

Aspectos Metrológicos na Caracterização Físico-Química de Nanomaterias

Oleksii Kuznetsov

Chefe Substituto da Divisão de Metrologia de Materiais (INMETRO/DIMCI/DIMAT)

Nanometrologia e o Desenvolvimento de Nanomateriais para Cosméticos



Ministério do
Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior



“...não devemos fazer tudo aquilo que podemos de fato fazer...”

“...não com o intuito de boicotar junto dos cientistas as suas novas investigações, mas antes de permitir **um amplo e correto enquadramento** de tudo o que está em jogo quando entramos no mundo “liliputiano” das micro-partículas.”

“Nanoética” ou os problemas éticos da nanotecnologia,
Magda Costa Carvalho, Fala On-Line, 14 de Maio de 2009

Sinopse

Introdução

Conceitos e definições: nano partículas, mensurandos

Materiais de referência e métodos de análise padronizados

Fabricação e o uso de materiais de referência de nanopartículas

Métodos de medição: validação e calibração dos instrumentos

Rastreabilidade metrológica para medição de tamanho

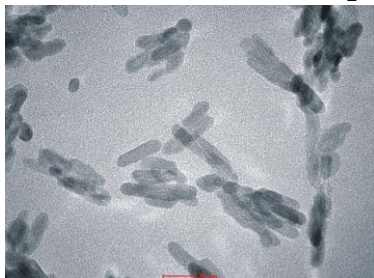
Caminho prático para conseguir os resultados

Como devemos prosseguir e quais são os desafios? Alguns exemplos

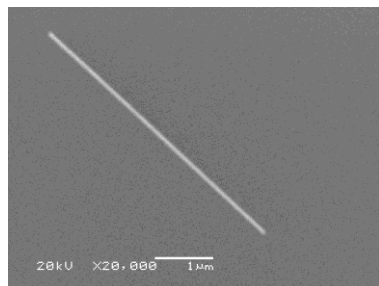
Introdução

Propriedade: nanoescala – conceito de tamanho

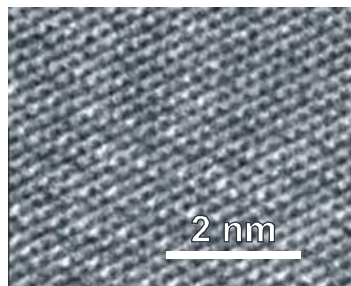
Nanocrystalitos de TiO_2



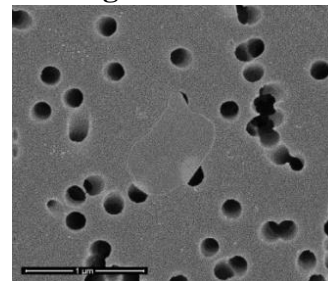
Nanofio de ZnO



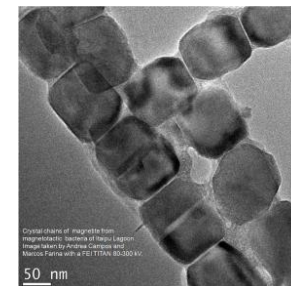
Grafeno



Argila esfoliada

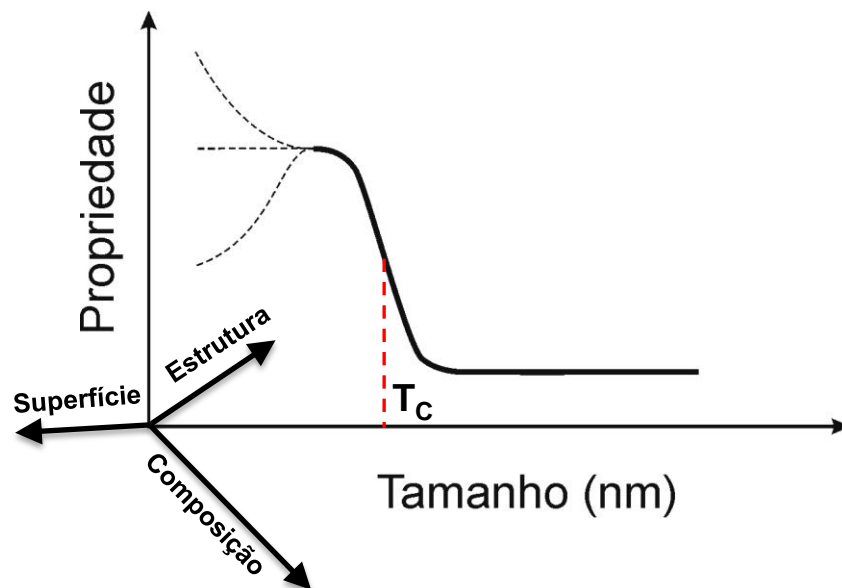
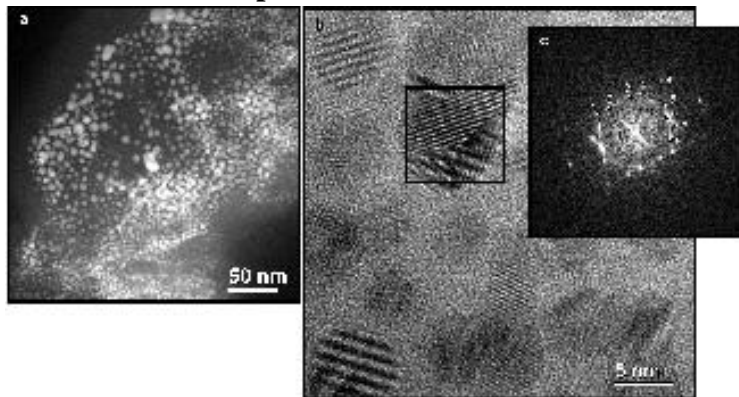


Magnetita de bactéria magnetotática



Nanopartícula

Nanopartículas de Cu



Termos e Definições

TC 229: Nanotecnologias

ISO/TS 27687:2008

Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate

Nanoescala: intervalo de tamanhos ~ de 1 nm a 100 nm

Nanoobjeto: material com uma ou mais dimensões externas em nanoescala

Nanopartícula (ISO 14644): pequeno pedaço de matéria com as bordas/interfaces definidas, que pode se mover como uma unidade

