

RELATÓRIO PARCIAL

TÍTULO DO PROJETO

Laboratório Estratégico de Nanometrologia – Inmetro

IDENTIFICAÇÃO DO PROCESSO

INSTITUIÇÃO DE VÍNCULO FUNCIONAL/EMPREGATÍCIO

**Nome: Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade
Industrial-RJ/INMETRO-RJ
CNPJ: 00662270000168
82809197360085**

I. DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES

A seguir serão apresentados os principais resultados de alguns dos trabalhos realizados no INMETRO ao longo deste projeto, sendo esses representativos para as demais atividades desenvolvidas no instituto.

1. Produção e Caracterização de Nanopartículas

1.1 Padrão metrológico de óxido de Vanádio

Numa primeira etapa foram estudados o crescimento, estabilidade, morfologia, estrutura e composição química de nanoestruturas de vanádio e óxido de vanádio sobre monocristais de silício. Foi observada uma forte reatividade do sistema vanádio-silício o que de fato inviabiliza a utilização do metal como padrão nanométrico. Entretanto a oxidação controlada do vanádio na forma de óxido de vanádio (V_2O_3) sobre óxido de silício (SiO_x) surgiu como uma alternativa viável à utilização do mesmo como padrão nanodimensional. Recentemente foram produzidos filmes de óxido de vanádio sobre sílica e estes apresentaram excelente estabilidade morfológica em condições ambientais. A segunda etapa de estudo dos padrões nanométricos, já em andamento, é voltada ao crescimento de nanopartículas / nanoaglomerados em substratos cristalinos. Nesse sentido foi iniciado o desenvolvimento de uma nova técnica baseada na adsorção a baixas temperaturas ($\sim 80K$) de monocamadas de hidrocarbonetos capaz de produzir nanopartículas de óxidos de metais de transição e/ou metais nobres com excelente estabilidade morfológica, estrutural e química.

1.2 Determinação do tamanho de cristalitos por DRX

A redução do tamanho de cristalitos (domínios que espalham os raios X de uma forma coerente) do material policristalino provoca um efeito característico no espectro de difração, a saber, o alargamento de picos de Bragg. Este efeito é amplamente usado pelos pesquisadores em análises dimensionais de cristalitos em nanomateriais policristalinos ou particulados. Entretanto, em grande maioria dos casos, as análises feitas se limitam as abordagens simplificadas que levam aos resultados absolutos de baixa confiabilidade e de difícil comparabilidade, mesmo no nível qualitativo. Como regra, as simplificações que resultam em resultados pouco confiáveis são: a definição do

alargamento do pico por meio de ajustes com funções analíticas simples (Gauss, Lorenz, Pseudo Voigt, Pierson VII) sem levar em conta a contribuição instrumental para alargamento do pico; a consideração de apenas um pico de difração; o uso da definição do alargamento do pico como largura na meia altura (*full width at half the maximum*, FWHM); uso das equações de cálculo de tamanho que pressupõem a morfologia esférica dos cristalitos e monodispersidade com tamanho. No caso dos sistemas reais de nanocristalitos, os mesmos são dispersos com o tamanho, tem uma morfologia diferente da esférica e possuem certa orientação da rede cristalina do material com relação à forma do cristalito. A negligência desses fatores microestruturais em análises é uma das principais causas dos erros nos resultados.

Os estudos recentes do problema de determinação do tamanho de cristalitos por difração de raios X apontam que, em princípio, o padrão de difração não tem informação suficiente para determinar de uma forma inequívoca os detalhes microestruturais dos cristalitos. Entretanto, os detalhes em relação aos aspectos aparentes dos cristalitos podem ser determinados com certa precisão. Duas características dimensionais aparentes dos cristalitos podem ser extraídas dos picos de difração: (1) a dimensão média de cristalitos ponderada em volume e medida ao longo da direção do vetor de espalhamento de raios X e (2) a espessura média ponderada em área projetada do cristalito ao longo da direção do vetor de espalhamento. O caminho prático apontado para análise dimensional de cristalitos é usar os tamanhos aparentes dos cristalitos num procedimento de mínimos quadrados para ajustar os parâmetros de um modelo físico dos cristalitos reais: tamanho real, forma, orientação, distribuição de tamanhos.

Essa estratégia de desenvolvimento da técnica para análise dimensional de cristalitos foi adotada durante o presente projeto. Foi elaborado e aperfeiçoado em colaboração, na forma de um *software*, um procedimento de análise dimensional de cristalitos que permite avaliar vários modelos da forma de cristalitos na base de tamanhos aparentes extraídos dos espectros de difração. As formas de cristalitos que podem ser avaliadas pelo *software* são: esfera, cubo, tetraedro, octaedro, cilindro e paralelepípedo retangular. É proposto um caminho prático para estimativa da distribuição de tamanhos dentro das distribuições assumidas *a priori*. Os principais detalhes da metodologia, a discussão sobre sua aplicabilidade, os limites de validade, bem como os exemplos de análise foram apresentados no V Congresso Brasileiro de Metrologia. O procedimento proposto foi aplicado para o sistema de nanopartículas de cobre e publicado no trabalho

“Application of the modulated temperature differential scanning calorimetry technique for the determination of the specific heat of copper nanofluids”. A metodologia desenvolvida está sendo usada no programa internacional Nanovalid, do qual Inmetro faz parte, para o estabelecimento de métodos de referência na caracterização físico-químico-biológica dos nanomateriais. Em particular, foram feitas as análises dimensionais de nanopartículas de prata por difração de raios X. Apesar dos resultados quantitativos obtidos terem incertezas significativas, qualitativamente, a forma média tetraédrica indicada por DRX claramente transpareceu nas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, MET, (Figura 1) como a forma mais próxima entre os modelos de forma disponíveis no programa de análise. Além disso, a comparação de distribuições de tamanho de nanocristalitos (nanopartículas) obtidos por DRX e por microscopia de força atômica, AFM, mostrou uma boa concordância tanto qualitativa como quantitativa (Figura 2).

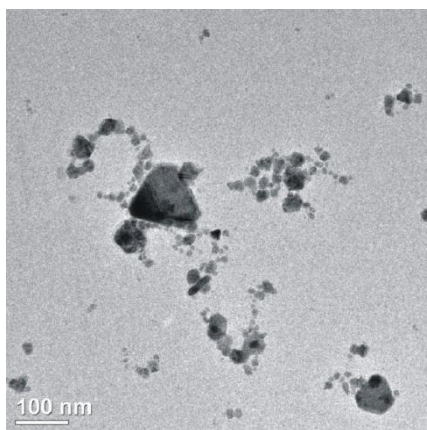


Figura 1. Micrografias de MET mostrando a morfologia e a dispersão com tamanho de nanopartículas de prata.

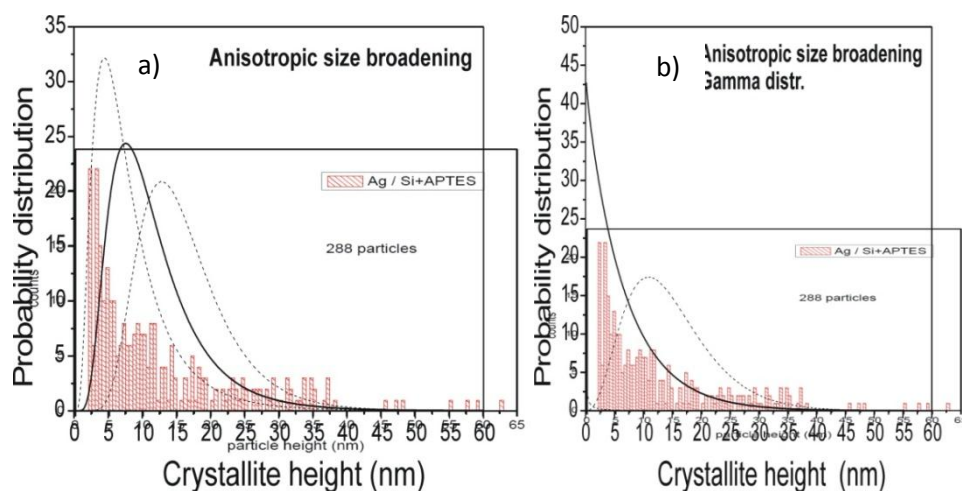


Figura 2. Sobreposição de histogramas de distribuição de tamanho de nanopartículas de prata obtidas por AFM com as distribuições (a) lognormal e (b) gamma obtidas a partir dos dados de DRX. As distribuições obtidas por DRX foram normalizadas pelo número de partículas observadas em AFM (288) e são expressas em função da altura de um tetraedro.

1.3 Projeto-piloto para produção de material de referência de nanotubos de carbono

1.3.1 Escolha e aquisição de nanotubos de carbono.

Foram escolhidos para estudo nanotubos de carbono produzidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) dos Estados Unidos, pelo National Research Council (NRC) do Canadá e pela empresa NanoIntegris, dos Estados Unidos. Os nanotubos de carbono do NIST e do NRC são materiais de excelente qualidade e que foram produzidos como candidatos a materiais de referência por essas instituições. Os nanotubos de carbono da NanoIntegris são também materiais de alta pureza e que são selecionados conforme as suas características elétricas, seja metálico ou semicondutor. Originalmente, o projeto previa a aquisição de nanotubos de carbono de produtores brasileiros. No entanto, a produção e desenvolvimento dos nanotubos de carbono nacionais ainda se encontram numa escala de qualidade inferior aos tubos que foram utilizados nesta fase do projeto.

Ainda no que se refere à seleção de nanotubos de carbono para o estudo de caracterização, montamos dentro da Divisão de Materiais um forno de CVD para a produção de nanomateriais de carbono. Atualmente o forno está em operação e produz grafeno sobre cobre. A intenção é ampliar a sua utilização para a síntese de nanotubos de carbono, de forma a termos materiais produzidos de forma controlada e com as características adequadas aos nossos estudos.

1.3.2 Determinação da distribuição de diâmetros de nanotubos de carbono.

Foi dado início ao estudo de distribuição de diâmetros utilizando os nanotubos produzidos pelo NIST. Numa fase inicial, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com base no trabalho de Pesce e colaboradores [Appl. Phys. Lett. 96, 051910 (2010)]. As medidas foram realizadas dentro do escopo do projeto “Single-Wall Carbon Nanotube (SWCNT) Chiral Vector Distribution Determination” no TWA34 do

Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS). Este projeto é coordenado pelo próprio NIST e tem como finalidade produzir um material de referência com distribuição de quiralidades conhecida. Os resultados obtidos nesta etapa foram apresentados em duas ocasiões, a saber:

- The 4th Carbon Nanotube Workshop at NIST: Measurement and Control of Quirality, realizado no NIST de 23 a 24 de setembro de 2010.
- NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, realizado em Cambridge entre 10 e 16 de julho de 2011.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman foram confrontados com resultados de fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão realizados por outros colaboradores durante o workshop do NIST. A concordância entre os resultados não foi tão boa quanto desejada. Uma possível explicação se deve ao fato das medidas de espectroscopia Raman realizadas à época estarem restritas a poucas energias de excitação diferentes. Com a instalação dos novos lasers e equipamentos, em especial o fluorímetro, o estudo terá continuidade e esperamos resultados mais consistentes.

1.3.3 Determinação de pureza de amostras de nanotubos.

Começamos o estudo de pureza dos nanotubos de carbono produzidos pelo NRC. Estes nanotubos são candidatos a material de referência e para tanto a sua caracterização está sendo realizada dentro de uma comparação interlaboratorial envolvendo diversos institutos de pesquisa. O estudo de pureza é feito pela combinação de diferentes técnicas como espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica. Para dar prosseguimento na caracterização desses materiais, será necessário obter novos nanotubos de carbono com diferentes graus de pureza a fim de se correlacionar os resultados de espectroscopia Raman com os de análise termogravimétrica e microscopia eletrônica.

1.3.4 Integridade da estrutura cristalina de nanotubos.

A determinação da qualidade do nanotubo de carbono é feita de forma qualitativa pelo estudo da banda de defeitos (conhecida como banda D) no espectro Raman desses materiais. Como diversos fatores influenciam na intensidade da banda D, estabelecer a sua relação com a integridade da estrutura cristalina dos tubos de forma quantitativa não é trivial. Partimos, portanto, do estudo de um material mais simples que é o grafeno.

Criando defeitos de forma controlada no grafeno, através do bombardeamento de uma folha íntegra por íons de argônio, conseguimos estabelecer uma relação entre a densidade de defeitos criados na folha de grafeno e a intensidade da banda D deste grafeno. Os resultados obtidos por Lucchese e colaboradores [*Carbon* **48**, 1592-1597 (2010)] e Martins Ferreira e colaboradores [*Phys. Rev. B* **82**, 125429 (2010)] servirão de base para a quantificação de defeitos em nanotubos de carbono.

2. Metrologia de Polimorfismo em Fármacos

2.1 Difração de Raios X

Foi feito um estudo do fármaco tibolona comercial com objetivo de caracterizar a sua pureza de fases. Os resultados foram publicados em materiais do VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria no trabalho intitulado “*Avaliação das propriedades termo-físicas da tibolona disponível comercialmente*”

Nas condições ambientais, a tibolona apresenta dois polimorfos: fase monoclinica (Forma I) e fase triclinica (Forma II), sendo primeira é a forma mais estável e que determina o tempo de vida de prateleira especificado no produto farmacêutico final. A presença da Forma II na tibolona pode encurtar o tempo da estabilidade do fármaco e, consequentemente, influenciar os efeitos terapêuticos após esse tempo. Desta forma, o tempo da validade real do produto é reduzido. O controle da presença da Forma II na tibolona comercial foi feito usando a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e DRX. Os espectros de difração de raios X não conseguiram detectar a Forma II nas amostras estudadas como mostra a Figura 3.

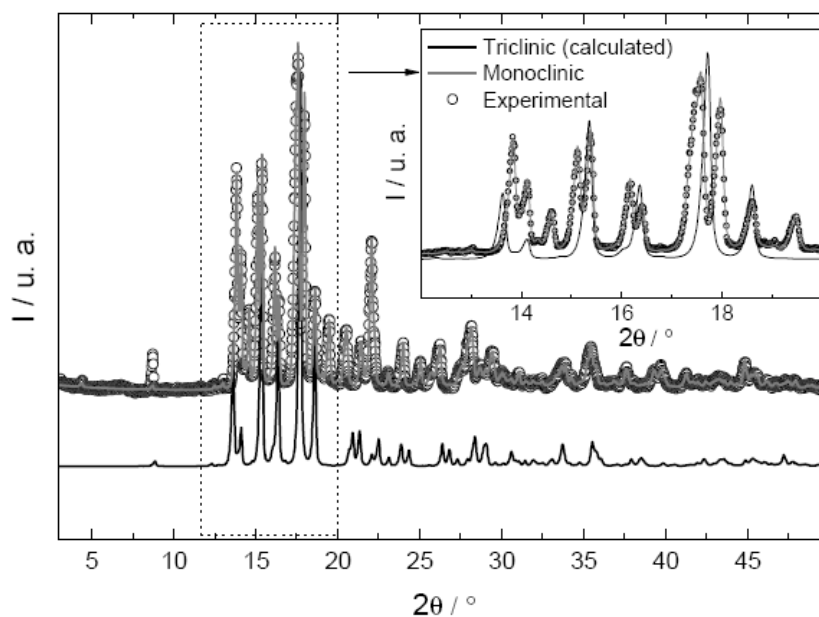


Figura 3. Difratomogramas da Tibolona: experimental (círculos) e calculados (linhas). O difratograma teórico da fase triclínica (os espectros deslocados para baixo) com a mesma resolução instrumental está mostrado para comparação.

Ao mesmo tempo, os resultados de análise de DSC apontaram a presença de 0,4% das fases impurezas na amostra. É possível dizer que, no caso da tibolona, o limite de detecção das fases impurezas em experimentos de DRX realizados é pelo menos 0,4 % da massa da amostra.

Está em andamento o trabalho para estabelecer as metodologias na determinação de concentrações e de limites de detecção de polimorfos em tibolona e outros fármacos via técnica DRX usando diferentes condições de ensaio e para diferentes instrumentos de difração de raios X.

2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica

A tibolona utilizada nesses ensaios apresentou uma pureza de 99,58 % obtida em ensaios de DSC seguindo a norma ASTM E 928-08 com fator de correção de 2,337%. Não se verificou decomposição associada à fusão, uma vez que a diferença na temperatura de onset do pico endotérmico (Figura 4) não ultrapassou 1 °C com o aumento da taxa de aquecimento. A tibolona funde a 170,5 °C ($\Delta H_{fus} = 30,1$ kJ/mol; $T_{pico} = 170,94$ °C) sem nenhuma transição de fase antes deste evento.

Associando-se os resultados de DSC com DRX (Figura 3), apenas uma fase é observada nessa amostra (Fase I – monoclinica), indicando que esta amostra, disponível comercialmente, é constituída de somente uma fase polimórfica.

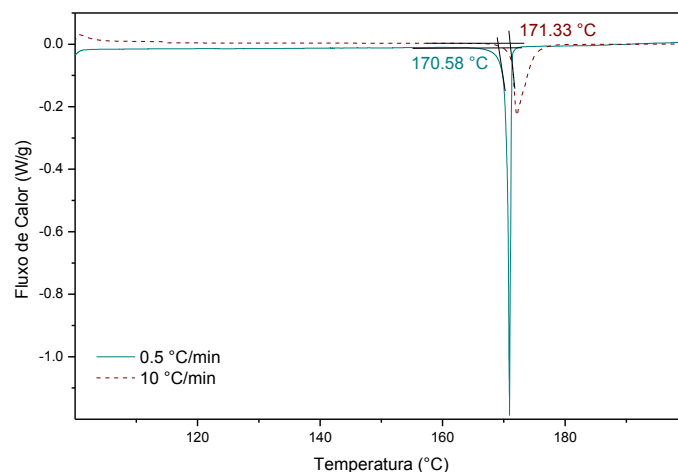


Figura 4. Curvas de DSC da tibolona obtidas com diferentes taxas de aquecimento

A curva de TGA (Figura 5) em atmosfera de nitrogênio indica que a decomposição térmica ocorre em 3 estágios: 150 – 320 °C ($\Delta m_1 = 50,1\%$); 320 – 500 °C ($\Delta m_1 = 48,1\%$); 500 – 800 °C ($\Delta m_1 = 1,4\%$). Nenhuma perda de massa significativa foi observada durante o processo de fusão (decomposição térmica).

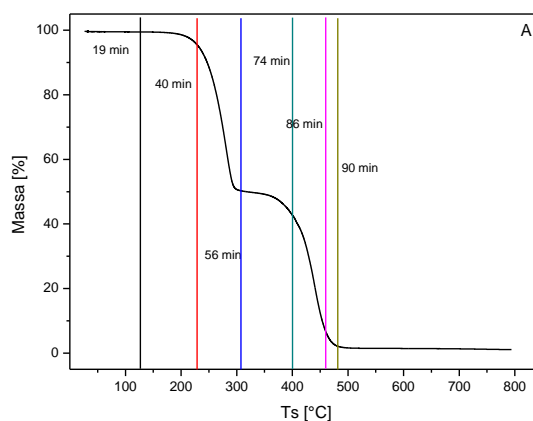


Figura 5. Curva de TGA obtida com taxa de aquecimento de 5 °C/min sob fluxo de N₂ 50 mL/min

A avaliação dos dados de caracterização da tibolona comercialmente disponível permite inferir que além da forma I não estão presentes outros polimorfos na amostra, bem como não ocorre decomposição durante o evento de fusão da amostra.

A observação do comportamento termogravimétrico da amostra indica que durante sua degradação, a porção da molécula formada pelo anel de 5 membros, onde estão ligados e o OH é o último fragmento a se decompor e nas etapas intermediárias são observados fragmentos das ligações C-C e C=C.

2.3 Espectroscopia Raman

Polimorfos são formas cristalinas de uma mesma substância, mas que apresentam outra estrutura. Polimorfos de certos fármacos podem ter diferentes efeitos biológicos, sendo muitas vezes inertes ou, até mesmo, prejudiciais. A identificação de polimorfos é feita usualmente por difração de raios X, porém a sua quantificação é ainda algo não trivial. A espectroscopia Raman poderia ser usada para identificar polimorfos, uma vez que estruturas cristalinas diferentes apresentam modos vibracionais diferentes, dando origem a picos diferentes no espectro Raman. O processo de quantificação da concentração de determinados polimorfos por espectroscopia Raman também deve ser feito utilizando uma curva de calibração. Devemos determinar o espectro Raman de cada polimorfo puro, e tentar extrair do espectro da mistura, a contribuição de cada parte. Técnicas de quimiometria, comumente usadas em análises de espectroscopia de infravermelho poderiam ser utilizadas para uma análise estatística mais detalhada. Além disso, pretendemos utilizar o mapeamento Raman para enxergar espacialmente a distribuição de polimorfos em um tablete de medicamento. Estas ainda são questões a serem respondidas.

