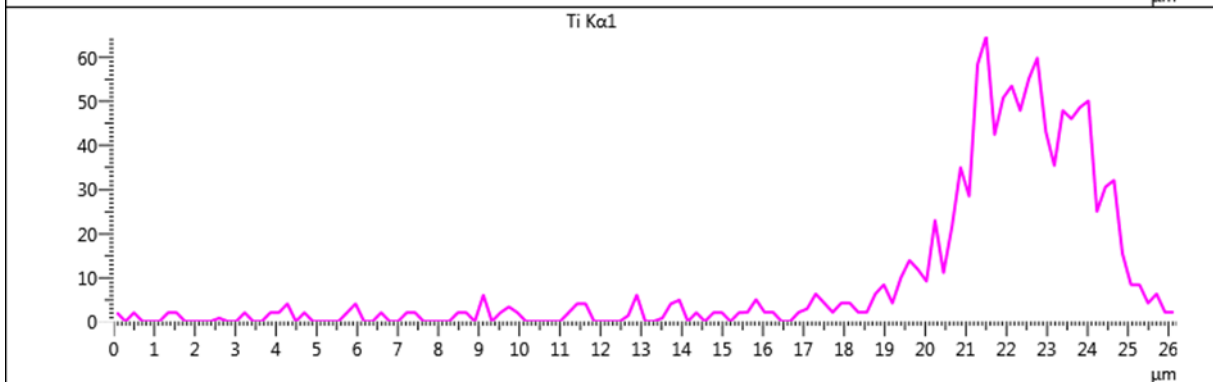
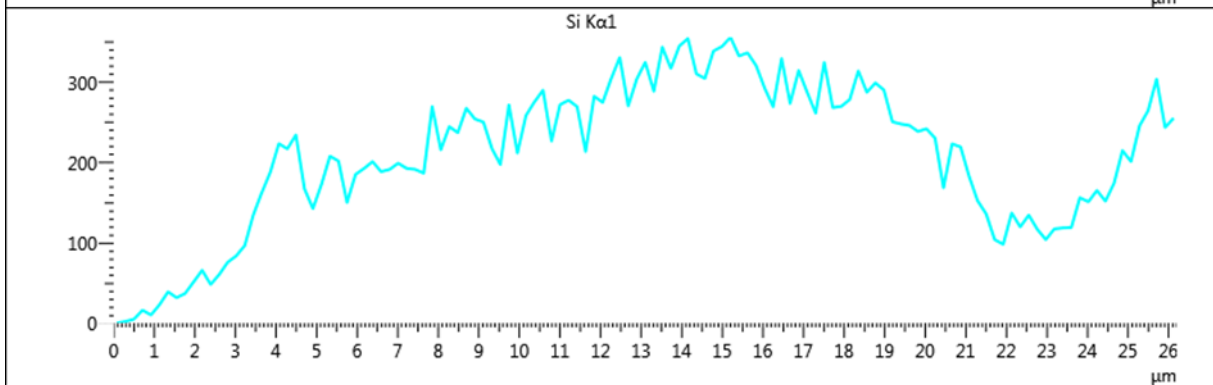
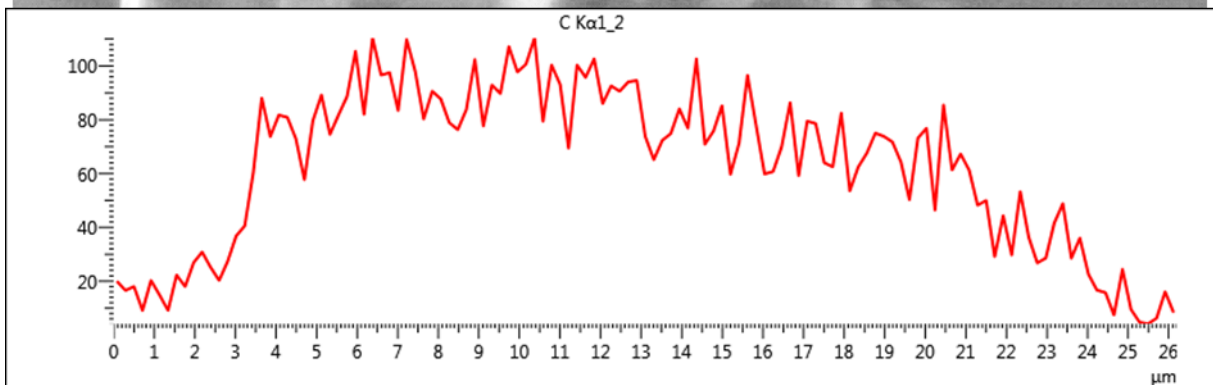
Anexo V – Secção 3.3.2