Mensurando

ISO/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)*,

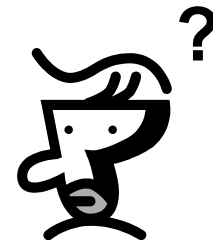
http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/VIM_2310.pdf

Lista de propriedades físico-químicas para testes toxicológicos:

OECD, ENV/JM/MONO(2008)13/REV2008

- Aglomeração/agregação
- Solubilidade em água
- Fase cristalina
- Pulverulência
- Tamanho de cristalitos
- Imagem representativa do MET
- Distribuição de tamanho das partículas
- Área de superfície específica
- Potencial Zeta (carga de superfície)
- Química da superfície (quando apropriado)
- Atividade fotocatalítica
- Densidade de compactação
- Porosidade
- Coeficiente de partição octanol- água, (quando apropriado)
- Potencial Redox
- Potencial de formação de radicais
- Outras informações relevantes (quando disponível)

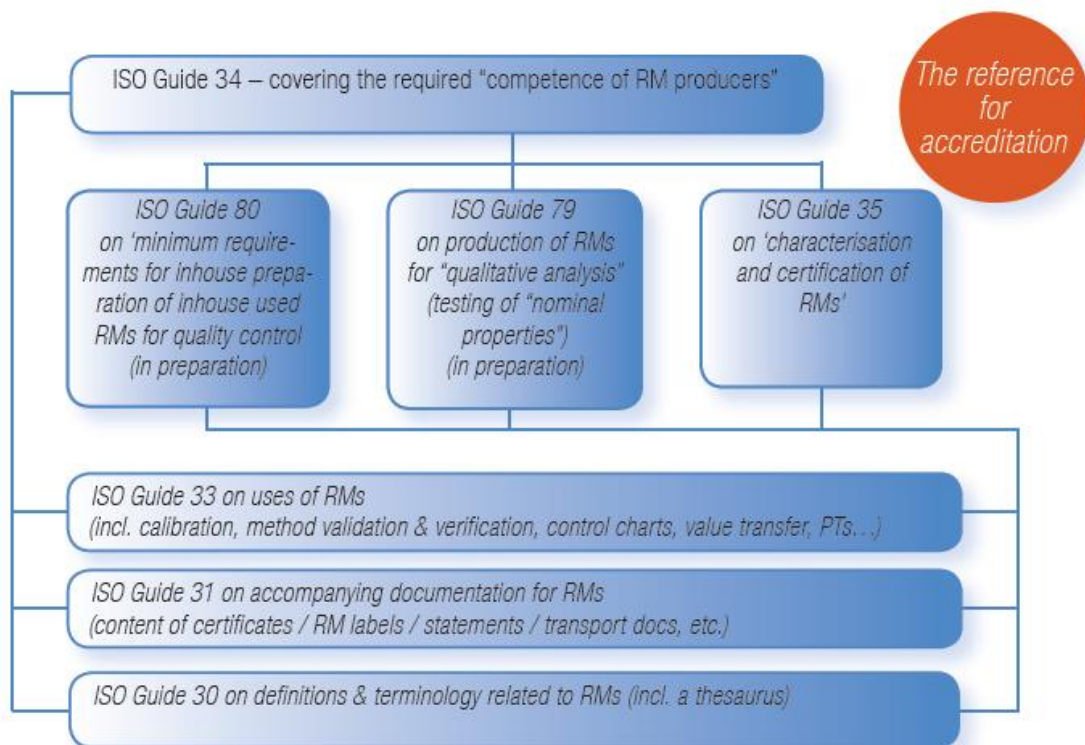
Qual propriedade deve ser considerada o alvo para fabricação de MR



Tamanho, Forma, Viscosidade, Transmitância, ??? (outra propriedade relevante para cosméticos)

Materiais de Referência

Base normativa: REMCO (*ISO Committee on Reference Materials*)



ISO Guide 30

ISO Guide 80

1. Material de Referência (MR)
2. Material de Referência Certificado (MRC)

3. Material para Controle de Qualidade (MCQ)

Material de Referência

ISO Guide 30-35

Definição: material, suficientemente homogêneo e estável em relação a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido a ser apto para o seu uso pretendido no processo de medição

Requisitos:

- 1) homogeneidade
- 2) estabilidade
- 3) caracterização (valor, incerteza)
- 4) estabelecimento de rastreabilidade metrológica para o valor atribuído

Aplicação:

- 1) calibração do sistema de medição
- 2) avaliação do procedimento de medição
- 3) atribuição de um valor a um outro material
- 4) controle de qualidade

(não certificado)

Material de Referência Certificado

ISO Guide 30-35

Definição: material de referência caracterizado por um procedimento metrologicamente válido para uma ou mais propriedades especificadas, acompanhado por um certificado que fornece o valor da propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica

Requisitos:

- 1) homogeneidade
- 2) estabilidade
- 3) caracterização (valor, incerteza)
- 4) rastreabilidade metrológica para o valor atribuído estabelecida etc.

Aplicação:

- 1) calibração do sistema de medição
- 2) validação do procedimento de medição
- 3) estabelecimento de rastreabilidade
- 4) estimativa da incerteza
- 5) atribuição de um valor a um outro material
- 6) controle de qualidade

Material de Referência para Controle de Qualidade

ISO Guide 80 (em desenvolvimento)

Definição: material, suficientemente homogêneo e estável em relação a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido a ser apto para o seu uso pretendido no processo de medição

Requisitos:

- 1) homogeneidade
- 2) estabilidade
- 3) caracterização (valor)
- 4) estabelecimento de rastreabilidade metrologica para o valor atribuído

Aplicação:

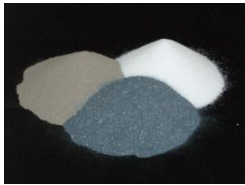
- 1) preparação de gráficos de controle de qualidade da medição
- 2) comparação dos resultados
- 3) amostras de controle
- 4) verificação da influência das condições ambientais
etc.

MRs para Propriedades de Nanopartículas

Formas:

T.P.J. Linsinger, et al. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 30, No. 1, 2011

I. Pós secos



estabilidade maior, homogeneidade menor

II. Suspensões



estabilidade menor, homogeneidade maior

Incerteza na estabilidade e homogeneidade tem que ser comparada com a incerteza da medição para a propriedade especificada

Propriedade: Dimensional, Toxicológica, Ótica, Térmica, etc.