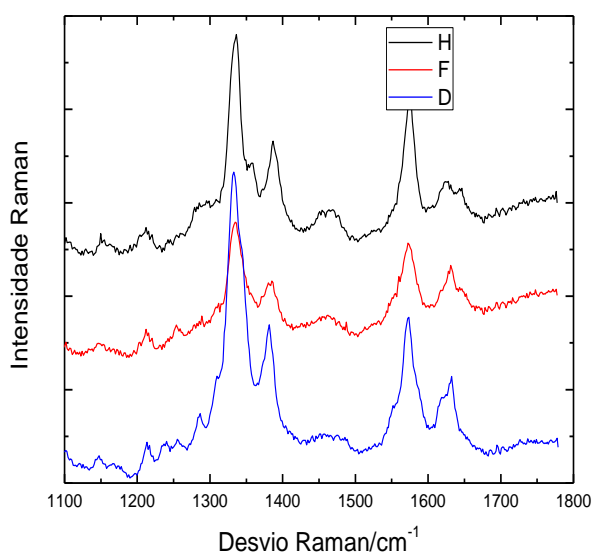


Figura 6. Espectro Raman de misturas com diferentes concentrações de dois polimorfos de rifampicina

3. Nanoestruturas de carbono: fabricação, metrologia e aplicações.

Este projeto se baseia no estudo de nanoestruturas de carbono envolvendo a fabricação, metrologia e aplicações. Desta maneira, pretende se avançar no entendimento do controle e modificação das propriedades ópticas e eletrônicas de nanoestruturas de carbono. Mais especificamente este projeto se divide em duas principais linhas. Uma visando o estudo metrológico de defeitos pontuais e formação de bordas em grafeno, principalmente com apelo para aplicação em dispositivos eletrônicos, e uma segunda linha visando à caracterização estrutural e química de diferentes formas alotrópicas do carbono para estudos aplicados a produção material de referência. Para os estudos de defeitos em folhas de grafeno, estas serão bombardeadas por feixes focalizados de gálio e hélio com o intuito de construir superestruturas de pontos e linhas na nanoescala. Para os estudos de formação e controle de bordas será realizado o aquecimento por efeito Joule de nanofitas de poucas camadas de grafeno suspensas em atmosfera controlada. Os estudos das diferentes formas alotrópicas do carbono se darão principalmente através da comparação de medidas de espectroscopia micro Raman e com espectroscopia de perda de energia de elétrons obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. O grafeno sobre SiO₂ é obtido tanto pelo método de esfoliação mecânica quanto pelo método de deposição por vapor químico – CVD – do mesmo modo, as diferentes formas alotrópicas do carbono, incluindo nanofitas e nanotubos, serão crescidos por CVD e/ou obtidos através de colaborações com universidades, institutos de pesquisa e institutos de metrologia de outras nações.

3.1. Folhas de grafeno gravadas com íons de hélio

Neste trabalho, gravamos em cima de folhas de grafeno, padrões periódicos de tamanho nano, utilizando um método novo para essa aplicação, a litografia por feixe de íons de hélio focalizados. Para tanto, foi utilizado um microscópio HIM, do inglês helium ion microscope, para bombardear o grafeno com esses íons e, dessa maneira, gravar linhas paralelas de 1 μ m de comprimento e apenas 5 nm de largura, definindo, entre elas, fitas de 20 nm de largura (nanofitas). Além de ser rápido e simples, o método se revelou

muito preciso: gerou defeitos pontuais menores do que outras técnicas similares e preservou significativamente a estrutura atômica das nanofitas definidas.

Este novo método amplia as possibilidades de aplicação do grafeno, que, vale lembrar, é um material plano (de apenas um átomo de altura) formado por átomos de carbono densamente compactados, e que se destaca por poder ser utilizado em escala nano e por sua altíssima resistência, ótima condução da eletricidade e do calor, transparência e flexibilidade, entre outras propriedades. Essa metodologia abre possibilidade de fabricar em grafeno puro, as chamadas “junções PN”, estruturas atualmente fabricadas basicamente em silício, as quais compõem dispositivos semicondutores, como díodos e transistores, amplamente usados na produção de eletrônicos.

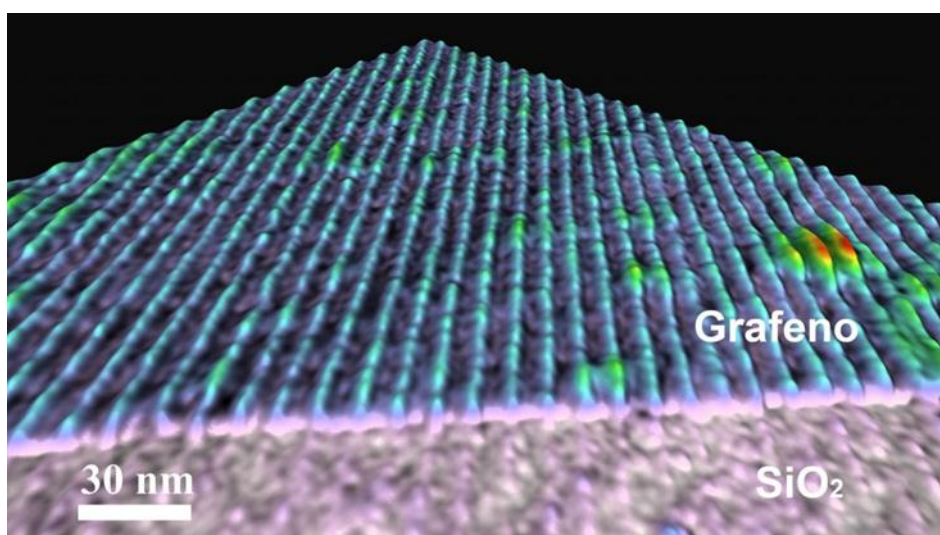


Figura 7. Imagem topográfica (em 3 dimensões) da superfície do grafeno sobre SiO₂, coletada em um microscópio de força atômica.

Esse trabalho muito incentivou a instalação do primeiro microscópio de feixe de hélio no Brasil. O equipamento agora está disponível para os pesquisadores brasileiros interessados em utilizá-lo dentro do Núcleo de Laboratórios Multiusuário de Microscopia do Inmetro.

3.2. Análise de grafenos e nanotubos por microscopia eletrônica de transmissão

Para análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de diferentes amostras foram usados alguns métodos de preparação a seguir:

3.2.1. Metodologia

Para amostras sintetizadas via chemical vapor deposition (CVD) foi depositado um filme de PMMA (0,03 M) sobre a folha de cobre onde o grafeno foi crescido. Posteriormente se dissolve o cobre com FeCl_3 1M, se dilui em água, e pesca com a grade de TEM as regiões de interesse, se lava com acetona e álcool isopropílico para tirar o PMMA. Após transferência na grade, foi realizado um tratamento térmico T.T a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min em atmosfera de Ar/H₂ com fluxo de 0,010 L/min. Foi usada uma grade para TEM de cobre (tipo quanti foil carbon holey, 200 mesh copper da Electron Microscopy Sciences).

Para amostras gráficas o processo de preparação foi via esfoliação mecânica: uma fita scotch para impressora usou-se para esfoliar varias vezes as lamelas de carbono até atingir uma região visualmente opaca. Essa última foi transferida sobre uma superfície de muscovite mica-V2 (25x25x0,26 mm da marca Electron Microscopy Sciences) previamente esfoliada. Posteriormente foi depositado um filme de PMMA (solução 3 mg/ml acetona) sobre o carbono e mica usando um spin coater da marca Laurell Technologies Corporation Model WS-400B-6N PP/LITE/AS: 300 rpm por 20 seg para colocar o PMMA e 4000 rpm por 2 min para uniformizar a solução. Depois a mica com carbono e PMMA foi levada na placa aquecedora. O sistema foi aquecido a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora. Uma vez secado foram feitos riscos nas bordas da mica formando um quadrado (20 mm de lado aprox.). Usando um becker com água Milli-Q foi separada a mica do filme PMMA contendo o carbono esfoliado, tendo em conta o caráter hidrofílico da mica e hidrofóbico do PMMA. Foi usada uma grade para TEM de cobre (tipo holey carbon film, 300 mesh da Electron Microscopy Sciences), para suportar o filme que estava flutuando no becker. A grade foi submetida à lavagem com acetona para retirar o filme de PMMA e finalmente foi aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min.

Para amostras de nanotubos, foram usados dois métodos: dispersão em álcool isopropílico e deposição de uma gota da solução dispersa na grade para TEM. Já o segundo método foi realizado via feixe de íons localizados (FIB) nos microscópios eletrônicos Nova Nanolab e Helios Nanolab.

Para defeitos induzidos no grafeno uma amostra de grafeno foi suspensa sobre um substrato de Nitreto de Si preparada por ataque químico. A amostra veio pronta para ser analisada. O estudo de defeitos e de características estruturais foi realizado usando baixa voltagem de operação (80 kV) para minimizar possíveis danos pelo feixe de elétrons do

microscópio. As características estruturais foram estudadas usando imagens em campo claro e campo escuro, acompanhado com o padrão de difração (microfeixe e nanofeixe), assim como imagens em alta resolução (HRTEM). Para o estudo de defeitos em uma folha de grafeno foram realizados cortes usando o microscópio Titan em alta tensão de operação (300 kV) com diâmetro de feixe na ordem de 1 nm.

3.2.2. Grafeno CVD

Estudo metrológico de defeitos pontuais e formação de bordas em grafeno. Para esse fim tem sido realizadas análises de amostras de grafeno sintetizadas por CVD e amostras de grafite produzidas por ablação laser e tratadas termicamente em atmosfera controlada. No primeiro caso em grafenos produzidos por CVD no laboratório do Inmetro, apresentaram folhas com grãos de tamanhos da ordem de 5 nm a 100 nm (Figura 8b). O grafeno apresentava rugosidade e impurezas provenientes do processo de transferência da folha de cobre onde foi sintetizado para a grade do TEM (Figura 8a).

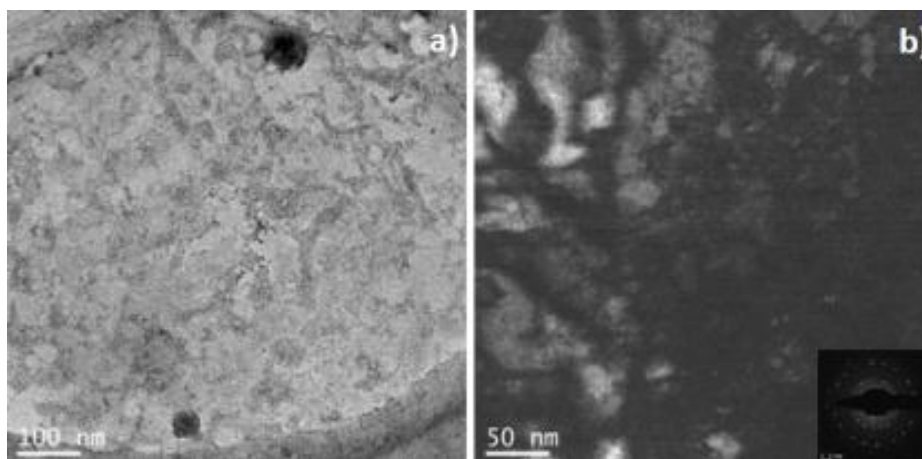


Figura 8. Imagens em campo claro a) e campo escuro b) com o correspondente padrão de difração de uma amostra de grafeno produzida por CVD no laboratório do Inmetro.

Regiões planas menores de 20 nm foram observadas em imagens de alta resolução. Foi constatado que em alguns casos as regiões correspondiam a um grafeno bi camada rodado Figura 9a e um grafeno monocamada (Figura 9b) uma camada, duas e várias camadas como é observado na Figura 9.

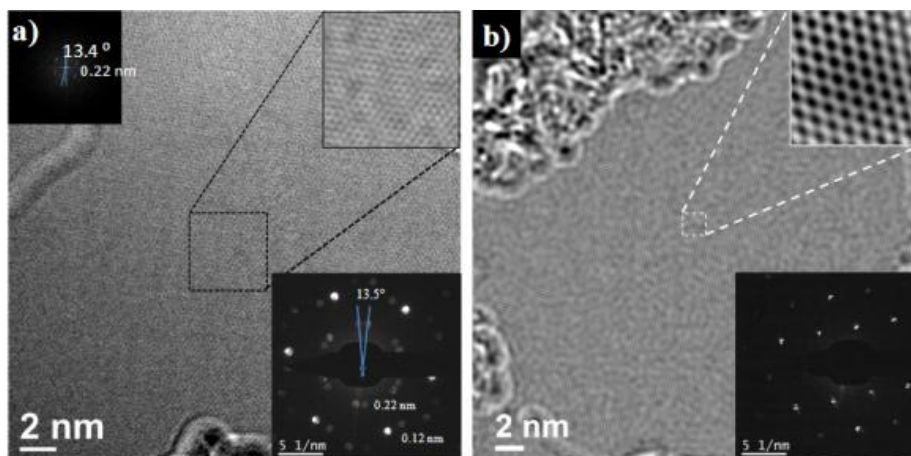


Figura 9. Imagens TEM em alta resolução com os respectivos padrões de difração de área selecionada (SAD) de um grafeno bi-camada rodado (ângulo de 13.5°) figura a) e um grafeno monocamada figura b).

3.2.3. Nanogrãos de grafite

As amostras gráficas mostraram a evolução nanoestrutural desde estruturas pouco ordenadas ou ordenamento de curto alcance (amostras T.T a 1400 e 1600 °C) passando por um estágio intermediário onde ocorre um ordenamento local (amostras T.T a 1800 e 2000 °C). A temperaturas maiores de 2300 °C a orientação é minimizada ocorrendo a formação bem definida de grãos e posterior crescimento de grão.

Dita evolução desde a formação de clusters até o crescimento de grão pode ser visualizado na Figura 10. O tamanho de grão foi determinado pelas imagens em campo escuro. Resultados são apresentados na Figura 11. À medida que aumenta a T.T o tamanho de grão aumenta, sendo significativo para temperaturas acima de 2000 °C.

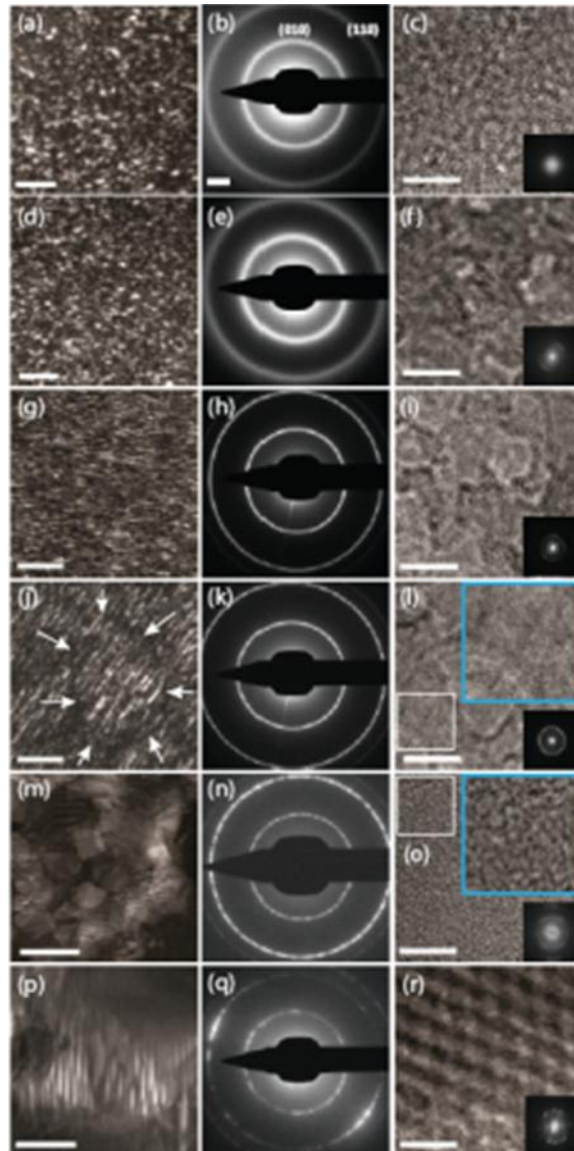


Figura 10. Colunas da esquerda correspondem a campo escuro. Padrões de difração são visualizados na coluna central. Coluna da direita corresponde a imagens em HRTEM. Imagens (a-c) 1400 °C, (d-f) 1600 °C, (g-i) 1800 °C, (j-l) 2000 °C, (m-o) 2300 °C, and (p-r) 2600 °C. Barras de escala (a,d) 5 nm; (g,j) 20 nm; (m,p) 200 nm; Todas os padrões de difração (b, e, h, k, n, and q) 2nm^{-1} ; todas as imagens HRTEM são apresentadas com a transformada de Fourier FFT (c, f, i, l, o, e r) e barra de escala de 5 nm.

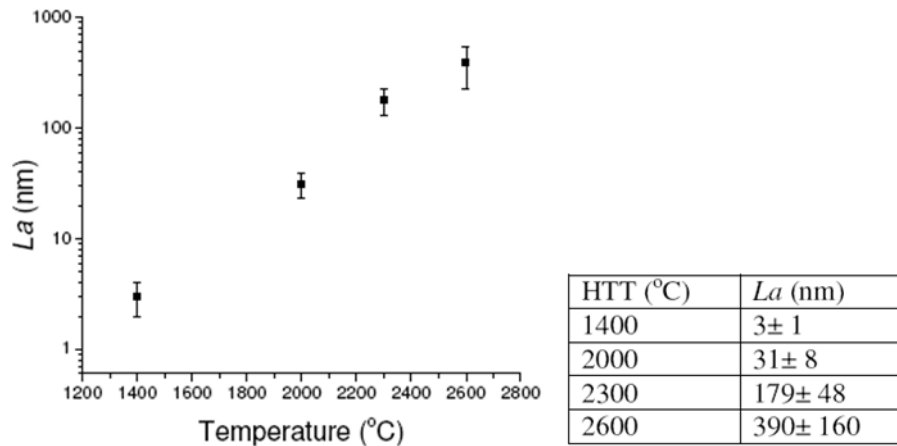


Figura 11. Tamanho de grão vs temperatura de T.T. (J. Ribeiro-Soares et al.)

3.2.4. Cortes em grafeno suspenso usando feixe eletrônico.

Os cortes realizados no grafeno suspenso foram realizados seguindo a orientação zig zag e armchair usando diferentes doses (variação de dwell time/ponto: 0.01s, 0.02s, 0.5s) e diferentes distancias entre cortes. Resultados característicos são apresentados na Figura 12. Pode ser visto da figura 12 que usando feixe convergente a 300 kV o grafeno vai sofrer um dano estrutural produto da interação com o feixe de elétrons. Dependendo da dose e a direção em que são realizados os cortes, modificações como deslocamento da banda sigma do carbono foi observada, ocorrendo transições ópticas do material (Figura 13).

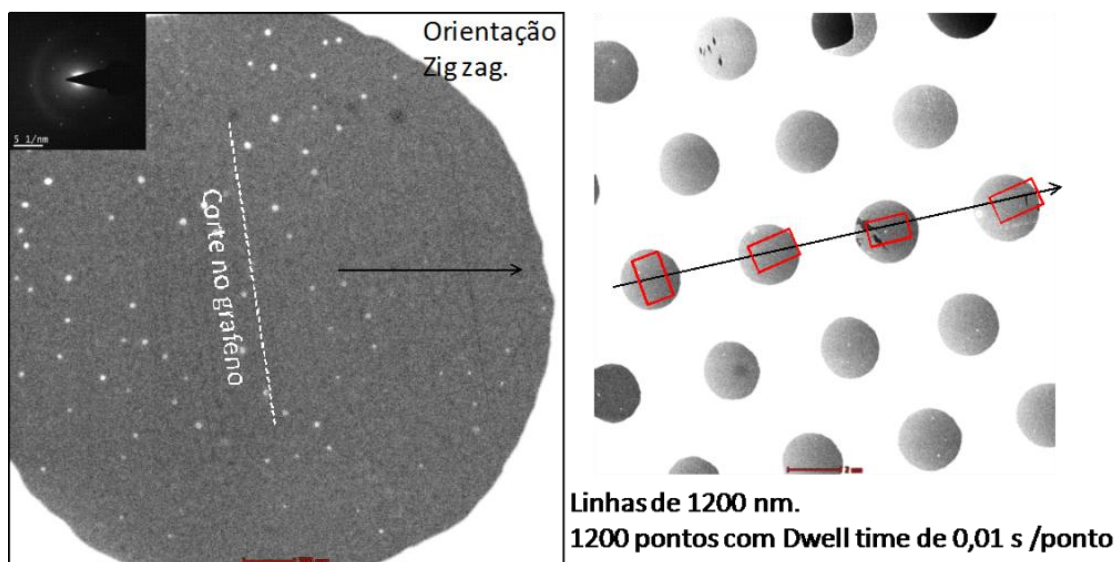


Figura 12. Cortes num grafeno monolayer suspenso na orientação zig zag com distância entre linhas de 50 nm.