Composição do filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS}$



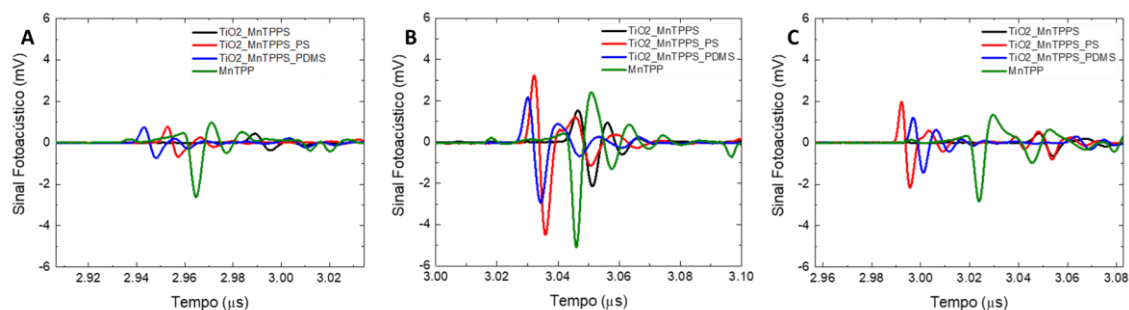
Composição do filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PS}$ 

Composição do filme $\text{TiO}_2\text{-MnTPPS-PDMS}$



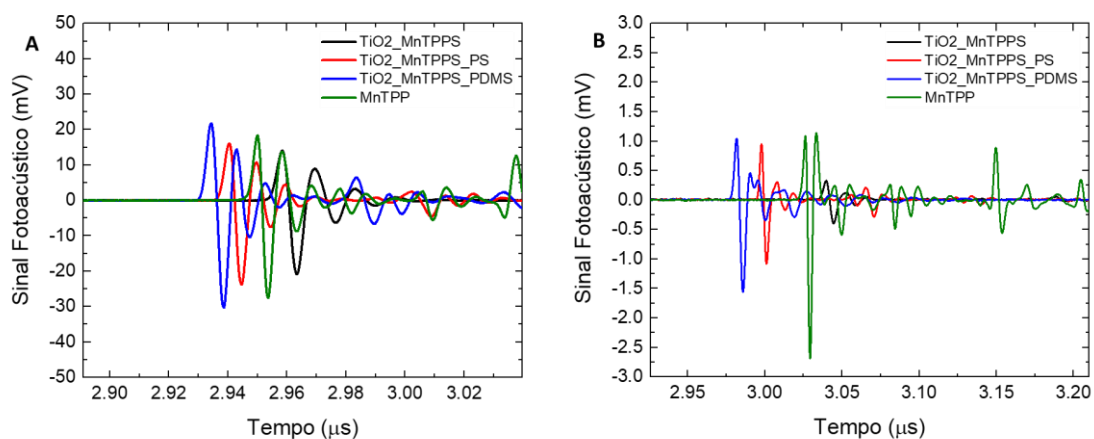
Anexo VI – Secção 3.3.3

Ondas fotoacústicas registadas com os lasers de A) 6 ns, B) 30 ps e C) 128 fs, com excitação a 532 nm