MRs para Tamanho de Nanopartículas

Tipo do MR: é vinculado à área de aplicação

Área de aplicação	Aspecto de nanopartículas
1. Calibração de Instrumentos	Modelo ideal em relação ao processo de medição: esféricos, monodispersos Mensurando: 1 ou 2 Número: limitado de MR genéricos
2. Controle de Qualidade	Modelo real de aplicação: não exatamente esféricos, dispersão mais larga, etc. Mensurando: > 2 Número: significativo de MRs para cada tipo (TiO ₂ , SiO ₂ , Au,...)
3. Matriz	Misturas complexas de substâncias: polímeros, tintas, líquidos orgânicos (cosméticos), etc. Diferentes analitos para diferentes matrizes

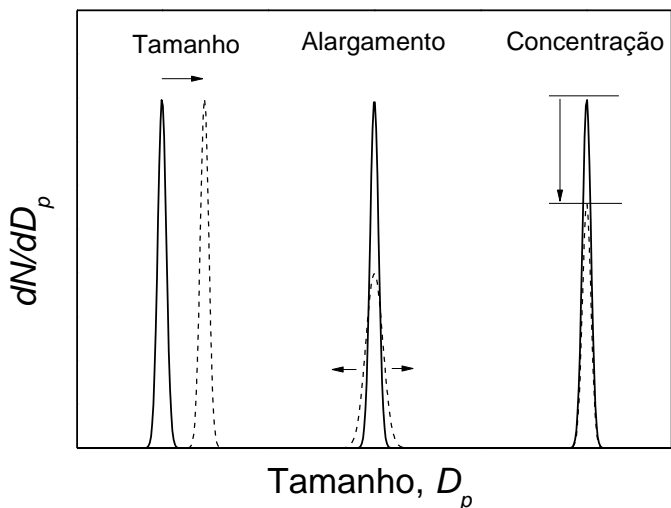
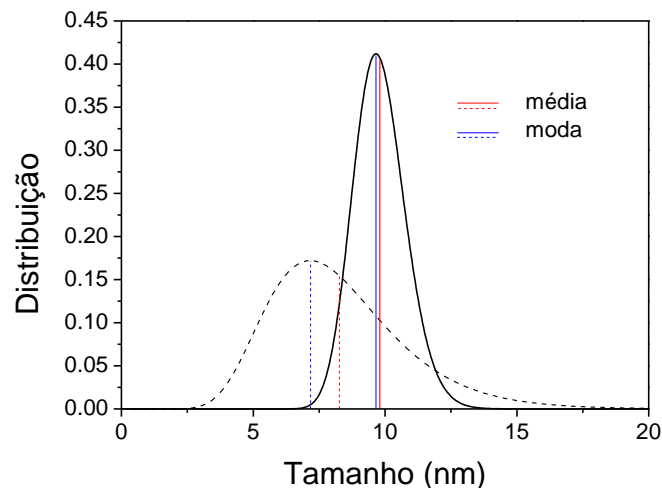
Caracterização de MRs de Nanopartículas

Parâmetros de caracterização:

K. Ehara and H. Sakurai, Metrologia 47 (2010) S83–S90

- 1) tamanho modal;
- 2) alargamento da distribuição;
- 3) concentração

Resposta não ideal do instrumento:



São necessários MRs:

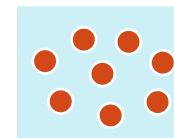
Tipo 1



Tipo 2



Tipo 3



Métodos

Requisitos para fabricação de MRs:

➤ ISO GUIDE 34:

Requisitos gerais para a competência de fabricantes de materiais de referência

✓ conduzir todos os teste e calibrações em suporte da produção de materiais de referência observando as exigências do ISO/IEC 17025;

ABNT NBR ISO/IEC 17025:

Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração

Método deve ser documentado e validado!!!

Estimativas confiáveis das incertezas de medição são raramente disponíveis: atribuição de valores dos testes interlaboratoriais é o caminho promissor

Medição de tamanho

Resultado de medição depende:

1) dos princípios físicos do método

Partícula ideal: esférica, densa

Partícula real: não esférica, densidade baixa

❑ Tamanho → “diâmetro esférico equivalente”

2) instrumento e protocolo de medição

Desenho do instrumento

Posição da partícula (orientação) dentro do instrumento

Condições de operação

“Diâmetro esférico equivalente” não é uma propriedade intrínseca da partícula.
Seu valor não é rastreável a SI.

Definição do valor de referência é possível:

ISO Guide 34 (método e procedimentos de medições bem especificados)

Método *versus* tamanho

Institute for Reference Materials and Measurements, IRRM

Colloidal Silica in water ERM-FD100	Equivalent spherical diameter	
	Certified value (nm)	Uncertainty (nm)
Intensity-weighted harmonic mean diameter (DLS)	19.0	0.6
Intensity-based modal Stokes diameter (CLS)	20.1	1.3
Number-based modal diameter (TEM/SEM)	19.4	1.3
Intensity-weighted mean diameter (SAXS)	21.8	0.7
Equivalent spherical diameter, volume-weighted mean (SAXS)	(20.4)	(1.6)
Zeta Potential	(- 43.0 mV)	(22 mV)

Colloidal Silica in aqueous solution ERM-FD304	Equivalent spherical diameter	
	Certified value (nm)	Uncertainty (nm)
Scattering intensity-weighted harmonic mean diameter (DLS)	42.1	0.6
Extinction intensity-based modal Stokes (CLS)	33.0	3.0
Number-based modal diameter (TEM/SEM)	(27.8)	(1.5)

Calibração de Instrumentos

Classificação:

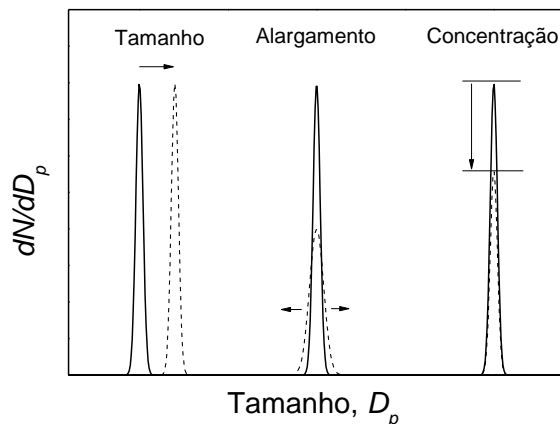
K. Ehara and H. Sakurai, Metrologia 47 (2010) S83–S90