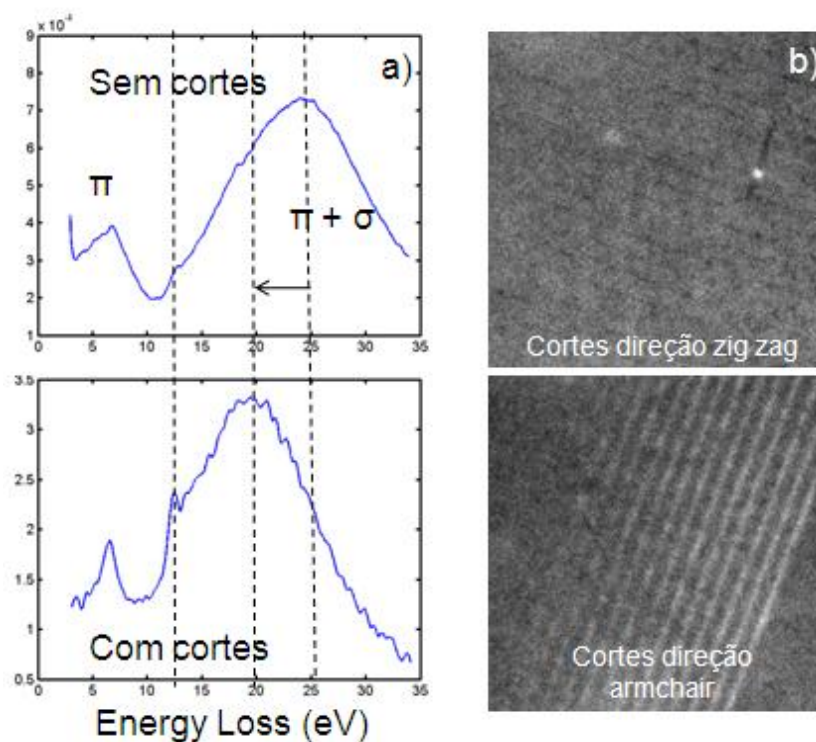


Figura 13. a) espectros EELS de uma amostra sem cortes e uma amostra com cortes no grafeno. b) Imagens usando energia filtrada entre 9-12 eV para uma amostra cortada na direção zig zag e outra cortada na direção armchair.

3.2.5. Análise da seção transversal de nanotubos de carbono contendo cadeia de carbono em seu interior.

Neste trabalho, objetivava-se analisar a seção transversal de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) produzidos por um método específico chamado *atmospheric arc discharge method*.. O principal ponto seria a determinação da existência de cadeia de carbono (*Carbyne*) no interior do MWCNT.

A amostra foi preparada seguindo o método de lift-out usando o microscópio de feixe duplo FEI Helios NanoLab 650. Primeiramente, um conjunto de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foi localizado e posteriormente depositado uma camada de platina para atuar como suporte e proteger os MWCNT dos danos causados pelo feixe de íons, oriundo dos próximos passos de preparação. A primeira camada de proteção (~100nm) foi depositada utilizando o feixe de elétrons operando em 2 keV e com 0.8 nA (Fig. 14a). Na sequência, foi utilizado feixe de íons de gálio, operando em 30 keV com 0.43 nA, para aumentar a espessura da camada de proteção para 2 μm (Fig. 14b e 14c).

Com o objetivo de remover o material ao redor da região da lamela protegida com platina foi utilizado o feixe de íons de gálio, operando em 30 keV com 2.5 nA (Fig. 14d). A lamela foi removida da amostra original e transferida para uma grade apropriada para microscopia eletrônica de transmissão (TEM), através da deposição de platina induzida por feixe de íons. A lamela foi desbastada em ambos os lados utilizando feixe de íons em 30 keV, no qual a corrente foi decrescendo de 2.5 nA até 0.23 nA. Com este procedimento, a amostra é desbastada de 2 μm até 100 nm.

Para concluir a preparação das MWCNT para análise por TEM a lamela foi polida com íons em baixa energia, seguindo a sequencia de 5 keV, 2 keV e finalmente 500 eV. O processo final de polimento e limpeza da amostra foi feita em 500 eV e uma corrente de 23 pA. A Fig. 8f mostra uma visão geral da amostra preparada. A sequência de imagens (da Fig. 14g até 14h) mostra o procedimento de localização do MWCNT estudado neste trabalho.

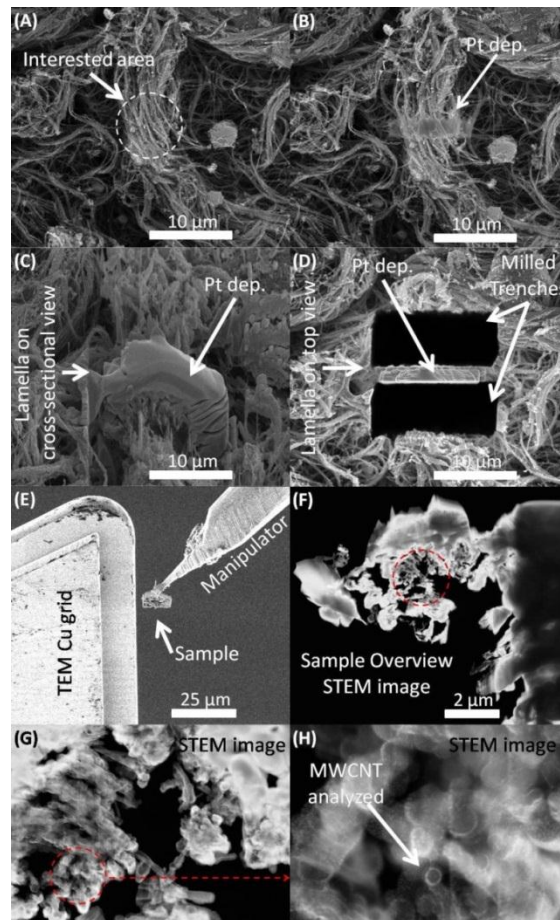


Figura 14. Preparação de Amostra por DualBeam para TEM.

Imagem de STEM da secção transversal CNT foi possível usando as condições especiais. Utilizamos tensão de aceleração 80 kV no STEM para evitar danos aos nanotubos de carbono e um campo escuro (HAADF) detector de alto ângulo - anular , com um comprimento de câmara de 380 mm (correspondentes ao ângulo de difração interior de 20,0 mrad) que é necessário para melhorar do contraste. Utilizamos ainda um ângulo de convergência de 19.5 mrad. O tratamento digital da imagem na Figura 9 (c), é ilustrado na Figura 9. Este tratamento digital foi realizado utilizando uma mascara de FFT nos pontos de 2 nm^{-1} e 4 nm^{-1} . Como se pode observar, as imagens da Figura 9 indicam a presença da cadeia de carbono dentro do nanotubo interno, de menor diâmetro. Esse trabalho foi essencial da determinação da presença desta cadeia de carbono dentro do MWCNT (N.F. Andrade, et al., Carbon 90 (2015) 172–80). doi:10.1016/j.carbon.2015.04.001.). Essa estrutura nanométrica seria instável em atmosfera ambiente e por isso estes dados são únicos de seu tipo na literatura atual.

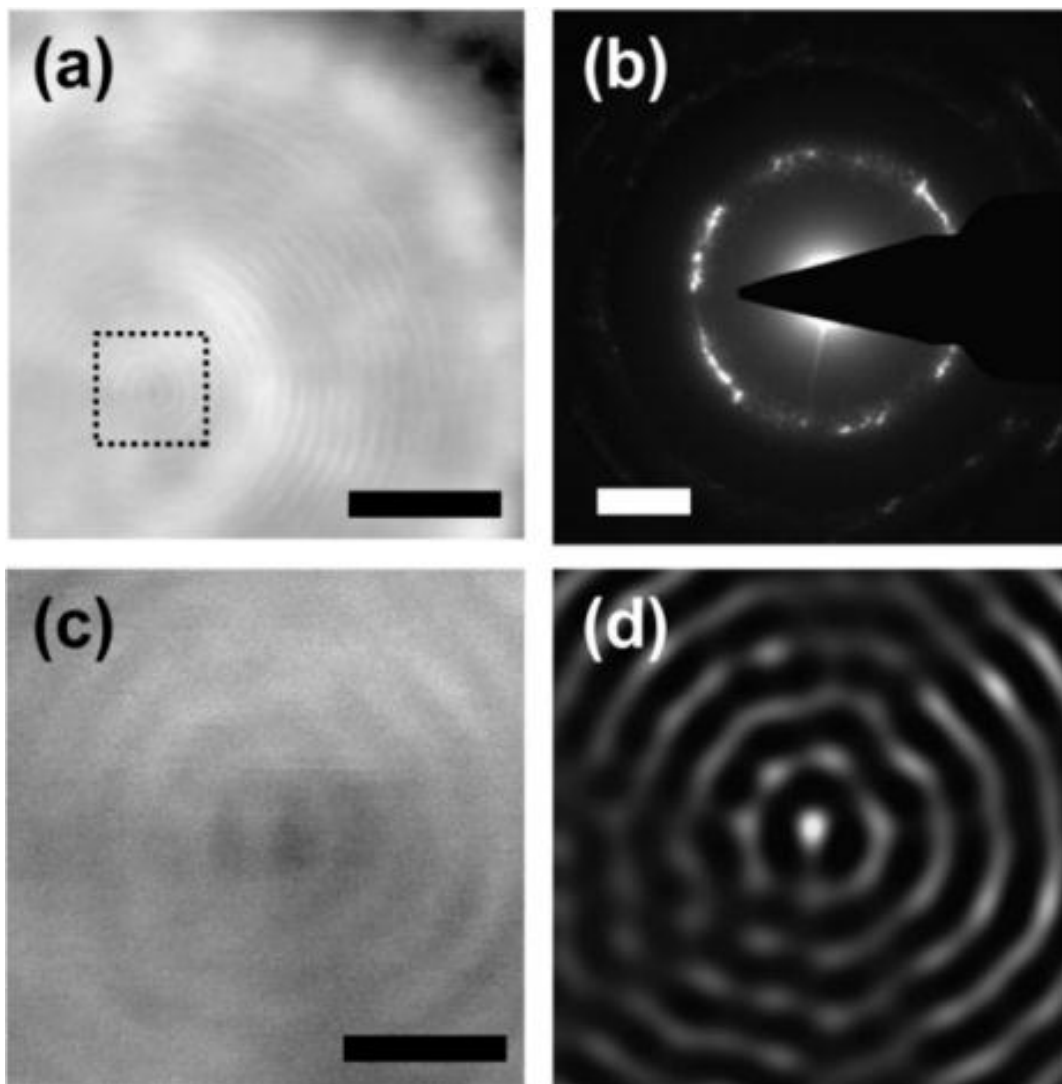


Figura 15. (a) Imagem Utilizando Detector de alto ângulo anular (HAADF) utilizando o microscópio eletrônico de transmissão modo (STEM) para observar a secção transversal de um MWCNT contendo uma cadeia de carbono no centro da CNT mais interna. (b) área selecionada difração de elétrons de uma secção transversal MWCNT . A área dentro do quadrado correu em (a) é ampliada na imagem HAADF no (c) da figura. Em (d), vemos a mesma imagem como em (c), mas com tratamento da imagem . Em (d), temos selecionado frequências entre 2 a 4 nm⁻¹ usando um filtro passa-banda no processamento do (c) Imagem de FFT (Transformada de Fourier). As escalas são de 4 nm em (a), 2 nm⁻¹ em (b) e 1 nm em (c).

Para a análise de EELS (mostrada na Fig. 16) temos utilizado uma coluna GIF Post (Gatan Filtro de imagem) Tridiem 866 detector montado em um Titan (FEI Company) TEM - operando com o monocromador sonda ligado. Esta configuração fornece uma resolução de energia menor do que 250 meV pelo uso da dispersão máxima 0.02eV e uma abertura GIF 2,5 milímetros. No experimento foram adquirimos 40 espectros com 15 ms de tempo de espera em energias de baixa perda, embora incidindo sobre uma linha que passa pelo diâmetro CNT . Cada espectro foi normalizado e a seleção de energia foi alinhada antes da subtração de pico de perda de zero energia (ZLP) foi levada a cabo com um espectro adquirido para uma região sem qualquer espécime. Foram obtidos os espectros nas faixas de energia de absorção plasmon π e $\sigma + \pi$.

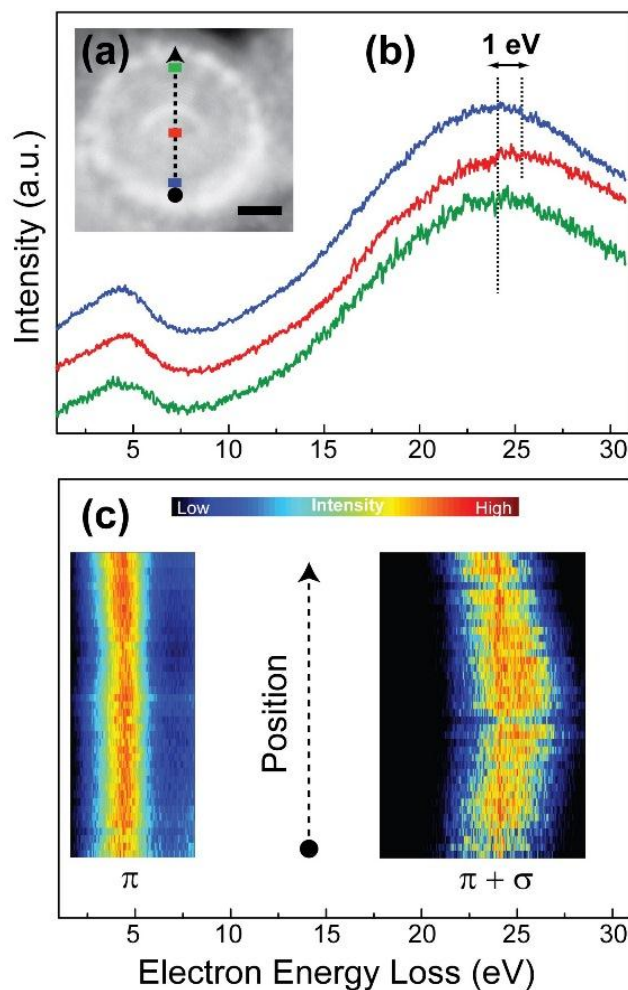


Figura 16. Série de espectros EELS adquiridos através da secção transversal de um nanotubo de carbono do tipo C@MWCNT.

3.3. Aplicação do grafeno CVD em dispositivos orgânicos.

Neste trabalho propomos a utilização de filmes de grafeno crescidos pela técnica de deposição química de vapor (CVD – chemical vapor deposition) como eletrodo transparente em OPVs, além de eletrodos híbridos com uma blenda condutora. Esta blenda polimérica é feita da borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM – ethylene propylenediene monomer) que possui propriedades elásticas, com uma porcentagem de polianilina (PAni) que não possui a propriedade elástica, mas apresenta caráter condutor. Os filmes estudados como eletrodos transparentes foram: o ITO como material de referência, o grafeno crescido por CVD, o filme da blenda condutora de EPDM-PAni, bem como o filme híbrido de grafeno/EPDM-PAni.

Os filmes de grafeno foram sintetizados pela técnica de CVD utilizando folhas de cobre policristalinas de 25 μm de espessura (Alfa Aesar – item nº 13382). Depois de vários testes variando as principais condições de crescimento dos filmes de grafeno, o processo que obtemos a melhor qualidade dos filmes consiste: em aquecer a folha de cobre até 1000 °C dentro do tubo de quartzo com um fluxo de Ar/H₂ (10%) de 3000 sccm; Após atingir a temperatura de 1000 °C, um fluxo de CH₄ é introduzido com 20 sccm durante 15 minutos, a fim de crescer o filme de grafeno sobre a folha de Cu; Em seguida, o tubo é resfriado somente na presença de fluxo de Ar/H₂.

Para aplicações em dispositivos eletrônicos é necessária a transferência do grafeno da superfície do cobre para um substrato arbitrário. A princípio o filme de grafeno pode ser transferido para qualquer substrato, porém, para desenvolver dispositivos eletrônicos o ideal seria a transferi-lo para um material que sirva como suporte e seja transparente, como o vidro por exemplo. Neste texto apresento dois processos distintos para a transferência dos filmes de grafeno: o processo tradicional que utiliza o PMMA, que é um polímero com certa resistência mecânica e que ao final do processo é removido; e um processo desenvolvido durante esta tese que utiliza uma blenda condutora de EPDM-PAni, que não necessita ser removida e melhora as propriedades do filme de grafeno.

3.3.1. *Processo tradicional de transferência com PMMA*

Logo após o resfriamento do forno, a amostra de grafeno sobre cobre é retirada do tubo de quartzo e recoberta por um filme de PMMA. A concentração da solução de PMMA usada é de 0,03 mol/L em acetona e a deposição é feita através de gotejamento com uma pipeta. O filme é seco a temperatura ambiente. Após a secagem total do filme de PMMA, o conjunto Cu/grafeno/PMMA é colocado flutuando em uma solução de FeCl₃ (1 mol/L) para que o substrato de cobre seja corroído. Na Fig. 17 temos imagens do processo de corrosão do substrato de cobre, filme de grafeno/PMMA já em água após a corrosão do cobre, a pesca com um substrato de vidro e o filme grafeno/PMMA sob o substrato de vidro, respectivamente. O filme de grafeno/PMMA sob o novo substrato de vidro é deixado à temperatura ambiente em torno de 1 h, após é colocado submerso em acetona e deixado em repouso durante 24

h, a fim de remover a camada de PMMA. Decorrido 24h, o vidro/grafeno é retirado, lavado com álcool isopropanol e seco com nitrogênio seco (N₂).

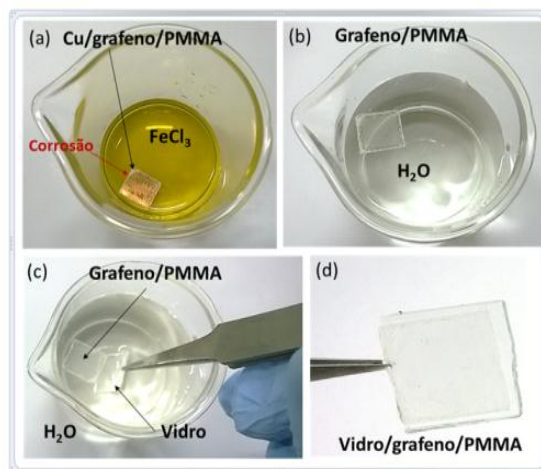


Figura 17. (a) Cobre com o filme de grafeno/PMMA imerso em solução de FeCl₃; (b) Grafeno/PMMA em água após a corrosão total do cobre; (c) Substrato de vidro apanhando o filme de grafeno/PMMA; (d) Imagem do grafeno/PMMA sob o substrato de vidro.

3.3.2. Processo de transferência com EPDM-PAni

Neste processo de transferência com EPDM-PAni, diferentemente do processo de transferência com o PMMA, ao final o filme depositado não será removido. A blenda de EPDM-PAni e a deposição é feita com um spinner para que o filme fique o mais homogêneo possível já que não será removido. O spinner é usado com velocidade de 3000 rpm durante 1 min para a deposição do filme de EPDM-PAni, em seguida, o conjunto cobre/grafeno/EPDM-PAni é colocado a 50 °C durante 1 h para que o solvente restante da blenda evapore por completo. Os próximos passos do processo de transferência são iguais ao do processo de transferência com PMMA, a menos da última etapa de remoção do polímero suporte.

De modo a investigar o potencial dos filmes de grafeno e grafeno/EPDM-PAni como eletrodo transparente condutor em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, OPVs em uma estrutura de sanduíche típica eletrodo/CuPc/C60/Alq3/Ca/Al (veja Fig. 12) foram produzidos e caracterizados. Verificamos o desempenho de OPVs de grafeno transferido com PMMA e grafeno/EPDM-PAni e comparamos com um análogo de ITO (15 Ω/sq, da Lumtec Corp.) sob as mesmas condições e mesma espessura de camada orgânica.

As camadas ativas e os eletrodos de metal (Ca/Al) foram depositados sobre os eletrodos por evaporação térmica sob alto vácuo (10⁻⁷ Torr). As espessuras dos filmes foram controladas com precisão usando uma micro balança de quartzo durante todos os processos de evaporação. As curvas de densidade de corrente, J(V), foram determinadas por um pico amperímetro Keithley 2400. Como fonte de radiação foi usada uma lâmpada de xenônio (Newport Co.) de 300 W com filtro AM1.5G. A intensidade da radiação (100 mW/cm²) foi determinada por uma termo pilha Newport.

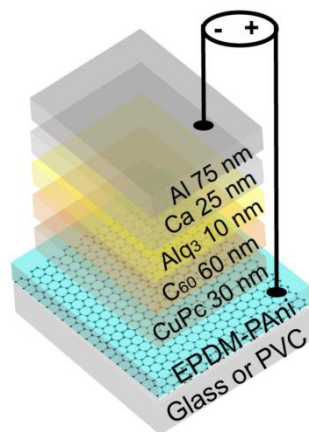


Figura 18. Esquema da estrutura dos OPVs desenvolvidos.

3.3.3. Caracterização dos filmes de grafeno/EPDM-PAni

A Fig. 15a compara os espectros Raman dos filmes de grafeno e de grafeno/EPDM-PAni. Além das bandas características do grafeno (D, G e G'), as bandas de absorção do EPDM em 2928 e 2852 cm⁻¹ e as bandas de absorção da PAni em ~1520 e 1650 cm⁻¹ são observadas juntamente com as bandas do grafeno. A Fig. 19 mostra o espectro Raman do filme de grafeno/EPDM-PAni em dois lugares diferentes. A curva em preto é o espectro Raman do eletrodo híbrido exatamente medido acima de uma partícula de PAni, quanto a curva vermelha é o espectro Raman, do mesmo eletrodo, mas medido acima de uma região, sem partículas de PAni. Curiosamente observamos uma forte deslocamento para a direita (~16 cm⁻¹) de ambas as bandas G e G'. Como mencionado anteriormente, esse deslocamento pode indicar uma dopagem (tipo n ou p). Surpreendentemente, as cargas não se espalharam sobre a amostra, como esperado para um material semi-metal, mas fica localizada próximo da interface grafeno/PAni. No entanto, tem sido relatado que a heterogeneidade (grãos, ondulação ou número de camadas) em materiais bidimensionais levam a este tipo de comportamento. Finalmente, embora a mudança observada no grafeno dopado com polianilina não

indica claramente o tipo de portador de carga (tipo n ou p), trabalhos anteriores demonstraram que o nitrogênio amina da PANi deve agir como um dopante tipo n.