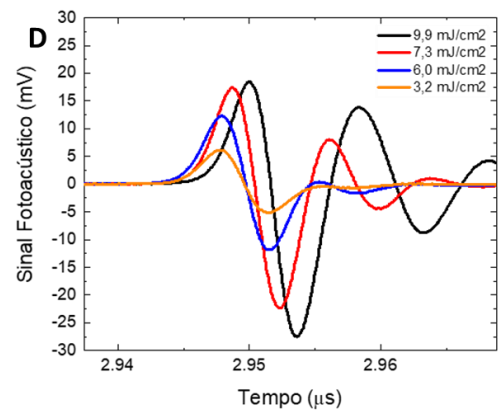
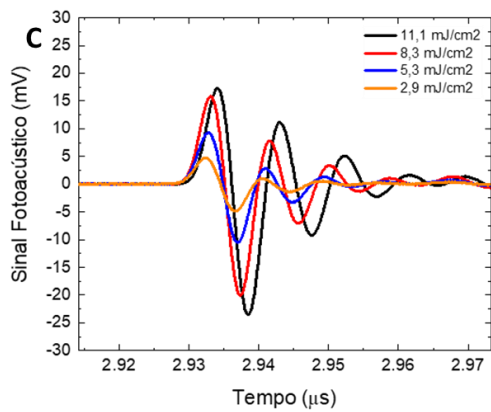
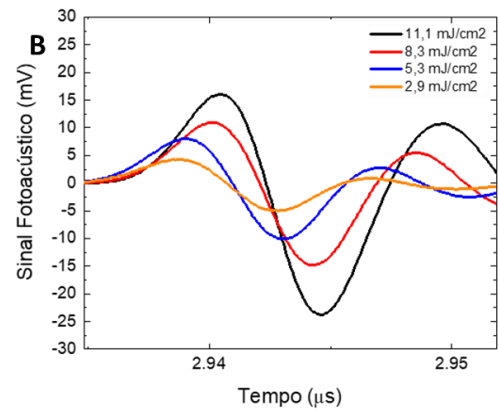
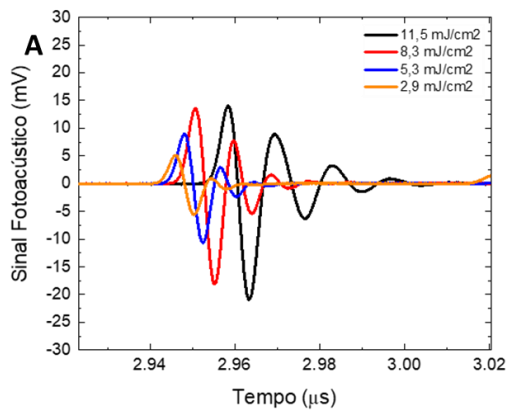
Anexo VII – Secção 3.3.4

Ondas fotoacústicas registadas com os lasers de A) 6 ns e B) 128 fs, com excitação a 471 nm



Anexo VIII – Secção 3.3.5

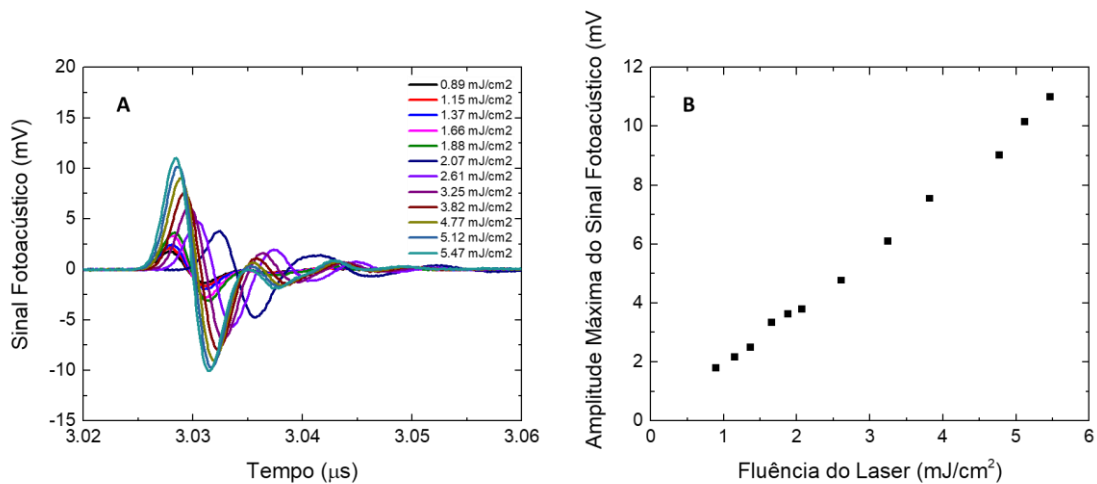
Ondas registadas, com excitação a 471 nm numa gama de energias entre 2 e 10 mJ cm⁻², para os filmes: A) TiO₂_MnTPPS, B) TiO₂_MnTPPS_PS, C) TiO₂_MnTPPS_PDMS e D) MnTPP



Anexo IX – Secção 3.3.5

Influência da energia na onda fotoacústica, com excitação a 532 nm no laser de 30 ps:

A) ondas registadas para várias energias; B) amplitude máxima do sinal fotoacústico em função da fluência do laser



Distribuição de frequências após tratamento por FFT das ondas, para as várias energias