1. Individual (I): acumulação de medições das partículas individuais

$$R[f_1(D_p)+f_2(D_p)]=R[f_1(D_p)]+R[f_2(D_p)]$$

2. Grupo (G): resposta física em um grupo das partículas

Equações teóricas definem a distribuição de tamanhos



Calibração

1. Tamanho
- 2.a Resolução
- 2.b Dispersão
3. Concentração

Distribuição de tamanho

1. Monodispersa (I,G)
- 2.a Monodispersa (I, G)
- 2.b Polidispersa (G)
3. Suspensões ???



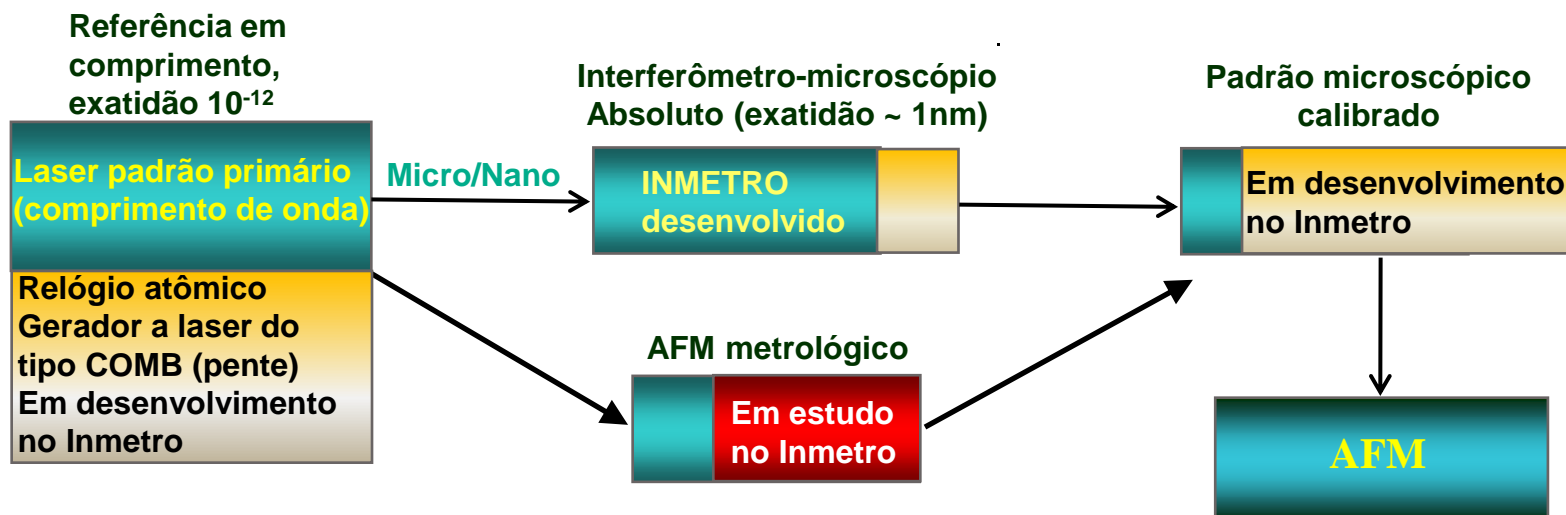
Rastreabilidade metrológica

“Propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a **uma referência** através de **uma cadeia** ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição”

VIM

Padrão primário do tamanho na escala nano

Conexão absoluta como a unidade de SI do comprimento



Transferência de medidas para a escala nanométrica

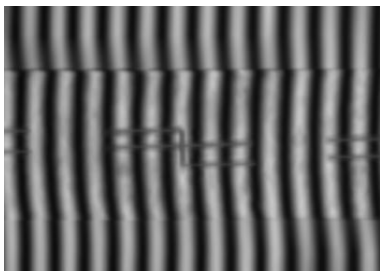
I. Malinovsky, R. S. França, I. B. Couceiro, C. L. S. Azeredo, M.S. Lima – INMETRO/DIOPT

C. M. S. Almeida, B.S. Archanjo, M.V. Costa e Silva – INMETRO/DIMAT

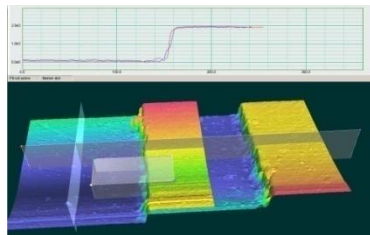
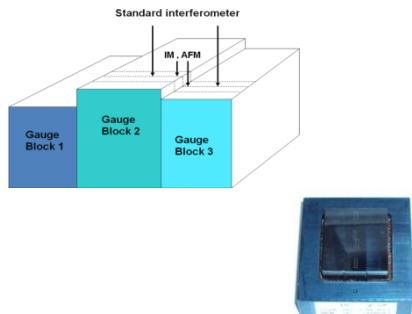
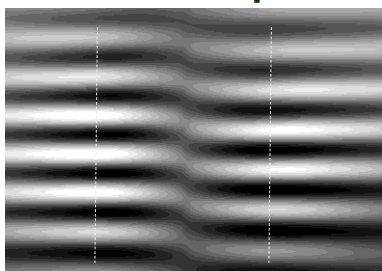
J.P.Weid – CETUC/PUC-Rio

Validação

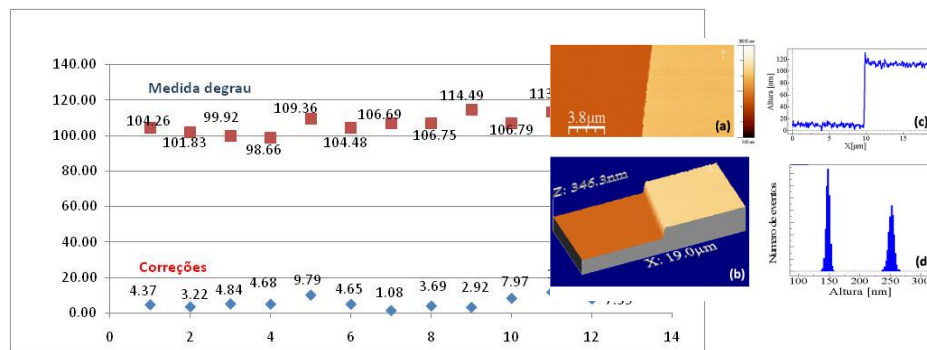
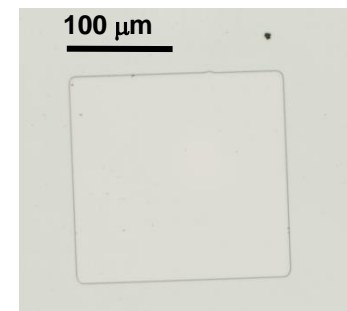
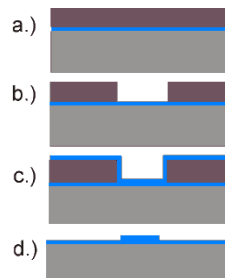
Interferômetro convencional