Nesta sessão é feita uma comparação das principais propriedades para um eletrodo condutor e transparente entre os filmes de grafeno, EPDM-PAni e grafeno/EPDM-PAni. A Tab. 1 mostra um resumo dos principais parâmetros para os eletrodos que influenciam no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, a resistência de folha, a transmitância, e a rugosidade aritmética e quadrática. A rugosidade do eletrodo desempenha um papel importante no comportamento dos dispositivos, principalmente devido à ocorrência de curto-circuito ou geração de corrente de ligação.

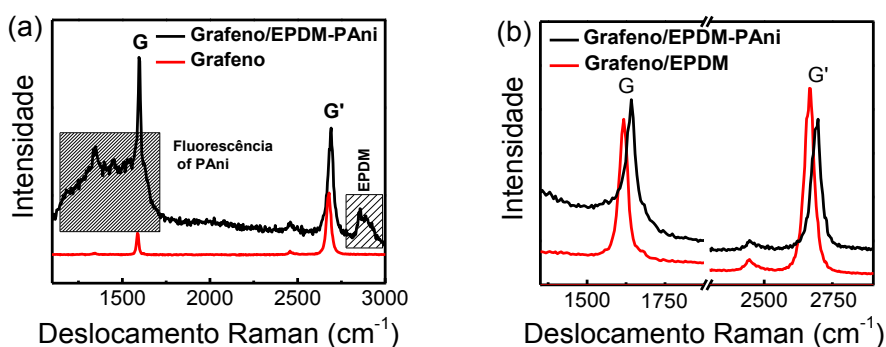


Figura 19. (a) Comparação dos espectros Raman de grafeno transferido com PMMA com a grafeno/EPDM-PAni; (b) Comparação da posição das bandas G e G' em duas posições da amostra de grafeno/EPDM-PAni.

Tabela 1. Comparação entre os principais parâmetros que afetam os dispositivos.

Amostra	R_s ($k\Omega \square^{-1}$)	T (%)	R_a (nm)	R_q (nm)
Grafeno (PMMA)	2.4 ± 0.1	95.5	18.0 ± 8.0	26.5 ± 13.5
Grafeno/EPDM-PAni	1.7 ± 0.6	96.3	20.1 ± 7.7	27.8 ± 9.9
EPDM-PAni	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^5$	99.0	14.0 ± 4.9	21.0 ± 10.1

Os filmes de grafeno transferidos com PMMA apresentaram resistência de folha média de $(2,4 \pm 0,1) k\Omega/sq$. Devido à dopagem eficaz da camada de EPDM-PAni sobre o grafeno, os filmes de grafeno/EPDM-PAni apresentaram menor resistência de folha. A transmitância dos filmes está acima de 95 %, sendo os filmes de grafeno/EPDM-PAni

mais transparentes que os filmes de grafeno. Os valores de rugosidade foram similares entre as amostras, considerando o desvio padrão.

3.3.4. Desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Na Fig. 20, as curvas características $J \times V$ padrão em condições de campo claro e escuro para os dispositivos são mostradas. Os dispositivos de grafeno e de grafeno/EPDM-PAni (Fig. 13) apresenta uma característica diodo não-ideal com baixa retificação, típicas da OPV. O comportamento observado é causado por fenômenos diferentes como, por exemplo, a recombinação dos portadores de carga e linhas de fuga de corrente (resistência desvio decrescente). Existe uma diferença entre as JSC dos dispositivos, conseqüência da diferença na resistência de folha entre os eletrodos de grafeno e de grafeno/EPDM-PAni com o ITO. A resistência de folha maior dos eletrodos com grafeno afeta drasticamente os dispositivos no fator preenchimento (FF), diminuindo sua eficiência. A morfologia tem uma forte influência no Voc. No OPV o VOC é mais influenciado pela resistência desvio do que pela resistência série que é influenciada, entre outros fatores, pela rugosidade do eletrodo. Como a VOC são semelhantes em todos os dispositivos, é razoável concluir que a rugosidade dos eletrodos tem pouca influência sobre a VOC. Conseqüentemente, a eficiência mais baixa, em comparação com os dispositivos baseados em ITO é devido à resistência de folha superior dos eletrodos de grafeno e de grafeno/EPDM-PAni.

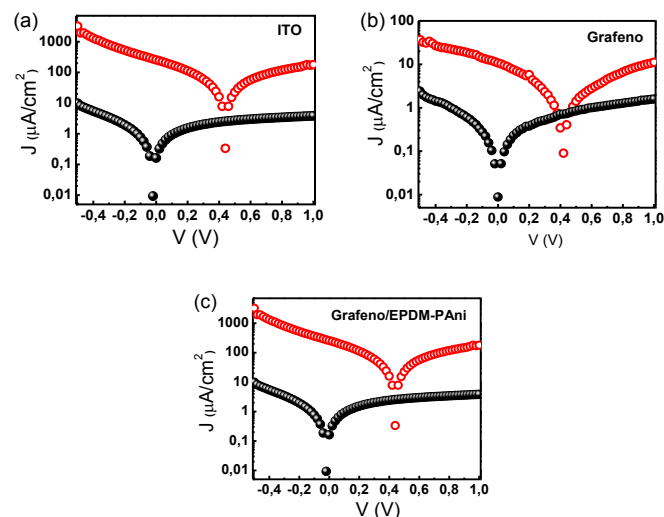


Figura 20. Densidade de corrente versus voltage (J - V) das curvas dos dispositivos: (a) ITO; (b) grafeno; (c) grafeno/EPDM-PAni.

Tabela 2: Sumário dos valores dos principais parâmetros dos dispositivos estudados.

Eletróde	V_{oc} (V)	J_{sc} (μA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
ITO	0.42	238,9	28	$2,0 \times 10^{-2}$
Grafeno	0,42	10,7	25	$1,0 \times 10^{-3}$
Grafeno/EPDM-PAni	0,42	13,1	25	$1,3 \times 10^{-3}$

Na Tab. 2 são apresentados os valores dos parâmetros típicos dos OPVs fabricados com eletrodos de ITO, grafeno e grafeno/EPDM-PAni. A diferença encontrada entre os valores da JSC dos dispositivos é coerente com a diferença na resistência de folha entre os eletrodos. A resistência de folha maior dos eletrodos de grafeno e de grafeno/EPDM-PAni também afeta o fator de preenchimento (FF), diminuindo a eficiência dos dispositivos na mesma ordem de grandeza da diferença entre a resistência de folha dos dois tipos de eletrodos. No entanto, a VOC é semelhante em ambos os casos. À medida que a resistência desvio é influenciada pela rugosidade é razoável concluir neste caso específico que a rugosidade dos eletrodos com grafeno tem pouca influência sobre a VOC e, conseqüentemente, uma eficiência mais baixa em comparação com os dispositivos baseados em ITO é devido à maior resistência de folha dos eletrodos de grafeno e de grafeno/EPDM-PAni.

Dentro da área de nano óptica, realizamos primeiramente a implementação de um sistema de Microscopia Óptica de Campo Próximo (scanning near-field optical microscopy - SNOM) no Inmetro e contribuimos significativamente no desenvolvimento dessa nova técnica de forte potencial tecnológico. Destaca-se o trabalho relativo ao estudo e desenvolvimento de sondas opticamente eficientes para SNOM, com foco na técnica de espectroscopia Raman melhorada por ponta (tip-enhanced Raman spectroscopy - TERS). Esse trabalho gerou resultados de alto fator de impacto internacional, solidificando o Brasil como um dos mais importantes centros da área em todo o mundo.

3.4. Conclusão

Os resultados obtidos neste projeto foram um passo essencial para o avanço do Inmetro e do Brasil no desenvolvimento de áreas como: manipulação de grafeno, dispositivos

orgânicos, deposição química por fase vapor, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, feixe de íons focalizados, espectroscopia Raman e Microscopia Óptica de Campo Próximo. Através deste projeto, o Inmetro impulsiona a inovação nacional na direção de novos projetos que deverão atuar no mesmo sentido, dando continuidade a este trabalho, principalmente para que as descobertas feitas no Brasil possam ser aplicadas tecnologicamente em nosso país.

4. Desenvolvimento e metrologia em Microscopia Óptica de Campo Próximo

Dentro da área de nano óptica, realizamos primeiramente a implementação de um sistema de Microscopia Óptica de Campo Próximo (scanning near-field optical microscopy - SNOM) no Inmetro e contribuímos significativamente no desenvolvimento dessa nova técnica de forte potencial tecnológico. Destaca-se o trabalho relativo ao estudo e desenvolvimento de sondas opticamente eficientes para SNOM, com foco na técnica de espectroscopia Raman melhorada por ponta (tip-enhanced Raman spectroscopy - TERS). Esse trabalho gerou resultados de alto fator de impacto internacional, solidificando o Brasil como um dos mais importantes centros da área em todo o mundo.

SNOM é uma técnica recentemente desenvolvida que permite a caracterização óptica com alta resolução espacial, seja pela análise de espalhamento Raman - TERS - ou fotoluminescência - TEPL. A resolução espacial superior ao limite de difração óptica é obtida ao emitir/coletar informação óptica no regime de campo próximo, i. e., a distâncias inferiores a 10 nm da amostra. Para isso, posiciona-se uma sonda com ápice opticamente ativo na região do foco do laser por meio de um sistema de microscopia de força atômica (AFM). A alta resolução espacial gerado pelo uso da técnica de SNOM, tipicamente da ordem de 10 nm, possibilita a caracterização apropriada de toda a classe de nanomateriais, e pode ser utilizada de forma ampla, tanto para a realização de pesquisa e desenvolvimento quanto para o controle de qualidade, produtos e processos em nanometrologia.

Apesar de nos últimos anos ter crescido o número de sistemas e sondas comerciais importadas, SNOM ainda não é uma técnica de rotina na caracterização de nanomateriais. Mesmo para estes itens comerciais, observa-se falta de reprodutibilidade

de sondas opticamente eficientes. É importante notar que a sonda é o principal elemento de um sistema SNOM e deve apresentar características singulares que favorecem um forte aumento do campo elétrico na região do ápice da sonda. Só assim, o sinal óptico proveniente da região de campo próximo será detectado pelo sistema SNOM, possibilitando o aumento da resolução da imagem.

Por esse motivo, a técnica de SNOM, incluindo TERS, é hoje utilizada em sistemas incipientes montados em laboratórios acadêmicos, ou em alguns poucos sistemas comerciais importados. Estes últimos ainda não provaram gerar resultados de boa qualidade, uma vez ser escassos os trabalhos científicos que utilizam esses sistemas. Por trás da insatisfação com a robustez dos sistemas comerciais atuais, está a falta de fornecimento de sondas que tenham funcionalidade, estabilidade e reprodutibilidade garantidas.

Nosso trabalho relativo ao estudo e desenvolvimento de novas sondas de SNOM começou pelo domínio de dois diferentes e mais usados métodos de fabricação de sondas convencionais para a técnica. Tratam-se do método de desbaste eletroquímico de fio de ouro (Figura 21a) e a fabricação de pirâmides de ouro microfabricadas por técnica de litografia (Figura 21b). Essas sondas foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), para o estudo das características morfológicas. Como exemplo, a Figura 1a mostra a análise do ângulo de abertura e a medida do diâmetro do ápice de uma sonda por imagem de SEM. A vantagem do SEM é principalmente a rápida análise aliada à boa resolução espacial. Quanto à cristalinidade, utilizamos tanto imagens de alta resolução (Figura 1b) como a técnica de difração de elétrons (Figura 21b).

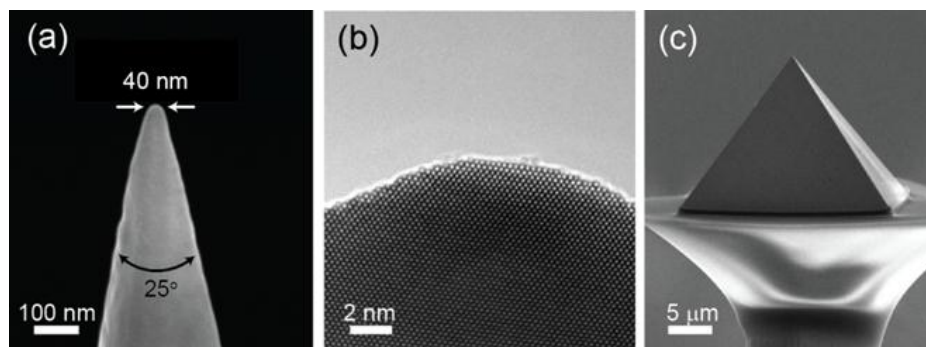


Figura 21. Imagens de SEM (a) e HRTEM (b) de uma ponta fabricada por método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. Em (c), imagem de SEM de uma pirâmide de ouro fabricada por litografia.

Relativo às pirâmides de ouro, utilizaremos o SEM para caracterizar as cavidades piramidais no silício. Esse procedimento é necessário uma vez que as cavidades são as fôrmas das pirâmides e suas características são por fim transmitidas a elas. Por exemplo, caso a cavidade esteja suja, a pirâmide poderá ser danificada no momento de sua retirada. Outro exemplo é quanto ao vale das cavidades. Seu tamanho está relacionado com o diâmetro do ápice da sonda final.

Relativo às pirâmides de ouro, utilizaremos o SEM para caracterizar as cavidades piramidais no silício. Esse procedimento é necessário uma vez que as cavidades são as fôrmas das pirâmides e suas características são por fim transmitidas a elas. Por exemplo, caso a cavidade esteja suja, a pirâmide poderá ser danificada no momento de sua retirada. Outro exemplo é quanto ao vale das cavidades. Seu tamanho está relacionado com o diâmetro do ápice da sonda final.

Em maior destaque, cita-se a utilização da técnica de EELS em modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) para análise das propriedades plasmônicas de pontas feitas pelo método convencional, pirâmides de ouro e sondas modificadas por FIB. Essa caracterização foi central no entendimento dos mecanismos de funcionamento das sondas, bem como do desenvolvimento de um novo método para aumentar a eficiência óptica da sonda. EELS é uma técnica que envolve a análise da energia do feixe de elétrons após a sua interação com a amostra. Assim, perdas de energias na ordem de poucos eV podem ser relacionadas à excitação de plasmon no material. Em modo STEM, porções da amostra em escala nanométrica podem ser analisadas, e mapas relativos a determinadas interações podem ser produzidos. Os experimentos de EELS foram realizados no probe-corrected Titan – 300 kV (FEI Company) com monocromador em modo excitado. Os espectros EELS foram adquiridos com o detector 866-GIF Tridenm (Gatan, Inc.). Esse equipamento está alocado na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Inmetro.

O principal artigo que resultou dessa investigação de sondas por EELS foi publicado na prestigiada revista científica ACS Nano (T. L. Vasconcelos, et al., ACS Nano, vol. 9, pp. 6297-6304, 2015), e um pedido de patente de método e dispositivo foi depositada no INPI (BR 102015010352-2). Esta foi, inclusive, a primeira tecnologia a ser incluída em proteção internacional do Inmetro. A fase internacional do pedido de patente acaba de ser depositada no sistema internacional, utilizando-se do Tratado de Cooperação de Patentes (PCT).

No trabalho citado, apresentamos uma rota reprodutível para gerar e sintonizar LSPR em sondas de SNOM. O método é baseado na realização de um desbaste único feito por FIB, perpendicular ao eixo principal da ponta e próximo ao ápice de uma ponta fabricada pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro (Figura 22b). Por meio do emprego da técnica de EELS, geramos mapas de absorção plasmônica com alta resolução espacial e de energia (< 200 meV) que revelam LSPR em frequências na faixa do visível e do infravermelho, gerada a partir da realização da ranhura (Figura 22c). Ao alterar a distancia entre o desbaste e o ápice (L), a ressonância poderá ser sintonizada em uma energia específica. Por meio do ajuste da curva de nanoantenas ópticas aos nossos dados experimentais, geramos uma simples expressão empírica que indica a posição onde o desbaste deve ser realizado visando o máximo de absorção óptica em um determinado comprimento de onda: $L = -280 + 0.815\lambda$, dada em nanômetros. Por fim, aplicamos uma ponta com desbaste em posição apropriada em um experimento de TERS. Uma amostra de bicamada de grafeno rodada (tBLG) foi usada na análise. Ao aproximar a sonda modificada à amostra, observamos um forte aumento de sinal Raman, suficiente para produzir uma imagem óptica da banda G com resolução espacial da ordem de 40nm (Figura 22d). Para demonstrar a melhora nas propriedades ópticas da sonda provocada ao aplicar o método, realizamos um último experimento. Primeiramente, aplicamos uma ponta convencional e observamos apenas um fraco aumento de sinal Raman. Em seguida realizamos a ranhura por FIB nessa mesma ponta e em posição adequada e voltamos a aplica-la à mesma região da amostra. O resultado mostrou que o procedimento descrito melhorou a eficiência óptica da ponta em aproximadamente 5.5x. Em conclusão, o método apresentado não só é um meio reprodutível para tornar sondas de SNOM opticamente eficientes, como também demonstra a importância do efeito de ressonância plasmônica no mecanismo de aumento de sinal óptico.

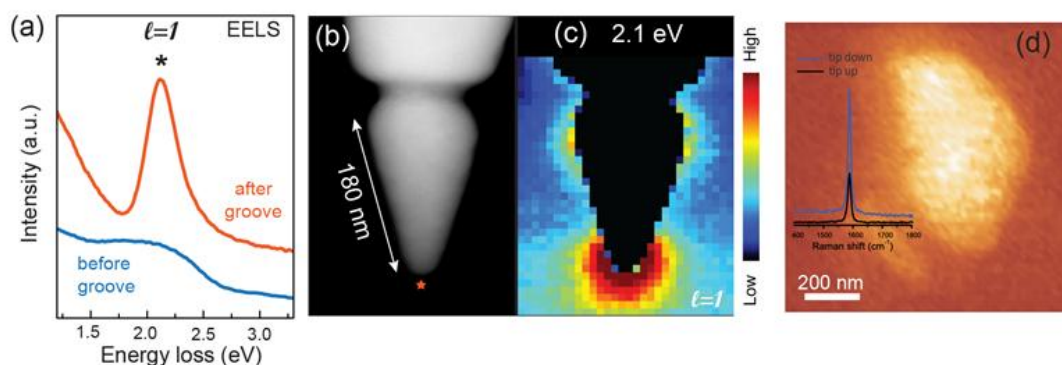


Figura 22. Análise de EELS antes e depois da realização de uma ranhura em uma ponta sólida de Au por FIB. Em (b), uma imagem de SEM da ponta pós-desbaste. (d) imagem de SNOM de tBLG ao aplicar a ponta onde aplicou-se o método do desbaste à 240 nm do ápice (resolução espacial: 40 nm).

A perspectiva desse projeto na linha de pesquisa tratada recai sobre o estudo do emprego do método do desbaste de ranhuras superficiais em sondas feitas por métodos reprodutíveis, como as pirâmides metálicas. Com isso, esperamos obter sondas reprodutíveis e que apresentam excelente eficiência óptica. Para isso, um primeiro passo será desenvolver o processo de fabricação dessas estruturas. Como por exemplo, pretendemos testar outros metais, objetivando a aplicabilidade da sonda em toda faixa do espectro visível, e acrescentar um passo relativo ao tratamento térmico do filme metálico, gerando resposta óptica mais intensa.

Em sequência, vislumbramos o desenvolvimento de estruturas piramidais metálicas (de ouro, prata, alumínio ou combinações desses metais) que apresentem segmentação nas proximidades do ápice e que sejam produzidas diretamente pelo processo litográfico. A ideia é gerar LSPR em energias específicas como proporcionado pelo método da ranhura, mas adequando-se a um processo de fabricação em larga escala. Um pedido de patente foi depositado em dezembro de 2015 relativo a essa nova proeminente tecnologia (BR 102015031203-2).

5. Análise de Tensão Residual em Ligas Metálicas e Filmes Finos

A tensão residual é definida como a tensão presente na superfície da amostra na ausência de uma carga mecânica externa. Todos os processos de fabricação de partes/peças mecânicas introduzem as tensões residuais em suas camadas superficiais o

que apresenta grande importância para diferentes campos de aplicação industrial tais como indústrias automotiva, aeroespacial, nuclear, microeletrônica, entre outras.

Apesar de ser relativamente direta, a determinação de tensão residual pelo método de difração de raios X apresenta várias fontes de erros. Do ponto de vista experimental, as fontes de erros podem ser classificadas em três categorias: erros relacionados às propriedades pertinentes da própria amostra, erros vindos do procedimento de medição e os erros gerados no processo de tratamento de dados. Todos esses fatores afetam as principais características medidas no experimento de difração de raios X: ângulos de 2θ (de Bragg) referentes aos planos cristalográficos de difração e valores de espaçamento interplanar desses planos no estado sem deformações. A interação complexa das fontes de erros, as dificuldades de separar essas fontes, além do número grande de parâmetros envolvidos na medição de tensão residual introduzem um verdadeiro desafio metrológico para avaliação da incerteza desse tipo de medição.

A difração de raios X é usada hoje de uma forma rotineira pelas companhias e empresas para determinação de tensão residual. Contudo, este tipo de ensaio carece os procedimentos experimentais harmonizados que permitem conduzir as medições confiáveis e rastreáveis. Para estabelecer tais procedimentos são necessários os esforços específicos no desenvolvimento da técnica de medição de tensão residual. O trabalho realizado envolveu o estudo de diferentes fatores experimentais e de cálculo que influenciam o resultado final dessa medição. Resultados desse estudo foram publicados em materiais do 6º Congresso Brasileiro de Metrologia no trabalho intitulado “*Aspects of Residual Stress Determination by X-ray Diffraction*”

Como parte inerente dessa atividade foi organizada e realizada a primeira comparação nacional interlaboratorial (CI) de medição de tensões residuais. O principal objetivo desta CI é a validação de diferentes condições experimentais para uso no método de medição de tensões residuais pela técnica de DRX. No total, 20 laboratórios fizeram a inscrição. Quinze laboratórios fizeram as medições. Quatorze laboratórios enviaram os dados adequados para a análise conforme o protocolo da comparação. O relatório final da comparação foi preparado e está em fase da sua divulgação para os participantes e a comunidade técnico-científica.

Nesta comparação foram empregados três itens de comparação. Os itens foram confeccionados a partir de uma placa de aço AISI 1070 (dimensões geométricas

aproximadas 200 x 250 x 1,4 mm) termicamente tratada cuja microestrutura é composta de martensita revenida e pequena fração de cementita, com a dureza Vickers média igual a 270 HV_{0,5}. A composição química em massa dos principais elementos é: C=0,73 %, Si=0,19 %, Mn=0,64 %, P=0,010 %, S=0,001 %. Foi usado este tipo de aço, amplamente empregado na fabricação de molas, por ter uma microestrutura altamente homogênea.

A tensão residual compressiva foi uniformemente introduzida em toda a superfície da placa pelo método de jateamento de areia (*sand blasting*). As pequenas amostras com dimensões aproximadas de 20 mm X 25 mm X 1,4 mm foram recortadas da placa por eletroerosão. Este método de corte garante a preservação do estado de tensão residual introduzido durante o tratamento mecânico da superfície.

Dados obtidos em quatorze laboratórios foram coletados com diferentes instrumentos (com diferentes softwares de controle de equipamentos) usando diferentes radiações e nas geometrias Ψ e/ou Ω conforme as possibilidades do laboratório. A maioria dos participantes utilizou radiação Cr-K $_{\alpha}$ para medição das amostras. As radiações Cu-K $_{\alpha}$ e Co-K $_{\alpha}$ também foram utilizadas por alguns participantes.

O comitê técnico definiu o valor designado (referência) como a média aritmética de resultados obtidos com a radiação Cr-K $_{\alpha}$. Alguns participantes obtiveram mais do que um conjunto de dados que se diferenciavam por um ou mais dos seguintes aspectos: o item de comparação, a geometria de difração e o pico de difração medido. Todos os conjuntos de dados foram usados para obtenção do valor designado e contribuíram para cálculo da componente da incerteza que se refere à reprodutibilidade, definida pelo desvio padrão de todas as medidas. Foram adotados dois valores designados de tensão residual: um referente ao processamento de picos de difração com método “sliding gravity” (SG) e outro obtido ajustando os picos de difração com a função Pseudo-Voigt (PV), como é implementado no programa Stress 1.1 da Bruker-Axs que foi utilizado para o cálculo de tensões residuais.

Na Figura 23 são apresentados os valores médios de tensão residual e suas respectivas incertezas. A linha em vermelho corresponde ao valor designado σ_{PV} (média das medições feitas usando raios X de energia Cr-K $_{\alpha}$); a linha preta corresponde ao valor designado σ_{SG} (média das medições feitas usando raios X de energia Cr- K $_{\alpha}$). As

medições realizadas com as outras radiações são identificadas pelas respectivas fontes (cobalto, Co e cobre, Cu).

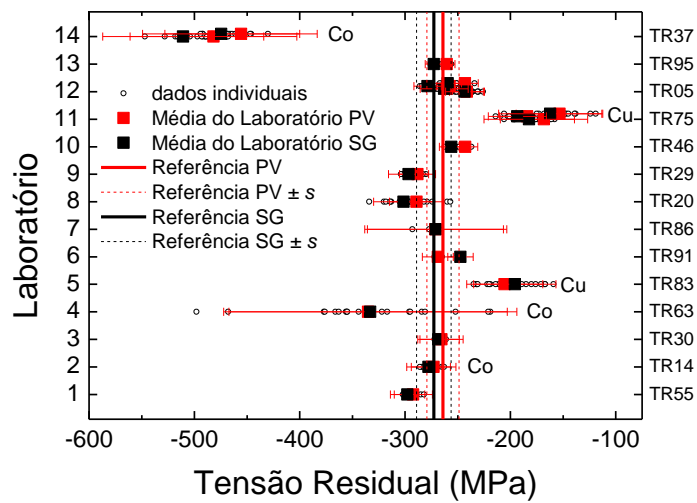


Figura 23. Comparação dos valores médios de tensão residual de cada laboratório com os valores de referência.

O principal fator que influenciou as diferenças entre os resultados foi o uso de radiações de raios X diferentes. Desta forma, a comparação dos resultados de medição de tensão residual deve ser feita apenas entre os dados obtidos com a mesma radiação de raios X. Ficou óbvio que para mesma amostra é importante estabelecer várias referências nos valores de tensão residual para respectivas fontes de radiação.

Para compreender o efeito da fonte de radiação no valor de tensão residual foi feito um estudo aprofundado sobre a distribuição de tensões residuais pela espessura da amostra similar da usada em comparação interlaboratorial. O trabalho feito foi publicado em materiais de *15th International Conference on Experimental Mechanics* no artigo intitulado “*Simple Approach to Residual Stress Depth Profiling by X-Ray Diffraction Using Conventional Ψ or Ω Geometries*”. Neste estudo foi elaborado um procedimento que permite determinar os gradientes de tensão residual pela espessura da amostra em experimentos convencionais de medição de tensão residual. Foi mostrado que amostra investigada tem um gradiente considerável de tensão residual. Desta forma, as diferentes fontes (energias) de raios X que tem diferentes espessuras de penetração na amostra, provam diferentes tensões médias no caso da variação das mesmas pela espessura.

Está em andamento a análise de outros fatores experimentais e de cálculo que podem causar as diferenças nos resultados de medições de tensão residual.

6. Caracterização Química, Estrutural e Microestrutural de Nanoargilas e Minerais

6.1 Fluorescência e difração de raios X

As análises de fluorescência de raios X (XRF) foram realizadas com as amostras de argilas naturais, nomeadas ARK-01 e 02, NFE-03 e 04, e AA-05 a 08, prensadas em prensa hidráulica sob pressão de 10 ton por 5 min; as amostras sintéticas, de nomenclatura ME-100 (somasif) e Na⁺ (cloisita), foram umedecidas com água e a lama pincelada em substrato de ácido bórico. O objetivo de diferentes modos de preparo da amostra é decorrente da busca por um procedimento padronizado e eficaz na preparação das amostras para análise de XRF. Uma vez que o forno, para confecção de pastilhas perolizadas para fabricação dos padrões, ainda não se encontra instalado, as análises por XRF foram realizadas de modo qualitativo apenas. No entanto, foram suficientes para observar a diferença entre as amostras analisadas. Todas as amostras apresentam em sua constituição química elementos como O, Mg, Al e Si; as amostras naturais e a amostra Na⁺ contêm também Ca e Fe; ambas amostras sintéticas têm Na na intercâmara; e apenas a amostra ME-100 possui na sua constituição química o elemento F.

Os padrões de raios X foram obtidos em quatro diferentes condições: 1. amostras em pó (policristais) sobre substrato de silício monocristalino; 2. amostras umedecidas (lama) orientadas em lâmina de vidro e seca ao ar; 3. como em 2 mas após saturação com etileno glicol em dessecador por 12 h; 4. como em 2 mas com a lâmina aquecida em mufla a 450 oC e a 550 oC por 1 h cada aquecimento. A interpretação dos padrões de difração foram realizados no software EVA (Bruker AXS) com o banco de dados PDF 2. As amostras naturais apresentam como fases minerais majoritárias montmorillonita, caolinita e haloisita, sendo a primeira uma argila expansível e as demais não expansíveis; a amostra Na⁺ apresentou como fase mineral majoritária a montmorillonita e a vermiculita, duas argilas expansíveis, enquanto a amostra ME-100 apresenta beidelita e hectorita como fases minerais majoritárias, também argilas expansíveis. Como fases minoritárias foram encontrados minerais como diopsídio e vermiculita nas

amostras naturais e, talco, quartzo, cristobalita, rutilo, analcima e anortita sódica nas amostras sintéticas.

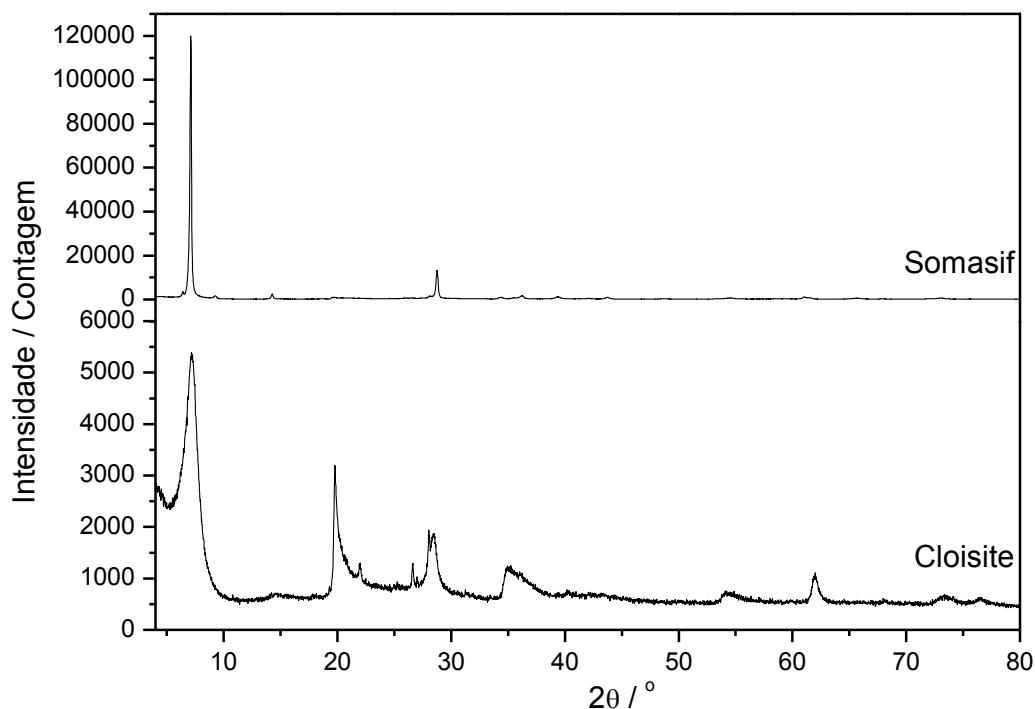


Figura 24: Difratomogramas de Raios X das amostras estudadas.

6.2 Análise química por XPS

As análises de superfície das argilas foram realizadas por medida de XPS utilizando a amostra em pó depositada sobre porta-amostra de aço e recoberta por ouro, o qual serviu de linha de referência. A linha de excitação foi Al $K\alpha$, e todos os testes foram feitos em temperatura ambiente e ultra-alto vácuo, para garantir a mínima influência de água intersticial ou adsorvida. Os resultados foram semi-quantitativos e, elementos minoritários como Mg, e elementos majoritários, como Si, podem estar subestimados ou superestimados respectivamente. Os resultados foram coerentes com aqueles obtidos de modo qualitativo por fluorescência de raios X, adicionando apenas a informação de que a amostra ME-100 apresenta maior quantidade de Mg que as demais, praticamente não tem Al e sua quantidade de O também está abaixo das demais amostras, isto porque, esta também possui F como íon aniônico em sua estrutura. Outra informação obtida pelas análises de superfície é que o ambiente químico dos cátions não muda significativamente para quaisquer das amostras, o que indica que cada elemento, em sua individualidade, não aparece alocado em diferentes sítios de ocupação.

6.3 Teste de inchamento de Foster

O teste de capacidade de inchamento das argilas ou teste de Foster é realizado tomando-se 1 g do material com granulometria menor que 0,074 mm e medindo-se seu volume em uma bureta. Posteriormente, uma segunda bureta de 100 ml é preenchida com 50 ml de água desmineralizada, sobre a qual a argila é depositada lentamente, sem agitação. O material é deixado em repouso por 24 h à temperatura ambiente, após a qual é medido o volume da argila em ml/g. Após esse período, o conteúdo da bureta é agitado por 5 min., deixado em repouso por mais 24 h e uma segunda leitura do volume de argila feita. Todas as argilas naturais mostraram baixa capacidade de inchamento, isto é, tiveram valores entre 3 e 5 ml/g, enquanto que as amostras sintéticas (ME-100 e Na⁺) indicaram alta capacidade de inchamento, maior que 8 ml/g. Os fatores que podem ser considerados como justificativa para estas diferenças entre amostras naturais e sintéticas são: a própria química mineral, uma vez que as amostras naturais possuem Ca na intercamada, um elemento com carga 2⁺ e maior em tamanho, o que dificulta sua expulsão da intercamada, enquanto que as amostras sintéticas possuem Na, carga 1⁺ e menor tamanho; aliada ao fato de as amostras naturais terem a fase caolinita presente.

No intuito de se verificar o momento em que as argilas passam a ter inchamento efetivo, foram realizados diversos testes com as amostras em água, e alíquotas foram retiradas a cada 8 h, em um período total de 48 h, para obtenção do padrão de difração. Foram então confeccionadas lâminas orientadas e os padrões obtidos com a amostra ainda úmida. Foi observado que todas as amostras iniciam seu inchamento já após o período de 8 h, sendo que, as amostras naturais o finalizam em torno de 24 h, expandindo pouco sua estrutura, já as amostras sintéticas expandem-se até o máximo, isto é, apresentam um colapso ou destruição total da estrutura. A amostra Na⁺ indica um comportamento diferenciado, pois após 48 h, parece reorganizar sua estrutura. Este fato deve ser mais bem investigado.

6.4 Refinamento da estrutura cristalina utilizando o método de Rietveld

Foram realizados no período o refinamento de duas estruturas cristalinas, do mineral goethita, cujo padrão de difração foi obtido na Universidade de Brasília em 1997, pela

então aluna de graduação É.G.Gravina. O objetivo do aluno de graduação F.A.A. Silva trabalhar no refinamento desta estrutura deve-se ao fato do mesmo ainda não ter conhecimento prévio do método de Rietveld e nem do software GSAS. Este mineral tem uma estrutura simples e é composto apenas pelos elementos O e Fe, deste modo proporcionou ao aluno familiaridade com o método e o software.

Refinamento da estrutura do argilomineral caolinita. Este mineral é uma argila do tipo dioctaédrica, isto é, formada por uma camada de tetraedro seguida de uma camada de octaédrico. Inicialmente foi feita análise química do mineral por fluorescência de raios X, sendo identificados como elementos majoritários C, O, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe e Zr, e minoritários Cl, Cr, Cu, Ni e Y. O padrão de difração foi obtido com a amostra em pó (policristais) sobre substrato de silício monocristalino. Posteriormente, a amostra foi identificada no software EVA (Bruker AXS), e detectada a presença de outras fases cristalinas a citar: quartzo e caolinita como fases majoritárias, clorita cálcica hidratada, muscovita e anatásio, como fases minoritárias. O refinamento da estrutura foi realizado, inicialmente, considerando-se apenas a fase caolinita. Um segundo padrão de difração foi adquirido após limpeza da amostra utilizando-se suspensão aquosa e pirofosfato de sódio com centrifugação. A interpretação dos dados obtidos mostra que ainda persiste a fase mineral quartzo como contaminante. Este refinamento ainda encontra-se em andamento.

6.5 Espectroscopia infravermelho

Todas as amostras, naturais e sintéticas, apresentam bandas em diferentes intensidades referentes a modos vibracionais OH devido a moléculas de água interlamelar (água estrutural), indicando hidratação, e moléculas de água adsorvida. As amostras NFE-03 e 04, AA-06 a 08 e Na⁺ apresentam presença de um vale na região entre 3000 cm⁻¹ e 2889 cm⁻¹ decorrente de grande adsorção de CO₂. Ademais todas as amostras apresentam bandas na região entre 1085 cm⁻¹ e 1007 cm⁻¹, indicando deformação axial do grupo Si-O. Com exceção da amostra ME-100, todas as demais apresentam modos vibracionais referentes a Al-OH-Al e vibrações decorrentes de Al₂O₃, devido à presença do grupo AlO₂⁻, característica de Si-O-Al, o que é esperado, uma vez que esta amostra praticamente não tem em sua constituição química o elemento Al. Na região entre 873 cm⁻¹ e 840 cm⁻¹, as amostras apresentam ombros decorrentes da vibração de deformação M-H, por exemplo, Si-H. A amostra Na⁺ apresenta dois ombros, em 886

cm-1 e 853 cm-1, decorrentes de deformação Al-OH-Fe. São observadas também bandas decorrentes de vibração Si-O-M tetraédrico e vibrações referentes a Si-O-Si.

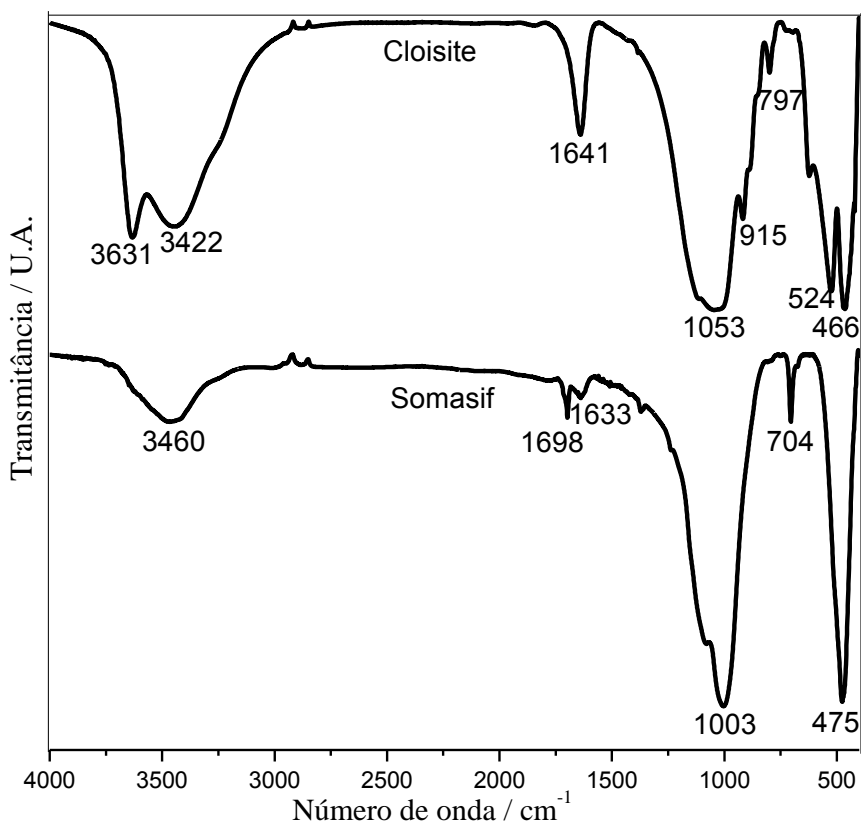


Figura 25: Espectros vibracionais na região do infravermelho

6.6 Análise BET

Foram realizadas análises de BET com o intuito de se conhecer a área superficial específica e a porosidade das amostras. A técnica BET exige um pré-tratamento da amostra em estufa e no próprio equipamento com aquecimento das amostras para retirada de gases adsorvidos. No caso das argilas, para não haver modificação estrutural das amostras, a temperatura máxima foi de 100 °C em ambas as etapas. A análise das amostras foi realizada com 11 pontos BET, 40 pontos de adsorção e 40 pontos de dessorção, no qual o adsorvato utilizado foi nitrogênio. O uso de nitrogênio justifica-se pelo fato de que, a área da superfície verdadeira, incluindo irregularidades de superfície e interior dos poros, não pode ser calculada a partir de informações de tamanho de partícula, mas é bastante determinada no nível atômico pela adsorção de um gás inerte. A quantidade de gás adsorvido é função não apenas da quantidade total de superfície exposta, mas também da temperatura, pressão de gás e da força de interação entre gás e

sólido. Devido à fraca interação entre gases e sólidos, a superfície deve ser resfriada substancialmente, a fim de causar quantidades mensuráveis de adsorção - o suficiente para cobrir toda a superfície. Quanto mais a pressão do gás cresce, mais gás é adsorvido na superfície (de modo não-linear). Quando o gás cobre toda a superfície e completa uma determinada monocamada, a medição deve ser parada, pois a pressão relativa aumenta e um excesso de gás é adsorvido, passando a existir multicamadas. O cálculo da área superficial é feito em equivalência com a área da monocamada de gás, usando como modelo matemático a equação de BET.