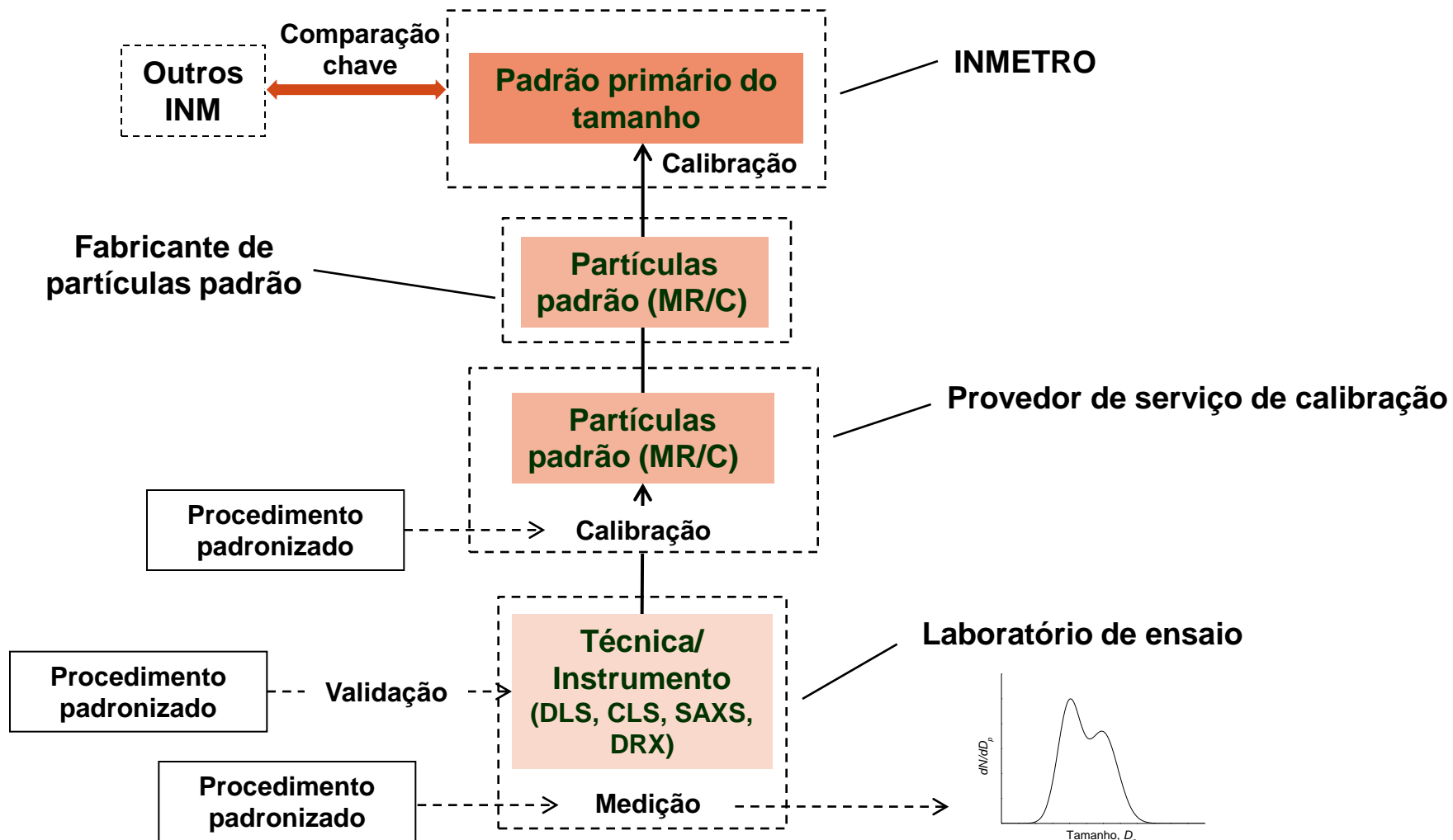
Interferômetro microscópio



Calibração de artefatos microscópicos



Rastreabilidade metrológica: tamanho de partículas



MR para Medição de Tamanho de Nanopartículas

Passos na fabricação do MR

Desafios

Planejamento do projeto

- uso pretendido
- aspecto (pó/suspensão/matriz)
- mensurando e valor quantitativo
- incerteza visada

Testes de Homogeneidade

Testes de Estabilidade

Caracterização e atribuição do valor

- demanda futura do uso é desconhecida
- mensurandos mais relevantes são desconhecidos
- requisitos para material (valor quantitativo; incerteza exigida) são desconhecidos

- pós são mais difíceis para homogeneizar
- materiais de matriz fortificada (matriz “spike”) podem não estar homogêneas