Resultados preliminares mostram que a argila natural NFE-03 apresenta área superficial específica de 34,53 m²/g, enquanto a amostra Na⁺ tem área superficial específica de 20,77 m²/g, e a amostra ME-100 tem uma área superficial específica uma ordem de grandeza menor, de apenas 3,29 m²/g. Estão previstos testes de BET com as demais amostras naturais e uma verificação dos resultados da amostra ME-100, cuja área superficial específica está abaixo dos valores esperados (9 m²/g). Esses resultados corroborarão com a capacidade de inchamento das argilas e conseqüentemente com a capacidade de esfoliação das mesmas.

6.7 Método de esfoliação e obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura

Uma suspensão aquosa de concentração 0,050 g/l da argila ME-100 foi preparada e retiradas quatro alíquotas de volumes aleatórios cujos respectivos valores de pH foram medidos. A primeira alíquota foi acidificada com algumas gotas de solução de HCl 37%, o que lhe conferiu pH entre 1 e 0. À segunda alíquota foram adicionadas gotas de solução de NaOH 0,1 M e a mesma adquiriu pH 7, a terceira alíquota apresentou pH próximo a 5 e a última alíquota teve seu pH corrigido para próximo a 11. Uma gota de cada amostra foi depositada em uma membrana de policarbonato e levada a permanecer à temperatura de 60o C por 30 min, em estufa para secagem da amostra. Os ensaios feitos no MEV foram realizados em intervalos regulares de tempo, isto é, o primeiro ensaio foi feito após um dia em que as membranas ficaram prontas, o segundo após sete dias a contar do dia do primeiro ensaio, o terceiro 17 dias após o primeiro, e o último após 28 dias do primeiro ensaio. O objetivo destes ensaios era observar a provável degradação das amostras com o decorrer do tempo e em diferentes condições de pH. Foram realizados, também, ensaios de membranas, acidificada e basificada, sem argila.

Os resultados mostraram que, a própria superfície da membrana contém algumas imperfeições e alguns pontos brancos, os quais também foram observados nas superfícies das argilas. Sendo assim, admite-se que os pontos brancos observados no decorrer das aquisições de imagens não são devido à degradação das folhas de argila e sim, do próprio substrato. Foi observada excelente esfoliação das argilas nas condições de pH básico e ácido, esfoliação satisfatória no pH neutro e pouca esfoliação no pH normal da suspensão. Com relação aos pontos brancos identificados, as amostras cujo pH era básico e neutro apresentaram mais pontos sobre a superfície das argilas, enquanto que a ácida quase não apresentou os pontos, assim como a amostra com pH normal da suspensão. Com o passar do tempo foi observada degradação das argilas nas condições de pH normal da suspensão e de pH 11.

Um novo método de preparo dessa argila está sendo testado. O preparo da suspensão envolve um tempo de inchamento da argila considerando os resultados do teste de Foster e difração de raios X, com o devido controle de pH utilizando HCl 37% para acidificar o meio.

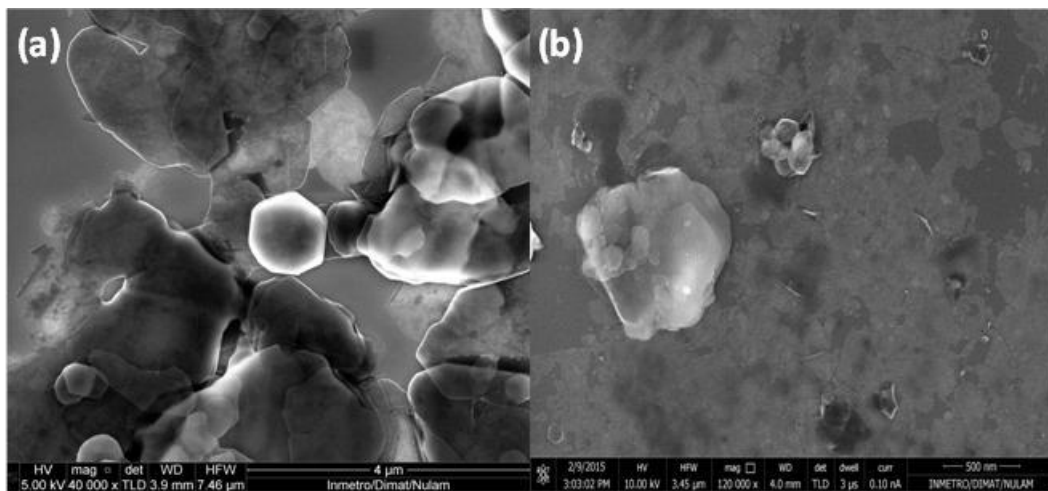


Figura 26: Micrografias obtidas por MEV para as amostras de argila (0,001% m/v). (a) Somasif e (b) Cloisite.

7. Propriedades Mecânicas de Superfícies em Nanoescala

7.1 Determinação do comportamento tribológico de um material

A força de atrito depende da força normal aplicada entre a ponta do MFA e a superfície estudada. Sabendo disso, foi determinado que fossem realizadas medidas de força

lateral para diferentes forças normais. Para tal coloca-se a ponta em contato com a superfície e se inicia a varredura, obtendo, além de imagens de topografia, imagens de força lateral no traço e no retraço da varredura. A força normal aplicada (setpoint) é então variada durante a imagem, definindo ‘faixas’ na imagem com forças diferentes. A força lateral é então calculada a partir da subtração das imagens de traço e retraço. Com isso obtém-se uma imagem que apresenta o dobro da força de atrito medida. Um exemplo dessas imagens é mostrado a seguir.

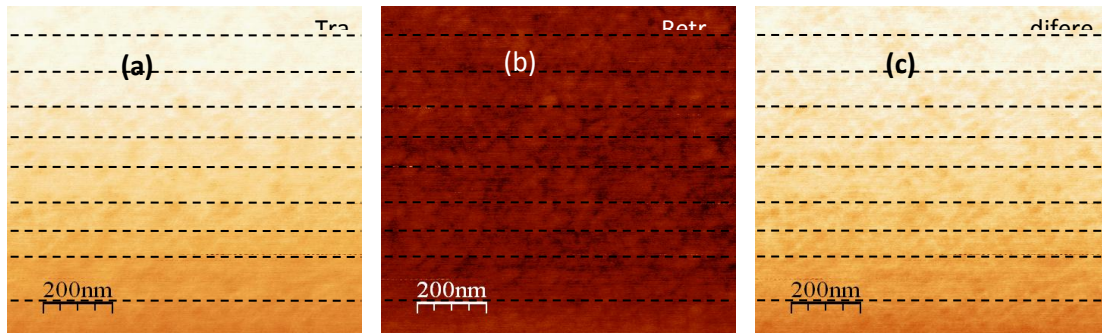


Figura 27. Imagens de força lateral (a) traço e (b) retraço da varredura, e a (c) diferença entre elas para cálculo da força lateral. As linhas pontilhadas definem faixas da imagem com forças normais diferentes.

A força de atrito é então determinada para as diferentes forças normais aplicadas.

Para a determinação da força normal aplicada é necessário conhecer a adesão entre a ponta e a superfície, além de conhecer a sensibilidade do cantilever no fotodetector, ou seja, o quanto é deslocado o laser (em Volts) no fotodetector para cada deformação (em micrometros) do cantilever. Para determinar essas quantidades, é realizada uma curva de força anterior a cada medida de força lateral. Na curva de força a ponta do MFA é pressionada contra a superfície e o deslocamento do cantilever é registrado. Um exemplo típico da curva resultante é mostrado na figura 28.

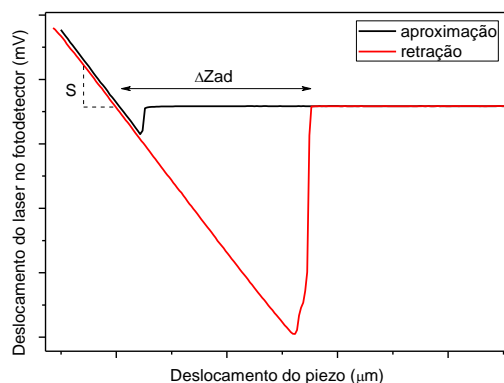


Figura 28. Curva de força típica adquirida com o MFA. As quantidades determinadas através da curva de força são mostradas na figura.

A adesão é calculada através da medida de DZ_{ad} obtida na curva: $F_{ad} = k_N \cdot DZ_{ad}$, onde k_N é a constante de deformação de mola vertical do cantilever. A sensibilidade do cantilever é medida como a inclinação da curva na região de contato: $S = DV/DZ$ (mV/mm). Realizando um procedimento deste para cada medida é possível calcularmos a força normal aplicada à superfície.

7.2 Escolha do substrato

Como conhecido, a força de atrito envolve dois corpos. No nosso caso, um deles é a ponta do microscópio e o outro deve ser escolhido de maneira conveniente. Para tal, testes foram realizados em dois substratos diferentes que apresentam a vantagem de serem amplamente conhecidos na literatura: o óxido de silício (SiO_2) e a mica. Deve-se resaltar a importância de ter um substrato com baixa rugosidade para que a topografia não afete as medidas de força lateral. Pelo mesmo motivo, foi determinado que todas as medidas de força lateral fossem realizadas em imagens de 1mm X 1mm. Os resultados para ambos os substratos é mostrado na figura 27.

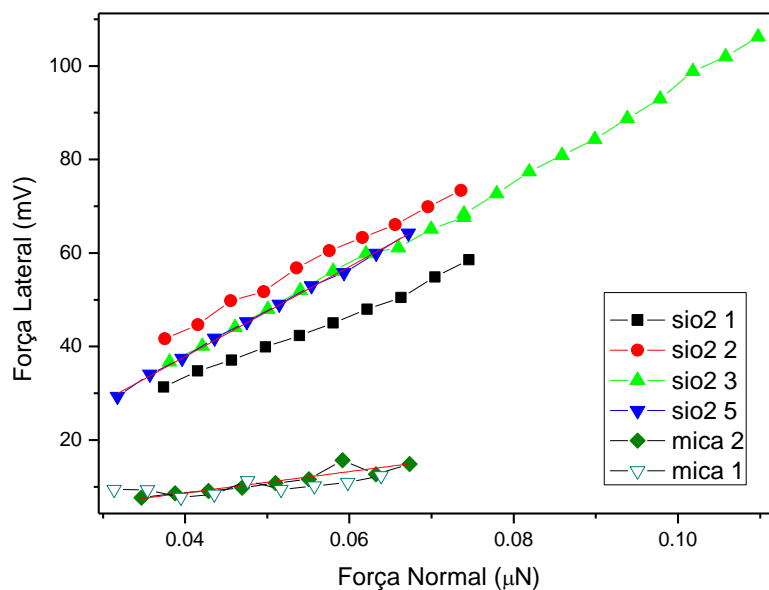


Figura 27. Resultados da força lateral obtida para o SiO₂ e a MICA em função da força normal aplicada.

Como esperado, o valor da força de atrito no SiO₂ é maior do que na MICA. Podemos observar que a força lateral varia linearmente com a força normal, evidenciando assim um comportamento microscópico que se assemelha ao comportamento macroscópico de contatos múltiplos³. Com isso, podemos determinar uma inclinação desta curva que poderá ser utilizada como parâmetro comparativo nas medidas subsequentes. Foram realizadas, no mínimo, 5 testes para cada substrato. A variação da força lateral em função da força normal em mV/mN, que chamarei de coeficiente L/N, achado para o SiO₂ e para a MICA foi de 876 (±100) mV/mN e 160 (±90) mV/mN respectivamente.

Analisando os resultados obtidos foi escolhido o SiO₂ para ser o substrato nas medidas com o biocombustível por apresentar um comportamento mais linear que a mica nos testes, além de obtermos maior reprodutibilidade do coeficiente L/N para diferentes medidas.

7.3 Determinação do método de preparação das amostras

Uma dificuldade iminente da meta proposta é o método de preparação das amostras. Existem trabalhos na literatura^{6,7} que fazem medidas nanotribológicas com lubrificantes líquidos. Nesses trabalhos os lubrificantes são aplicados a substratos de silício através da técnica de ‘dip coating’. Nesta técnica o substrato é submerso em um recipiente com lubrificante onde permanece por alguns minutos. Após isso, o substrato é retirado da

solução com o auxílio de um estagio motorizado que controla a velocidade com que isso acontece. Com essa técnica obtém-se como resultado um filme de lubrificante na superfície do substrato.

Após essa pesquisa da literatura, escolhi depositar o biocombustível de modo semelhante. Entretanto, como não dispomos de um estagio motorizado para remover o substrato do recipiente com a solução líquida, optei por pingar uma quantidade de biocombustível em substratos de SiO_2 cortados com tamanhos de $\sim 1\text{cm}^2$ de modo que toda a superfície fique 'molhada'. Após algum tempo (Δt) o substrato foi inclinado para que o excesso de líquido escorra da superfície, resultado assim em uma superfície de óxido de silício com um filme de biocombustível. O tempo Δt foi variado entre 1 dia e poucos segundos para investigar se alguma mudança nas medidas de força lateral. Entretanto, nenhuma diferença significativa foi observada. Com isso, foi determinado o método de preparação das amostras para medida de força lateral com o microscópio de força atômica.

7.4 Medidas do biodiesel de soja

Os primeiros testes com o um biocombustível foram realizados com biodiesel de soja nomeado Biodiesel/001/Granol/sj+sb/FR/005. Os resultados obtidos são apresentados na figura 14.

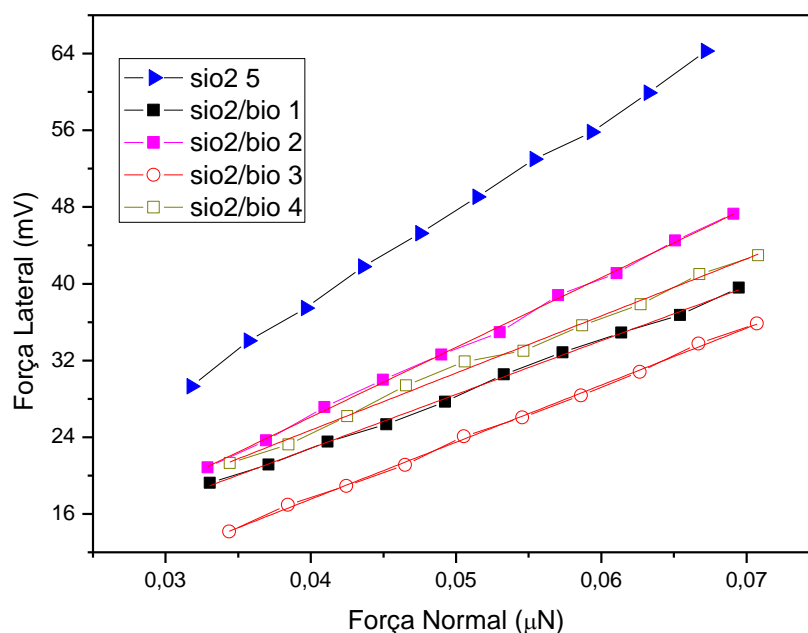


Figura 28. Resultados da força lateral obtida para o biodiesel depositado sobre o SiO₂ e um dos valores obtidos para o SiO₂ em função da força normal.

Pode-se observar que a força de atrito diminuiu nos substratos com o biodiesel quando comparado com aquele sem biodiesel. Isso evidencia o efeito lubrificante do biodiesel. O coeficiente L/N das amostras com biodiesel foi calculado de 620 (± 70) mV/mN. Nota-se uma diminuição no coeficiente L/N do substrato de SiO₂ com e sem o filme de biodiesel depositado. Isso mostra que esse coeficiente, que é proporcional ao coeficiente de atrito, pode ser um bom parâmetro para as análises qualitativas nanotribológicas dos biocombustíveis.

8. Nanometrologia de Filmes Finos e Dispositivos Orgânicos

Foram realizadas diversas otimizações de parâmetros de deposição de filmes finos moleculares orgânicos e de polímeros conjugados através de evaporação termo-resistiva em alto-vácuo e por centrifugação (spin-coating), respectivamente, visando aprimorar a fabricação de dispositivos eletroluminescentes (OLEDs) e fotovoltaicos orgânicos (OPVDs) com propriedades ópticas e elétricas mais adequadas e reprodutíveis. Além disso, com relação à deposição termo-resistiva de filmes finos em alto-vácuo foi estabelecido um protocolo de rotina de calibração dos sensores de controle de espessura das câmaras de deposição. Para isso, medidas de espessura dos filmes depositados foram realizadas com perfilômetro DEKTAK 6M previamente calibrado, objetivando

garantir um desvio máximo de 5% no valor nominal da espessura do filme depositado, o que possibilita aprimorar a reprodutibilidade dos dispositivos fabricados.

O estabelecimento de um protocolo (NIT – Norma Inmetro Técnica) de rotina de calibração do perfilômetro usado para medidas de espessuras dos filmes e calibração dos sensores do sistema de deposição, também foi realizado, garantindo um desvio máximo de 1% do valor nominal de espessura medida para os filmes através desse equipamento.

A otimização dos parâmetros de deposição de óxidos condutores, principalmente, óxido de índio dopado com estanho (ITO) pela técnica de RF-sputtering também foi realizada, sendo parte da dissertação de mestrado da aluna Vanessa Luz e Calil, já citada anteriormente. Atualmente, os substratos de ITO, usados na fabricação dos dispositivos orgânicos (OLEDs e OPVDs), já são produzidos com as condições otimizadas para esse sistema de deposição de óxidos por RF-sputtering.

A aquisição do potenciostato/galvanostato e dos respectivos acessórios possibilitou à implementação de técnicas e métodos eletroquímicos associados à espectroscopia óptica de absorção, já existente na Dimat, para determinação de níveis de energia de fronteira para filmes moleculares orgânicos e polímeros conjugados para a construção de diagramas de energia para OLEDs e OPVDs. Estas medidas visam o aprimoramento das propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos e o estabelecimento de uma metodologia confiável de medição destes parâmetros energéticos. A implementação destas medidas de níveis de energia de filmes moleculares orgânicos e polímeros tem permitido a caracterização de novos materiais fornecidos por diversos grupos colaboradores como, por exemplo, materiais orgânicos complexos derivados de lantanídeos (PUC-RJ), diferentes polímeros usados na produção de OPVDs (P3HT, PEDOT, PAPI), e derivados de difenil hidrazonas usados como transportadores de buracos em OLEDs.

A aquisição de gerador de funções arbitrarias associado ao osciloscópio permitiu a implementação da técnica de extração de carga por aumento linear de tensão (CELIV), possibilitando à participação na área de trabalho técnico (TWA 36) de eletrônica orgânica do Vamas e no European Metrology Research Programme (EMRP) em colaboração com o Dr. Fernando Castro, líder do projeto intitulado “Metrology for the manufacturing of thin films”, nos quais serão realizadas medidas de mobilidade de portadores carga em filmes de semicondutores orgânicos através da técnica de CELIV.

Os projetos e serviços realizados e colaborações estabelecidas pelo Laboratório de Dispositivos Orgânicos (Lador) até o presente momento seguem listadas abaixo:

- O Lador participa da rede de laboratórios de excelência, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Eletrônica Orgânica (INEO-INCT). O INEO-INCT (edital 15/2008 do CNPq) tem como objetivo principal desenvolver e promover a Eletrônica Orgânica no país, propiciando a interação entre os diversos grupos de pesquisa participantes da rede. Durante o período em questão, o LADOR participou do 3º Workshop do INEO (17-21 de abril de 2011) com dois painéis apresentados pelos pesquisadores Dra. C. Arantes e Dr. R. Valaski.
- Foi firmado um acordo de cooperação entre o Lador e a empresa NoDDtech - Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, do Rio Grande do Sul. Esta empresa é um empreendimento encubado na UFRGS, com recursos FINEP/CNPq e tem por finalidade a produção de compostos orgânicos luminescentes usados para a fabricação de dispositivos orgânicos. O acordo entre Lador e NoDDTech faz parte do planejamento estratégico do Lador/Inmetro para o suporte à Indústria Nacional.
- Participação do Lador no projeto CNPq (Edital MCT/CNPq FNDCT N° 05/2010), “*Síntese, caracterização opto-elétrica-morfológica, modelamento teórico de nanomateriais e fabricação de fotovoltáicos nanoestruturados orgânicos*” coordenado pela Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman da Universidade Federal do Paraná. Este projeto é direcionado para o desenvolvimento e caracterização de dispositivos fotovoltáicos orgânicos (OPVs), objetivando a capacitação laboratorial e formação de recursos humanos nesta área, contribuindo tanto para o fortalecimento desta linha de pesquisa no Inmetro quanto para o aumento da produção científica e tecnológica em OPVs.
- Participação do Lador do projeto “*Metrology for the manufacturing of thin films*” no âmbito do European Metrology Research Program (EMRP 2010), Joint Research Protocol (JRP) 18i. O projeto, além do Inmetro, prevê a participação de diversos Institutos de metrologia como o NPL, BAM, PTB, LNE, CMI, de centros de pesquisa como o Imperial College e o Fraunhofer Institute e de empresas ligadas ao setor de semicondutores e filmes orgânicos. O projeto é dividido em três sub-projetos científicos: um (WP1) para a validação e o rastreamento de medidas de parâmetros-chaves para a caracterização de filmes finos; um (WP2) para o desenvolvimento de métodos baseados na espectroscopia de raios-X e Raman para a caracterização da

microestrutura de filmes; e um (WP3) focado nas medidas de grande área e métodos de medida multi-escala para caracterizar amostras de filmes finos da indústria.

No âmbito do sub-projeto WP1 o LADOR está sendo responsável pelas medidas de mobilidades de portadores em semicondutores orgânicos em conjunto com o NPL e o Imperial College de Londres. Para estas medidas está sendo implementada no Lador a técnica CELIV (*Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage*). No final do ano o Lador estará recebendo a visita do pesquisador Fernando Castro do National Physics Laboratory (NPL), coordenador do projeto EMRP 2010, para realizar medidas de CELIV em filmes orgânicos de diversos polímeros.

- Foi estabelecida uma colaboração com o Instituto de Química da Unicamp visando à caracterização e a aplicação de novos materiais orgânicos sintetizados na instituição, tais como a poliaminopiridina (PAPI) e a molécula (2,3,5,6)-tetra-(pirazim-2-il)pirazina (TPZ), para a fabricação de OLEDs e OPVDs.

- Otimização dos parâmetros para deposição de filmes orgânicos por evaporação termo-resistiva para produção de células fotovoltaicas orgânicas, visando à produção de células padrões, projeto este oriundo da colaboração formal entre a Divisão de Materiais (Dimat) e a Divisão de Óptica (Diopt) do Inmetro.

- Produção e caracterização de filmes finos de dióxido de titânio dopado com diferentes metais (M-TiO₂) através de método de produção por vias químicas, tal como o método sol-gel associado à deposição por centrifugação (*spin-coating*). Esses filmes são posteriormente usados como modificadores de interface na produção de OPVDs.

- Deposições de filmes metálicos com degraus nanométricos, para a realização de medidas de interferometria na Divisão de óptica. Serviço realizado em conjunto com o Laboratório de Microscopia.

II. INDICADORES DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

1. Participação em interlaboratoriais

- VAMAS/TWA 5 – “Determinação de temperatura de transição vítrea (Tg) por análise mecânica dinâmica (DMA)”.
- VAMAS/TWA 33 – “Determinação de forma, tamanho e distribuição de tamanho de nano partículas de preenchimento”
- VAMAS/TWA 34 – "Determinação da distribuição de quiralidade de nanatubo de carbono de parede simples"
- VAMAS/TWA 34 – "Espectroscopia Raman de nanofibras de fulerenos"
- VAMAS/TWA 36 – “Mobilidade de carga de semicondutores orgânicos”
- VAMAS/TWA 37 – “Comparação Interlaboratorial de Determinação de Tamanho de Grão (TG) por EBSD”
- Inmetro – “Comparação Interlaboratorial para Análise de Tensões Residuais”.
- Inmetro – “Avaliação do método de determinação de textura cristalográfica por EBSD”.
- NRC/Canada – “Caracterização de nanotubos de carbono de parede simples”.
- ASTM – “Medidas de transição vítrea, temperatura de fusão e cristalização em três amostras do polímero PEEK por DSC”.
- Projeto Nanovalid – “Desenvolvimento de métodos de referência para nanomateriais”
- ISO/TC 229 – “Distribuição de tamanho de partícula por Microscopia Eletrônica de Transmissão”

2. Organização de escolas e workshops

- Cursos Realizados pela Dimat em 2013:
 - 3ª Escola de Microscopia do Inmetro – data: 21/01 a 01/02/13;
 - 4ª Escola de Microscopia Eletrônica do Inmetro – data: 15/07 a 19/07/13;
 - I Escola de Espectroscopia Raman – data: 22/07 a 24/07/13;
 - I School of Cryo-Transmission Electron Microscopy – data: 26/08 a 30/08/13;

- II Escola de Espectroscopia Raman – data: 14/10 a 18/10/13;
 - Curso de Estimativa de Incerteza de Medição – data: 10/09 a 13/09/13;
 - Método Monte Carlo Aplicado às Análises Químicas e de Materiais – data: 04 e 05/09/13.
- Cursos Realizados pela Dimat em 2014:
 - 3 Cursos de Incerteza de Medição;
 - School of Advanced Characterization of Nanomaterials;
 - Boas Práticas de Laboratório – BPL;
 - Estatística Básica Utilizando o R;
 - 5ª School of Electron Microscopy at Inmetro;
 - Treinamento no TITAN;
 - V Curso Teórico/Prático de Microscopia Eletrônica de Transmissão (LNNano).
 - Cursos Realizados pela Dimat em 2015:
 - Curso de Incerteza de Medição;
 - Curso de Avaliação de Incerteza de Medição Dimensional Utilizando Microscopia Eletrônica.

3. Usuários no ano de 2015 – Dimat

Laboratório de Biomateriais e Tribologia (Labit)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Marinha do Brasil Navio Hidrográfico	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA EM PEÇAS DE MOTORES	8105 - Outros Serviços - Labit
UFRJ - COPPE	SENSOR (CÉLULA DE CARGA) DE UM TRIBÔMETRO	8185 - Outros Serviços - Labit

Laboratório de Microscopia (Nulam)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dimec	ANÁLISES DE MEV + EDS DE AMOSTRAS DE MATERIAIS COMPÓSITOS	8532 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (Emissão termo-iônica - Filamento)
Dimec	ANÁLISES DE MEV + EDS DE	8534 - Análise Química por

	AMOSTRAS DE MATERIAIS COMPÓSITOS	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) - (Emissão termo-iônica - filamento)
Dimec	ANÁLISES DE MEV + EDS DE AMOSTRAS DE MATERIAIS COMPÓSITOS	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura
Dquim	ENSAIOS EM AMOSTRAS DE 3 MATERIAIS	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura
Dquim	AMOSTRAS DE CARVÃO DE PIROLISE QUIMICAMENTE MODIFICADA	8532 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (Emissão termo-iônica - Filamento)
Dquim	AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO, MWCNTS-VTMS-GO; MWCNTS-VTMS-MIS-GO E MWCNTS-VTMS-NIS-GO	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)
PUC-Rio	ENSAIO PARA REALIZAÇÃO DE IMAGENS (TEM) EM ALTA RESOLUÇÃO	8286 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Emissão por efeito de campo - FEG)
Dquim	AMOSTRAS DE PEITO DE FRANGO LIOFILIZADO (PÓ)	8807 - Tamanho de Grão (MO)
IBRA – Instituto Brasileiro de Referência Ambiental	Caracterização de material: estudo cristalográfico, microscopia eletrônica, difratometria de r-x, fluorescência de r-x ou microsonda, espectroscopia de fotoelétrico, análise granulométrica incluindo nanoescala, análise quantitativa.	8378 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Transmissão
FUNDEP – Fundação de Desenvolvimento a Pesquisa	Curso de Avaliação de Incerteza de Medição Dimensional Utilizando Microscopia Eletrônica	8288 - Cursos - Nulam

Laboratório de Difração e Espectroscopia (Lades)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dimav	FT-IR (INFRAVERMELHO) NA REGIÃO DE 4000 A 370 cm-1	8812 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Dentscare Ltda.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (PRESENÇA DE METAIS, CaCO3 E DEMAIS FOSFATOS)	8204 - Difração de Raios X

	INORGÂNICOS / PUREZA DE FASE (POR DRX)	
Dquim	ÁCIDO CLOROGÊNICO; ÓXIDO DE GRAFENO; NANOTUBO DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS; MWCNTs POLIMERIZADO COM VINILTRIMETOXISILANO; MWCNTs-VTMS-GO; MWCNTs-VTMS-MIS; MWCNTs-VTMS-MIS-GO; MWCNTs-VTMS-NIS EMWCNTs-VTMS-NIS-GO	8812 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Francisco de San Tiago Quental	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE DESENHO SUPOSTAMENTE FEITO A CARVÃO SOBRE PAPEL	8203 - Espectroscopia de Espalhamento Raman
Dquim	ANÁLISE NO ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO . CARVÃO DE PIRÓLISE SULFONADO . RESINA VPOC 1800	8812 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (Latep)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dquim	ENSAIOS EM AMOSTRAS DE (3) MATERIAIS	8227 - Outros Serviços de Análises Térmicas

Laboratório de Fenômenos de Superfície (Lafes)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
IEAv – Instituto de Estudos Avançados	ANÁLISE QUÍMICA EM AMOSTRAS (PRESTINE) (NFC OXIDADA) (NFC IRRADIADA 1000 KGY) (NFC IRRADIADA 3500 KGY)	8187 - Análise Química de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons (XPS e AES)

Serviços Executados no ano de 2014 - Dimat

Laboratório de Microscopia (Nulam)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dimec	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)
Dimec	(2) PONTAS MODELO 112-3221 (1) PONTA	8532 - Imagem por Microscopia Eletrônica de

	MODELO 112-3161	Varredura (Emissão termo-iônica - Filamento)
Dimec	PADRÃO DE DEGRAU POR LITOGRAFIA	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura
INT – Instituto Nacional de Tecnologia	AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE MICROSCOPIA POR TRANSMISSÃO	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro	AMOSTRAS DE ÓXIDOS MISTOS DE MgZnAl	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)
INT – Instituto Nacional de Tecnologia	AMOSTRAS DE SUBSTRATO DE TITÂNIO	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)

Laboratório de Difração e Espectroscopia (Lades)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dimec	AMOSTRAS ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	8206 - Outros Serviços de Espectroscopia e Difração de Raios
WHB Fundação S.A.	ANÁLISE DE ALTA TENSÃO RESIDUAL	8205 - Tensão Residual por Difração de Raio X
Dimec	ANÁLISES DE MATERIAIS (COMPÓSITOS E MATERIAL POLIMÉRICO)	8812 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Dimec	AMOSTRAS NA FORMA DE MEMBRANAS (FILME RELATIVAMENTE FINO)	8204 - Difração de Raios X
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais	TIBIAS DE RATAS	8203 - Espectroscopia de Espalhamento Raman
Dquim	DETERMINAÇÃO DE Ca, Cu, Fe, Na, K, P, Mg E Zn EM LEITE EM PÓ POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	8206 - Outros Serviços de Espectroscopia e Difração de Raios X

Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (Latep)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dquim	AMOSTRAS DE CARVÃO POR TGA	8227 - Outros Serviços de Análises Térmicas

Dimec	DETERMINAÇÃO DE CALOR ESPECÍFICO A PRESSÃO - ITEM FC-40 - FAB. 3M - COD. VC1005	8227 - Outros Serviços de Análises Térmicas
Dquim	ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA	8226 - Condutividade Térmica para Materiais de Baixa Condutividade Térmica

Serviços Executados no ano de 2013 - Dimat

Laboratório de Biomateriais e Tribologia (Labit)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
FUNCAMP – Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP	AMOSTRAS DE METAL DURO REVESTIDAS	8371 - Ensaio de Desgaste utilizando um Tribômetro
Fundação COPPETEC	PADRÃO DE RUGOSIDADE COM 3 PARÂMETROS	8371 - Ensaio de Desgaste utilizando um Tribômetro
Ortosíntese Indústria e Comércio Ltda.	ENSAIO DE DESGASTE DE ACORDO COM A NORMA ISO 14242 EM PROTESE DE QUADRIL FABRICADAS EM AÇO INOXIDÁVEL ASTM F138	8105 - Outros Serviços - Labit
Fundação COPPETEC	PADRÃO DE RUGOSIDADE COM 3 PARÂMETROS	8371 - Ensaio de Desgaste utilizando um Tribômetro
Ortosíntese Indústria e Comércio Ltda.	ENSAIO DE DESGASTE DE ACORDO COM A NORMA ISO 14242, EM PROTESE DE QUADRIL	8371 - Ensaio de Desgaste utilizando um Tribômetro

Laboratório de Microscopia (Nulam)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Etelvino Henrique	IMAGEM POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (EMIÇÃO TERMO-IÔNICA-FILAMENTO)	8532 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (Emissão termo-iônica - Filamento)
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais	ANÁLISE DE SEÇÃO TRANSVERSAL	8245 - Micro Corte por Feixe Focalizado de Íons (FIB) para Análise de Seção Transversal
UFJF – Universidade Federal de Juiz de Fora	ANÁLISE DE 30 AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA OU OURO, FIXAS EM LAMINA DE VIDRO	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)

	OU DISPERSAS EM SUSPENSÕES AQUOSAS	
Dquim	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura
Diele	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE PARTES DE AERONAVE FRATURADA	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)
UFRJ/COPPE	MICRO CORTE POR FEIXE FOCALIZADO DE ÍONS (FIB) PARA ANÁLISE DE SEÇÃO TRANSVERSAL	8245 - Micro Corte por Feixe Focalizado de Íons (FIB) para Análise de Seção Transversal
Dquim	SERVIÇO DE MICROSCOPIA (MEV) E PERFILOMETRIA	8284 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)
Diopt	ABERTURA CIRCULAR	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura
Dimav	ANALISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE CARVÃO DE PIRÓLISE	8532 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (Emissão termo- iônica - Filamento)
Dquim	ANALISE DE ESPESSURA DO CORTE - VELOCIDADE DO CORTE - TEMPERATURA DA AMOSTRA - TEMPERATURA DA FACA	8805 - Outros Serviços de Microscopia Eletrônica de Varredura

Laboratório de Difração e Espectroscopia (Lades)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
Dimav	ANÁLISE DE INFRAVERMELHO DE BIOMASSA VEGETAL	8812 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Dquim	AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL E BIODISEL POR INFRAVERMELHO	8206 - Outros Serviços de Espectroscopia e Difração de Raios X
IEAv – Instituto de Estudos Avançados	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE NANOFIBRA DE CARBONO FUNCIONALIZADAS	8203 - Espectroscopia de Espalhamento Raman
Dimav	ANÁLISE DE MATERIAL DE PIRÓLISE DE SEMENTE DE PINHÃO MANSO	8203 - Espectroscopia de Espalhamento Raman
Dquim	SERVIÇO NO INFRAVERMELHO	8812 - Espectroscopia no

		Infravermelho por Transformada de Fourier
Dquim	AMOSTRA: ÁCIDO CLOROGÊNICO, EM PÓ, (C ₁₆ H ₁₈ O ₉), COM MÉTODO SDE ANÁLISE USANDO O KBr.	8812 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (Latep)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
CDTN/CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear	DETERMINAÇÃO DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE 4 AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (01 AÇO CARBONO, 01 PYCOCERAM 9606; 01 DE INCONEL 600 e 01 DE AÇO INOX SRM 300)	8227 - Outros Serviços de Análises Térmicas
Dquim	AMOSTRAS (ÓLEO DE ALGODÃO, ÓLEO DE ALGODÃO: EPOXIDADO-MODIFICADO1; MODIFICADO2.	8227 - Outros Serviços de Análises Térmicas
Diopt	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	8227 - Outros Serviços de Análises Térmicas

Laboratório de Fenômenos de Superfície (Lafes)

Cliente	Descrição do Serviço	Código do Serviço
IEAv – Instituto de Estudos Avançados	AMOSTRAS SN-GA15-GA16-GA17-GA18	8187 - Análise Química de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons (XPS e AES)

4. Organização e Participação em Comparações Interlaboratoriais

Laboratório de Microscopia (Nulam)

- Caracterização de Nanopartículas da rede Nanovalid por TEM e SEM: Developing Reference Methods for Nanomaterials – EU FP7 NanoValid (263147). Organizadores: EU 7th FRAMEWORK PROGRAMME. Participantes do Nulam: Sandra M. Landi
- Particle size distributions by transmission electron microscopy – Case study A: discrete, spheroidal nanoparticles. Organizadores: Technical Committee ISO/TC 229, Nanotechnologies. Participante: Sandra M. Landi.

Laboratório de Biomateriais e Tribologia (Labit)

O Labit demonstrou intenção de participar de um Round Robin envolvendo um procedimento de ensaio de riscamento, onde 5 (cinco) pontas com pequenas diferenças de geometria serão utilizadas na execução de 5 (cinco) riscos com cada uma dessas pontas em um material de referência certificado (BCR-692). Um contato inicial com o líder deste projeto, Sr. Gregory Favaro da empresa CSM Instruments, já foi realizado por e-mail questionando-se a data de início do projeto, mas até o momento nenhuma resposta foi dada e nenhuma ação foi tomada para início das atividades. Em setembro de 2014 ocorreu um encontro relativo ao VAMAS Technical Working Area 22, do qual não foi possível participar devido ao prazo muito curto dado para a previsão de verba. Foi solicitado por e-mail informações sobre a situação desta atividade, estando assim no aguardo de resposta.

Foi levantada a possibilidade da organização de um interlaboratorial para o ensaio de riscamento utilizando um tribômetro, uma vez que Universidades como a UFRJ e USP possuem equipamento semelhante ao instalado no Labit. No próximo ano será estudado um plano de atividades e sondados possíveis participantes.

Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (Latep)

Durante o ano de 2014 o Latep participou das seguintes colaborações interlaboratoriais:

- Determinação de temperatura de transição vítrea (T_g) por análise mecânica dinâmica (DMA). Promovida por: VAMAS (TWA 5) – Compósitos poliméricos. Status: Resultados enviados e aguardando encerramento.

Laboratório de Difração e Espectroscopia (Lades)

O Lades está coordenando e participando de diversas comparações interlaboratoriais para análise de propriedades de materiais:

- VAMAS/TWA 33 – “Polymer Nanocomposites - Determination of the shape, size and size distribution of nano-filler particles” (Projeto 1). Início: Jun-10. O interlaboratorial está ativo porém sem novos resultados. Trabalha-se agora para se produzir as próprias argilas sintéticas.
- Comparação Interlaboratorial para Análise de Tensões Residuais. Início: Jun-10. O relatório final foi publicado pela Dicep.
- Comparação piloto de medidas de austenita retida em baixas ligas de aço de alto carbono por difração de raios X. Início: Set-10. Não houve avanços no ano de 2014.
- VAMAS/TWA 34 - "Determinação da distribuição de quiralidade de nanatubo de carbono de parede simples" (Projeto 1). Início: Mar-10. Não houve avanços no ano de 2014.
- VAMAS/TWA 34 - "Espectroscopia Raman de nanofibras de fulerenos" (Projeto 4). Início: Out-09. Este projeto encontra-se em uma fase de conclusão. Em fevereiro de 2014 foi realizado um workshop em Tsukuba/Japão para discutir os novos resultados de medições com a dependência da energia do laser. Foi apresentada também uma nova forma de fornecer as amostras de C60 que não necessitam de preparação (dispersão) para análise. As amostras foram enviadas para os participantes no segundo semestre, e os resultados serão enviados até janeiro de 2015. Esta será a última rodada de intercomparações realizada.
- Interlaboratorial de caracterização de nanotubos de carbono de parede simples do NRC/Canada. Início: Set-11. O NRC lançou o material de referência e disponibilizou o relatório final das análises feitas pelos diferentes laboratórios.
- Euramet WP1– “Laboratory Intercomparison on Raman Depth Profiling”. Início: Ago-12. As amostras preparadas pelo PTB foram enviadas e medidas neste ano. Nenhum relatório ainda foi emitido com os resultados.
- Interlaboratorial para caracterização de biodiesel por espectroscopia Raman. Início: Dez-14. Amostras de biodiesel de soja do NIST e produzidas pelo Lamoc foram enviadas para três participantes (UFMG, UFU e UFCE) para o estabelecimento de um protocolo de medição. Na segunda fase, com o protocolo estabelecido, novas amostras serão enviadas para um número maior de laboratórios.
- Nanovalid – “Development of reference methods for hazard identification, risk assessment and LCA of engineered nanomaterials”. Início: Nov-2011.

Nanopartículas de óxido de cobre, óxido de zinco e dióxido de titânio foram caracterizadas por DRX. Relatório da análise foi enviado para o coordenador da comparação.

Laboratório de Fenômenos de Superfície (Lafes)

No que tange aos trabalhos envolvendo a difusão do conhecimento metrológico, o Lafes participou de uma comparação interlaboratorial, projeto Nanovalid, onde seus resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram comparados com os resultados de laboratórios internacionais de análise de superfícies. No total foram gerados três documentos relativos à participação do laboratório nesta comparação interlaboratorial, são eles: um relatório técnico, um trabalho submetido para o Congresso "17º International Conference of Thin Films and Surfaces" (ICFS), intitulado: "Study of the sputter-etching procedure in metallic nanoparticles by XPS", e um artigo científico submetido ao periódico "Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine", intitulado: "Silver nanoparticles induced complex reactions in the multifunction alear model".