- assegurar a estabilidade por no mínimo 3 - 5 anos

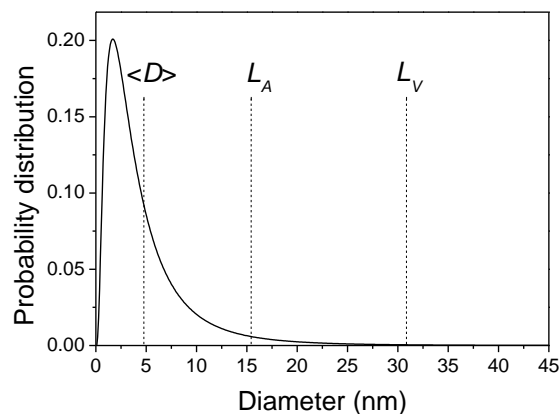
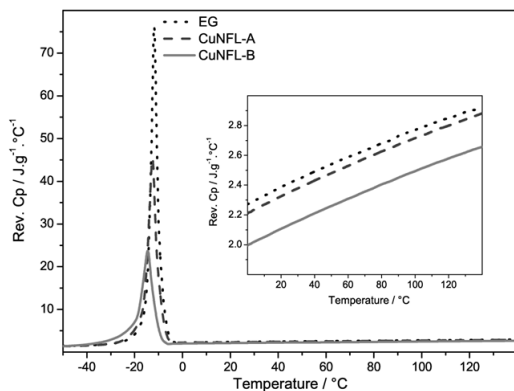
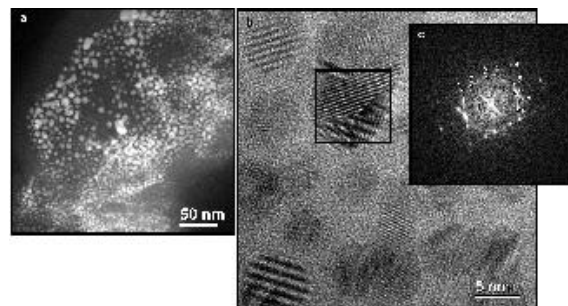
- métodos de análise confiáveis
- laboratórios qualificados
- incertezas de medida realistas

Nanopartículas: exemplos de fabricação e caracterização

Nanopartículas de cobre



8 days 22 days 60 days



ARTICLE IN PRESS

Applied Thermal Engineering xxx (2012) 1–8

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Thermal Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apthermeng

Application of the modulated temperature differential scanning calorimetry technique for the determination of the specific heat of copper nanofluids

E. De Robertis^{a,*}, E.H.H. Cosme^a, R.S. Neves^a, A.Yu. Kuznetsov^a, A.P.C. Campos^a, S.M. Landi^a, C.A. Achete^{a,b}

^a Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, RJ 25250-920, Brazil
^b Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Univ. Federal do Rio de Janeiro, Cx. Postal 68505, Rio de Janeiro, RJ 21945-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 April 2011
Accepted 4 January 2012
Available online xxx

Keywords:
Copper nanofluid
Specific heat capacity
Modulated temperature differential scanning calorimetry

ABSTRACT

The purpose of this work is to investigate the applicability of the modulated temperature differential scanning calorimetry technique to measure specific heat of copper nanofluids by using the ASTM E2719 standard procedure, which is generally applied to thermally stable solids and liquids. The one-step method of preparation of copper nanofluid samples is described. The synthesized nanoparticles were separated from the base fluid and examined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy in order to evaluate their structure, morphology and chemical nature. The presence of copper nanoparticles in the base fluid alters the characteristics of crystallization and melting processes and reduces the specific heat values of nanofluids in the whole studied temperature range.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Energy production is one of the most relevant subjects nowadays; about 70% of consumed energy is currently produced through the form of heat. Considering the large increase in demand for world energy consumption, improvements in heat transfer processes and the reduction of energy losses become important tasks [1]. Intrinsically, the energy conversion and energy transport processes operate at atomic or molecular levels. The use of materials with characteristic dimensions at nanometric scale may affect physical phenomena that control the energy transformation processes at microscopic level and result in improvement of overall macroscopic properties of materials. This gives a basis for high expectations with respect to the nanoscience and nanotechnology in revitalizing the traditional energy industries and stimulating emerging industries of renewable energy production.

Refrigeration is a technical challenge for most of industries, such as transportation, electronics, medical and food production (to

conductivity of air is approximately 0.03 W m⁻¹ K⁻¹, while the water is about 0.6 W m⁻¹ K⁻¹. On the other hand, solids are better conductors than liquids. Metals, such as silver and copper have conductivity around 400 W m⁻¹ K⁻¹ and, for example, carbon nanotubes have particularly high thermal conductivity in the order of 3000 W m⁻¹ K⁻¹. Therefore, a straightforward solution to the problem of insufficient cooling efficiency of cooling systems is to increase the conductivity of a fluid by introducing in it suspended solid particles [2,3].

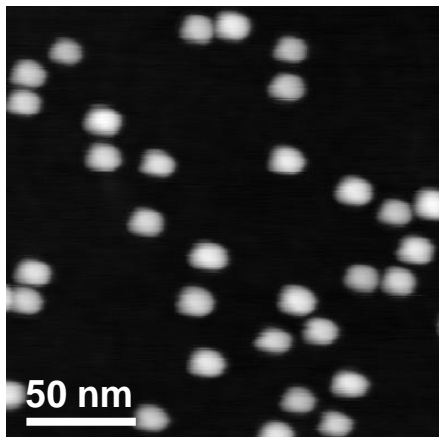
Since thermal conductivity of a fluid is an extremely important factor in developing of efficient heat transfer equipments, numerous theoretical and experimental studies on how to increase thermal conductivity of a liquid suspension of small particles have been conducted for more than a century. Initially, these studies were concentrated on particles with size ranging from micrometer up to millimeter. The main problems found when using these types of suspensions are related to the rapid sedimentation of particles, clogging flow channels and producing a pressure drop in the fluid.

Nanopartículas: exemplos de fabricação e caracterização

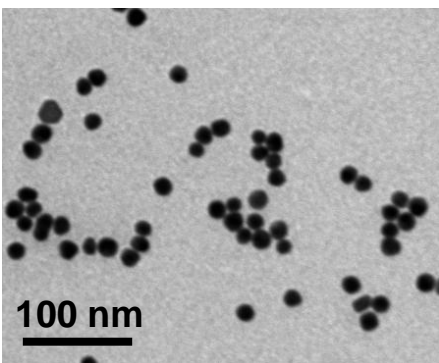
Nanopartículas de ouro

C. Sant Anna, G. Rocha, G. Fontes (INMETRO/DIPRO)
S. Frases (UFRJ)

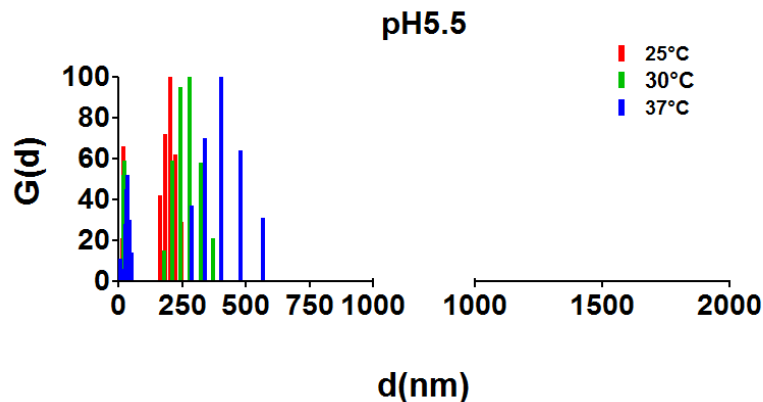
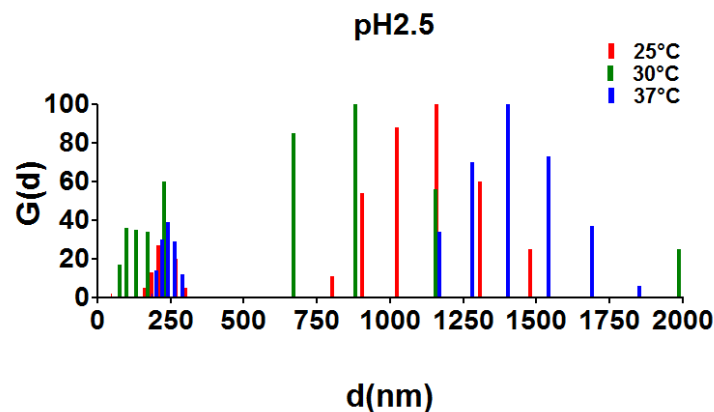
AFM



SEM



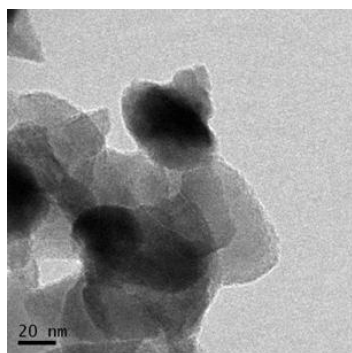
DLS



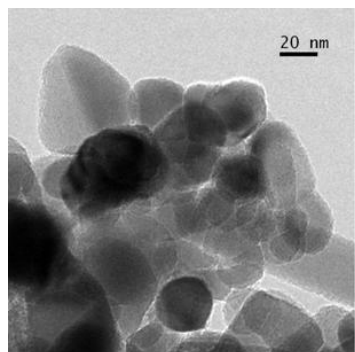
Nanopartículas: exemplos de fabricação e caracterização

Nanopartículas de ZnO

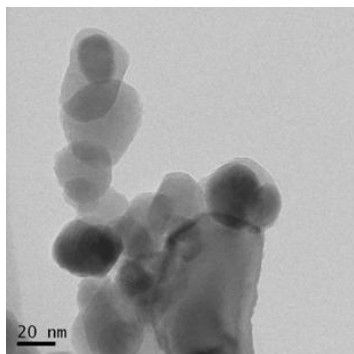
R. M. Trommer, Tese de doutorado, UFRGS, 2011 – INMETRO/DIMAT



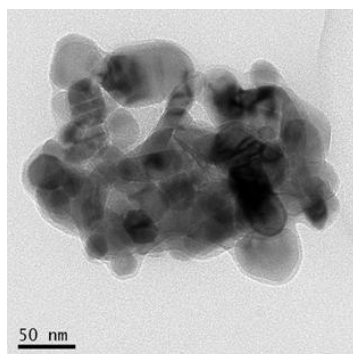
sem uréia



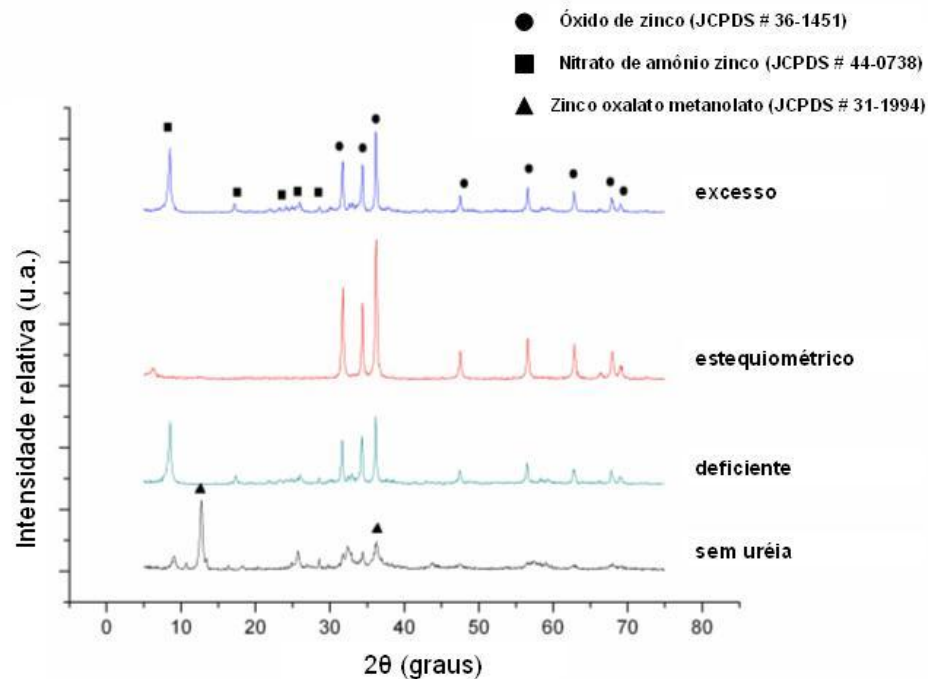
deficiente em uréia



estequiométrico

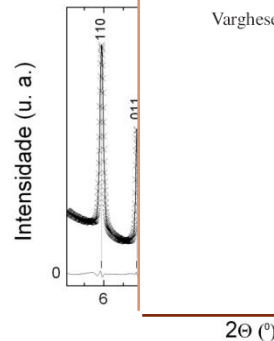
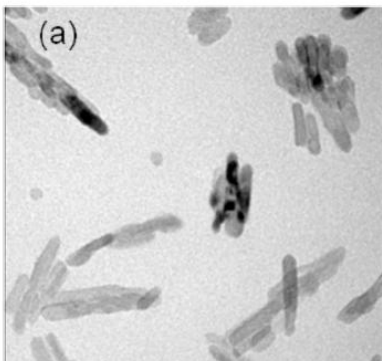


excesso de uréia



Exemplos de fabricação e caracterização de Nanopartículas

Nanopartículas de TiO₂ Rutilo



PRL 103, 075505 (2009)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
14 AUGUST 2009

Unusual Compression Behavior of Anatase TiO₂ Nanocrystals

Varghese Swamy,^{1,*} Alexei Y. Kuznetsov,² Leonid S. Dubrovinsky,³ Alexander Kurnosov,³ and Vitali B. Prakapenka⁴

¹Department of Materials Engineering, Monash University, Victoria 3800, Australia

²Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT), Inmetro, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil

³Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

⁴The Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, Illinois 60637, USA

(Received 17 April 2009; published 13 August 2009)

The size-dependent stiffness variations in nanocrystalline anatase, a leading material for applications in photovoltaics, photocatalysis, photoelectrochromics, sensors, and optical coatings, were determined using *in situ* synchrotron x-ray diffraction and Raman scattering. An unusual, abrupt change in the compression curve at ~10 GPa and subtle breaks in the pressure shifts of the intense E_g Raman band at ~10 and ~15 GPa have been correlated with ~2 Å-scale disordering of nanocrystalline anatase structure that fully amorphizes under high compression.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.075505

PACS numbers: 62.25.-g, 61.46.Df, 62.50.-p, 64.70.Nd

APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 193117 (2009)

Size dependence of rutile TiO₂ lattice parameters determined via simultaneous size, strain, and shape modeling

Alexei Y. Kuznetsov,¹ Rogério Machado,¹ Lincoln S. Gomes,¹ Carlos A. Achete,¹ Varghese Swamy,^{2,3} Barry C. Muddle,² and Vitali Prakapenka³

¹Divisão de Metrologia de Materiais—DIMAT, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Duque de Caxias, CEP 25250-020 Rio de Janeiro, Brazil

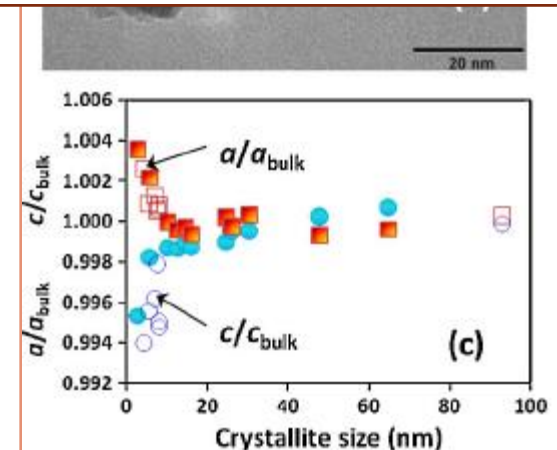
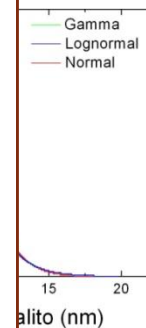
²Department of Materials Engineering, Monash University, P.O. Box 69M, Victoria 3800, Australia

³Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Illinois 60439, USA

(Received 26 March 2009; accepted 22 April 2009; published online 15 May 2009)

Simultaneous crystal structure, microstructure, and morphology modeling with convolution-based profile fitting of angle-dispersive synchrotron x-ray diffraction data was applied to retrieve the size-dependent lattice changes in nanocrystalline rutile TiO₂. The dominant prismatic crystallite morphology was adequately modeled using the parallelepiped geometry. As with anatase TiO₂, opposing trends of decreasing c and increasing a parameter, as well as lattice expansion with decreasing average crystallite size were observed. A correlation between Ti vacancy abundance and lattice volume increase suggests a possible causative link. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3139078]

[DOI: 10.1063/1.3139078]

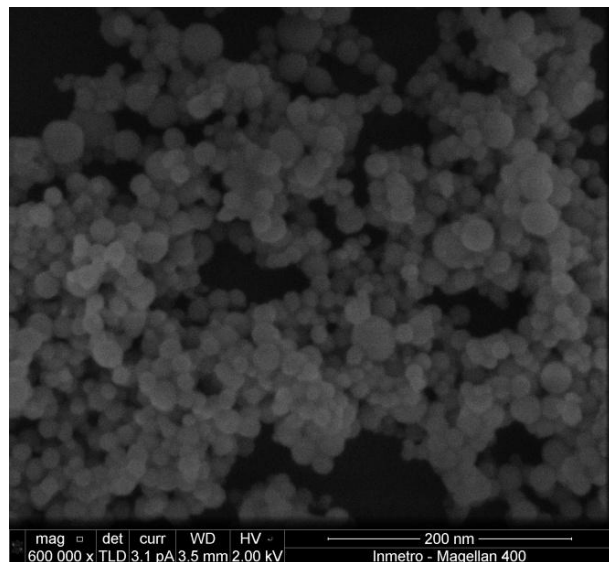
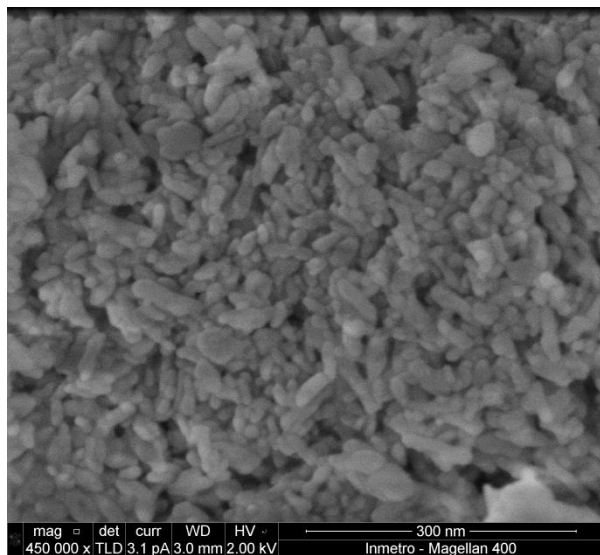


Nanopartículas: exemplos de fabricação e caracterização

Hidroxiapatita

A.M. Rossi – CBPF

L.A. Sena – Inmetro



Conclusões

**“Temos o direito a ser iguais,
sempre que a diferença nos discrimina.**

**Temos o direito a ser diferentes,
sempre que a igualdade nos descaracteriza.”**

Boaventura de Souza Santos