Para o próximo ano (2015) estão previstas a participação do LAFES em duas novas comparações interlaboratoriais envolvendo inicialmente a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X:

- VAMAS TWA 2 Project –“Inter-laboratory study of the measurement of chemical composition and thickness of nanoparticle coatings.”
CCQM-K129 SURFACE ANALYSIS–“Measurement of atomic fractions in Cu(In,Ga)Se₂ film

5. Acordos de Parceria e Cooperação

- Inmetro x Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
- Inmetro x Fundação Universidade de Caxias do Sul (FUCS) / Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC)
- Inmetro x Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)
- Inmetro x Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
- Inmetro x Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)
- Inmetro x Universidade Federal Fluminense (UFF)

- Inmetro x Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia COPPE da Universidade federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ)
- Inmetro x Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ)
- Inmetro x Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI)
- Inmetro x Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)
- Inmetro x Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)
- Inmetro x Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA)
- Inmetro x Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

6. Publicações de 2013 a 2015

2013

1. Almeida, F.A., M.M. Maru, M. Shabani, F.J. Oliveira, R.F. Silva, e C.A. Achete. 2013. **“Enhancing the tribological performance under biodiesel lubrication using CVD diamond coated parts”**. *Wear*, fevereiro. doi:10.1016/j.wear.2013.01.090.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164813001129>.
2. Almeida, Flávia A., Ermelinda Salgueiredo, Filipe J. Oliveira, Rui F. Silva, Daniel L. Baptista, Suzana B. Peripolli, e Carlos A. Achete. 2013. **“Interfaces in Nano-/Microcrystalline Multigrade CVD Diamond Coatings”**. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (22): 11725–29. doi:10.1021/am403401s.
3. Alves, Ana Paula Pereira, Lídia Ágata de Sena, Bráulio Soares Archanjo, Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Sócrates de Oliveira Dantas, e Antonio Carlos Sant’Ana. 2013. **“Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of croconate violet on colloidal silver particles”**. *Vibrational Spectroscopy* 64 (janeiro): 153–57. doi:10.1016/j.vibspec.2012.08.002.
4. Aparecida de Almeida, Flávia, Marcia Marie Maru, Luciano do Nascimento Batista, Filipe José Alves de Oliveira, Rui Ramos Ferreira e Silva, e Carlos Alberto Achete. 2013. **“Wear and friction behaviour of Si₃N₄ ceramics under diesel and biodiesel lubrication”**. *Journal of Materials Research and Technology* 2 (2): 110–16. doi:10.1016/j.jmrt.2013.01.006.
5. Arantes, C., L.A.V. Mendes, R.R. Pinho, M. Ferreira, G.G.B. de Souza, A.B.

- Rocha, e M.L.M. Rocco. 2013. “**Site-selective photofragmentation of chlorinated polymeric films observed around the chlorine K-edge**”. *Chemical Physics* 415 (março): 145–49. doi:10.1016/j.chemphys.2013.01.003.
6. Araujo, J.R., C.B. Adamo, M.V. Costa e Silva, e M.-A. De Paoli. 2013. “**Antistatic-reinforced biocomposites of polyamide-6 and polyaniline-coated curauá fibers prepared on a pilot plant scale**”. *Polymer Composites* 34 (7): 1081–90. doi:10.1002/pc.22516.
 7. Araujo, J.R., C.B. Adamo, E. De Robertis, A. Yu. Kuznetsov, B.S. Archanjo, B. Fragneaud, C.A. Achete, e M.-A. De Paoli. 2013. “**Crystallinity, oxidation states and morphology of polyaniline coated curauá fibers in polyamide-6 composites**”. *Composites Science and Technology* 88 (novembro): 106–12. doi:10.1016/j.compscitech.2013.08.039.
 8. Araújo, Joyce Rodrigues. 2013a. “**Near-Infrared Spectroscopy Applied to Detect Microbial and Chemical Hazards in Foods (pp. 81-98)**”. In *Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications*. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=49421.
 9. ———. 2013b. “Chapter 8. Calibration in Chemistry: State of the Art and Applications”. In *Calibration Technology, Theories and Applications*. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=42035.
 10. Archanjo, Bráulio S., Pablo F. Siles, Camilla K. B. Q. M. Oliveira, Daniel L. Baptista, e Bernardo R. A. Neves. 2013. “**Characterization of Metal Oxide-Based Gas Nanosensors and Microsensors Fabricated via Local Anodic Oxidation Using Atomic Force Microscopy**”. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013: 1–13. doi:10.1155/2013/898565.
 11. Campos-Delgado, Jessica, Daniel L. Baptista, Miguel Fuentes-Cabrera, Bobby G. Sumpter, Vincent Meunier, Humberto Terrones, Yoong Ahm Kim, et al. 2013. “**Iron Particle Nanodrilling of Few Layer Graphene at Low Electron Beam Accelerating Voltages**”. *Particle & Particle Systems Characterization* 30 (1): 76–82. doi:10.1002/ppsc.201200041.
 12. Campos-Delgado, Jessica, Luiz G. Cançado, Carlos A. Achete, Ado Jorio, e Jean-Pierre Raskin. 2013. “**Raman scattering study of the phonon dispersion in twisted bilayer graphene**”. *Nano Research* 6 (4): 269–74. doi:10.1007/s12274-013-0304-z.
 13. Carlos Alberto Achete, e Bráulio Archanjo. 2013. “**A nanociência desvendando os segredos do biocarvão das terras pretas de índio da Amazônia**”. *A nanociência desvendando os segredos do biocarvão das terras pretas de índio da Amazônia*, setembro.

14. Carozo, V., C. M. Almeida, B. Fragneaud, P. M. Bedê, M. V. O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, N. F. Andrade, et al. 2013. **“Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices”**. *Physical Review B* 88 (8). doi:10.1103/PhysRevB.88.085401.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085401>.
15. Carozo, Victor, Benjamin Fragneaud, Luiz Gustavo Cançado, Clara M. Almeida, Pedro M. Bede[^], Braulio S. Archanjo, e Carlos Alberto Achete. 2013. **“The role of interference and polarization effects in the optical visualization of carbon nanotubes”**. *Journal of Applied Physics* 113 (8): 084314. doi:10.1063/1.4794007.
16. Cerqueira, Ivana G., Carlos Alberto A. Mota, Jeziel S. Nunes, Renato M. Cotta, Andrea Balbo, e Carlos A. Achete. 2013. **“Experiments and Simulations of Laminar Forced Convection With Water–Alumina Nanofluids in Circular Tubes”**. *Heat Transfer Engineering* 34 (5-6): 447–59. doi:10.1080/01457632.2012.722433.
17. Choi, SangKook, Jack Deslippe, Rodrigo B. Capaz, e Steven G. Louie. 2013. **“An Explicit Formula for Optical Oscillator Strength of Excitons in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes: Family Behavior”**. *Nano Letters* 13 (1): 54–58. doi:10.1021/nl303426q.
18. De Carvalho, Dhieniffer Ferreira, Bruno Guilherme da Fonseca, Ingrid Lopes Barbosa, Sandra Marcela Landi, Lídia Ágata de Sena, Bráulio Soares Archanjo, e Antonio Carlos Sant’Ana. 2013. **“Surface-enhanced Raman scattering study of the redox adsorption of p-phenylenediamine on gold or copper surfaces”**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103 (fevereiro): 108–13. doi:10.1016/j.saa.2012.10.059.
19. Fujimoto, Ikumatsu, Kunitoshi Nishimura, e J.R. Araujo. 2013. *Calibration Technology, Theories and Applications*. Capítulo 8.
20. Giro, Ronaldo, Flávia P. Rosselli, Rafael dos Santos Carvalho, Rodrigo B. Capaz, Marco Cremona, e Carlos A. Achete. 2013. **“Molecular hyperfine fields in organic magnetoresistance devices”**. *Physical Review B* 87 (12). doi:10.1103/PhysRevB.87.125204.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.125204>.
21. Gouvêa, Cristol, Fábio Teixeira Dias, Valdemar Vieira, Douglas Langie Silva, Jacob Schaf, Frederik Wolff-Fabris, e Joan Josep Roa Rovira. 2013. **“Paramagnetic Meissner Effect and Strong Time Dependence at High Fields in Melt-Textured High-T C Superconductors”**. *Journal of the Korean*

Physical Society 62 (10): 1414–17. doi:10.3938/jkps.62.1414.

22. Guimaraes Couto, Paulo Roberto, Jailton Carreteiro, e Sergio Pinheiro de Oliveir. 2013. “**Monte Carlo Simulations Applied to Uncertainty in Measurement**”. In *Theory and Applications of Monte Carlo Simulations*, organizado por Wai Kin Victor Chan. InTech. <http://www.intechopen.com/books/theory-and-applications-of-monte-carlo-simulations/monte-carlo-simulations-applied-to-uncertainty-in-measurement>.
23. Jorio, Ado, e Luiz Gustavo Cançado. 2013. “**Raman Spectroscopy of Twisted Bilayer Graphene**”. *Solid State Communications* 175-176 (dezembro): 3–12. doi:10.1016/j.ssc.2013.08.008.
24. Maru, Marcia M., Clara M. Almeida, Rui F. Silva, e Carlos A. Achete. 2013. “**Assessment of boundary lubrication in biodiesels by nanotribological tests**”. *Energy* 55 (junho): 273–77. doi:10.1016/j.energy.2013.03.036.
25. Maru, Marcia M., Rafael M. Trommer, Flávia A. Almeida, Rui F. Silva, e Carlos A. Achete. 2013. “**Assessment of the lubricant behaviour of biodiesel fuels using Stribeck curves**”. *Fuel Processing Technology* 116 (dezembro): 130–34. doi:10.1016/j.fuproc.2013.05.010.
26. Moreira, Lyane M., E. A. Carvalho, M. J. V. Bell, V. Anjos, A. C. Sant’Ana, Ana Paula P. Alves, B. Fragneaud, L. A. Sena, B. S. Archanjo, e C. A. Achete. 2013. “**Thermo-optical properties of silver and gold nanofluids**”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, março. doi:10.1007/s10973-013-3021-7. <http://link.springer.com/10.1007/s10973-013-3021-7>.
27. Neves, Rodrigo S., Daiane P. B. Silva, e Artur J. Motheo. 2013. “**Corrosion Protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers**”. *ISRN Electrochemistry* 2013: 1–9. doi:10.1155/2013/142493.
28. Paredes, Y.A., E.G. Gravina, M.D. Barbosa, R. Machado, W.G. Quirino, C. Legnani, e M. Cremona. 2013. “**Determination of dopant concentration in co-deposited organic thin films by using RBS and X-ray fluorescence combined techniques**”. *Optical Materials* 35 (12): 2440–43. doi:10.1016/j.optmat.2013.06.049.
29. Prado, Mariana C., Braulio S. Archanjo, Thiago L. Vasconcelos, Luiz O. Ladeira, e Bernardo R. A. Neves. 2013. “**Characterizing inorganic crystals grown on organic self-assembled bilayers with scanning probe and electron microscopies: Inorganic Crystals on SABS**”. *Microscopy Research and Technique* 76 (12): 1278–83. doi:10.1002/jemt.22297.

30. Querido, William, Andre L. Rossi, Andrea P. C. Campos, Alexandre M. Rossi, e Marcos Farina. 2013. **“Does crystallinity of extracted bone mineral increase over storage time?”** *Materials Research*, n^o ahead: 0–0. doi:10.1590/S1516-14392013005000096.
31. Ribeiro, A.A., R.M. Balestra, M.N. Rocha, S.B. Peripolli, M.C. Andrade, L.C. Pereira, e M.V. Oliveira. 2013. **“Dense and porous titanium substrates with a biomimetic calcium phosphate coating”**. *Applied Surface Science* 265 (janeiro): 250–56. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.189.
32. Ribeiro-Soares, J., L. G. Cançado, N. P. S. Falcão, E. H. Martins Ferreira, C. A. Achete, e A. Jorio. 2013. **“The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils”**. *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2): 283–89. doi:10.1002/jrs.4191.
33. Silva, Alexander M., C.A. Achete, e Rodrigo B. Capaz. 2013. **“First-principles study of oxygen-induced copper segregation in Cu₃Au(111)”**. *Chemical Physics* 410 (janeiro): 99–102. doi:10.1016/j.chemphys.2012.11.004.
34. W. F. C. Rocha, Raquel Nogueira, Kássio Michel Lima, Rodrigo Cassiano de Sena, Márcia Silva da Rocha, e Joyce Rodrigues de Araújo. 2013. **“Calibration Technology, Theories and Applications”**. In *Calibration Technology, Theories and Applications*. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=42035.
35. Yamamoto, Natasha A.D., Lucas F. Lima, Rodolfo E. Perdomo, Rogério Valaski, Vanessa L. Calil, Andréia G. Macedo, Marco Cremona, e Lucimara S. Roman. 2013. **“Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells”**. *Chemical Physics Letters*, abril. doi:10.1016/j.cplett.2013.04.022. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261413004892>.

2014

1. A.E. Tufo, M.C. Marchi, M. Santos Afonso, E.E. Sileo, e S.M. Landi. 2014. **“Chapter 239. Influence of the Al-for-Fe Substitution in the Adsorption of As(V) onto Goethites—morphological Surface Characterization”**. In *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014) As 2014 Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment, May 11-16, 2014, Buenos Aires, Argentina*, 699 – 701. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis. <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b16767>.

2. Alho, B.P., P.O. Ribeiro, T.S.T. Alvarenga, A.Magnus G. Carvalho, e P.J. Von Ranke. 2014. **“Magnetocaloric Effect in Gd(1-y)DyAl2”**. *International Journal of Refrigeration* 37 (janeiro): 297–302. doi:10.1016/j.ijrefrig.2013.07.012.
3. Amaral, M., M.M. Maru, S.P. Rodrigues, C.P. Gouvêa, R.M. Trommer, F.J. Oliveira, C.A. Achete, e R.F. Silva. 2014. **“Extremely Low Wear Rates in Hip Joint Bearings Coated with Nanocrystalline Diamond”**. *Tribology International*, dezembro. doi:10.1016/j.triboint.2014.12.008.
4. Andrade, V.M., R.J. Caraballo-Vivas, T. Costas-Soares, S.S. Pedro, D.L. Rocco, M.S. Reis, A.P.C. Campos, e A.A. Coelho. 2014. **“Magnetic and Structural Investigations on La0.6Sr0.4MnO3 Nanostructured Manganite: Evidence of a Ferrimagnetic Shell”**. *Journal of Solid State Chemistry* 219 (novembro): 87–92. doi:10.1016/j.jssc.2014.07.013.
5. Araujo, Joyce R., Cristina B. Adamo, Werickson F. C. Rocha, Marcos V. Costa e Silva, Vitor Carozo, Vanessa L. Calil, e Marco-A. De Paoli. 2014. **“Elastomer composite based on EPDM reinforced with polyaniline coated curauá fibers prepared by mechanical mixing”**. *Journal of Applied Polymer Science* 131 (7): n/a–n/a. doi:10.1002/app.40056.
6. Araujo, Joyce R., Braulio S. Archanjo, Katia R. de Souza, Witold Kwapinski, Newton P. S. Falcão, Etelvino H. Novotny, e Carlos A. Achete. 2014. **“Selective Extraction of Humic Acids from an Anthropogenic Amazonian Dark Earth and from a Chemically Oxidized Charcoal”**. *Biology and Fertility of Soils*, julho. doi:10.1007/s00374-014-0940-9.
7. Archanjo, Braulio S., Joyce R. Araujo, Alexander M. Silva, Rodrigo B. Capaz, Newton P. S. Falcão, Ado Jorio, e Carlos A. Achete. 2014. **“Chemical Analysis and Molecular Models for Calcium–Oxygen–Carbon Interactions in Black Carbon Found in Fertile Amazonian Anthrosoils”**. *Environmental Science & Technology* 48 (13): 7445–52. doi:10.1021/es501046b.
8. Archanjo, Braulio S., Benjamin Fragneaud, Luiz Gustavo Cançado, Donald Winston, Feng Miao, Carlos Alberto Achete, e Gilberto Medeiros-Ribeiro. 2014. **“Graphene Nanoribbon Superlattices Fabricated via He Ion Lithography”**. *Applied Physics Letters* 104 (19): 193114. doi:10.1063/1.4878407.
9. Blakesley, James C., Fernando A. Castro, William Kylberg, George F.A. Dibb, Caroline Arantes, Rogério Valaski, Marco Cremona, Jong Soo Kim, e Ji-Seon Kim. 2014. **“Towards Reliable Charge-Mobility Benchmark Measurements for Organic Semiconductors”**. *Organic Electronics* 15 (6): 1263–72.

doi:10.1016/j.orgel.2014.02.008.

10. Chã, Michelle S. V., Paula P. Bittencourt, Maria E. Sena, Marcio L. L. Paredes, Gabriela F. Moreira, e Rodrigo A. Reis. 2014. **“Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(ether Imide) with Higher Thermal Stability and Effect on CO₂, N₂, and O₂ Permeabilities”**. *Materials Research* 17 (3): 714–19. doi:10.1590/S1516-14392014005000012.
11. Coltro, Wendell Karlos Tomazelli, Rodrigo de Santis Neves, Artur de Jesus Motheo, José Alberto Fracassi da Silva, e Emanuel Carrilho. 2014. **“Microfluidic Devices with Integrated Dual-Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection to Monitor Binding Events in Real Time”**. *Sensors and Actuators B: Chemical* 192 (março): 239–46. doi:10.1016/j.snb.2013.10.114.
12. Costa, C. C., D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, M. E. Mendoza, J. C. Nascimento, J. M. Andrade, e J. M. F. Barros. 2014. **“Effects of Different Structure-Directing Agents (SDA) in MCM-41 on the Adsorption of CO₂”**. *Journal of Porous Materials*, outubro. doi:10.1007/s10934-014-9857-9.
13. Dos Santos, Amanda, Joyce R. Araujo, Sandra M. Landi, Alexei Kuznetsov, José M. Granjeiro, Lidia Ágata de Sena, e Carlos Alberto Achete. 2014. **“A Study of the Physical, Chemical and Biological Properties of TiO₂ Coatings Produced by Micro-Arc Oxidation in a Ca–P-Based Electrolyte”**. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, abril. doi:10.1007/s10856-014-5207-3.
14. Gargarella, P., A. Almeida, R. Vilar, C.R.M. Afonso, S. Peripolli, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta, e C.S. Kiminami. 2014. **“Formation of Fe-Based Glassy Matrix Composite Coatings by Laser Processing”**. *Surface and Coatings Technology* 240 (fevereiro): 336–43. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.12.049.
15. Giro, Ronaldo, Braulio S. Archanjo, Erlon H. Martins Ferreira, Rodrigo B. Capaz, Ado Jorio, e Carlos A. Achete. 2014. **“Quantifying defects in N-layer graphene via a phenomenological model of Raman spectroscopy”**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 319 (janeiro): 71–74. doi:10.1016/j.nimb.2013.10.028.
16. J.E. Alfonso, J.J. Olaya, A.P.C. Campos, e M.E. Mendonza. 2014. **“Structural analysis of NbN thin films grown through RF magnetron sputtering.”** 37: 111–15.
17. Lima, P.P., F.A.A. Paz, C.D.S. Brites, W.G. Quirino, C. Legnani, M. Costa e

- Silva, R.A.S. Ferreira, et al. 2014. **“White OLED Based on a Temperature Sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ B-Diketonate Complex”**. *Organic Electronics* 15 (3): 798–808. doi:10.1016/j.orgel.2014.01.009.
18. Luna, Aderval S., Igor C. A. Lima, Werickson F. C. Rocha, Joyce R. Araújo, Alexei Kuznetsov, Erlon H. Martins Ferreira, Ricard Boqué, e Joan Ferré. 2014. **“Classification of Soil Samples Based on Raman Spectroscopy and X-Ray Fluorescence Spectrometry Combined with Chemometric Methods and Variable Selection”**. *Anal. Methods*, setembro. doi:10.1039/C4AY01967A.
19. Maru, Marcia M., Rafael M. Trommer, Kátia F. Cavalcanti, Elizabeth S. Figueiredo, Rui F. Silva, e Carlos A. Achete. 2014. **“The Stribeck Curve as a Suitable Characterization Method of the Lubricity of Biodiesel and Diesel Blends”**. *Energy* 69 (maio): 673–81. doi:10.1016/j.energy.2014.03.063.
20. Miranda, Alisson M., Eduardo W. Castilho-Almeida, Erlon H. Martins Ferreira, Gabriela F. Moreira, Carlos A. Achete, Raigna A.S.Z. Armond, Helio F. Dos Santos, e Ado Jorio. 2014. **“Line shape analysis of the Raman spectra from pure and mixed biofuels esters compounds”**. *Fuel* 115 (janeiro): 118–25. doi:10.1016/j.fuel.2013.06.038.
21. Querido, William, Andrea P. C. Campos, Erlon H. Martins Ferreira, Rosane A. S. San Gil, Alexandre M. Rossi, e Marcos Farina. 2014. **“Strontium Ranelate Changes the Composition and Crystal Structure of the Biological Bone-like Apatite Produced in Osteoblast Cell Cultures”**. *Cell and Tissue Research* 357 (3): 793–801. doi:10.1007/s00441-014-1901-1.
22. Rossi, Andre L., Andrea P.C. Campos, Madalena M.S. Barroso, Michelle Klautau, Bráulio S. Archanjo, Radovan Borojevic, Marcos Farina, e Jacques Werckmann. 2014. **“Long-Range Crystalline Order in Spicules from the Calcareous Sponge Paraleucilla Magna (Porifera, Calcarea)”**. *Acta Biomaterialia* 10 (9): 3875–84. doi:10.1016/j.actbio.2014.01.023.
23. Valaski, R., C. Arantes, C.A. Senna, Victor Carôzo, C.A. Achete, e M. Cremona. 2014. **“Enhancement of Open-Circuit Voltage on Organic Photovoltaic Devices by Al-Doped TiO₂ Modifying Layer Produced by Sol-gel Method”**. *Thin Solid Films*, outubro. doi:10.1016/j.tsf.2014.09.052.
24. De Sena, Lídia Ágata, Marcelo Sanmartin de Almeida, Gustavo V. de Oliveira Fernandes, Rosa M. Guerra Bretaña, Igor Iuco Castro-Silva, José Mauro Granjeiro, e Carlos Alberto Achete. 2014. **“Biocompatibility of Wollastonite-Poly(N -Butyl-2-Cyanoacrylate) Composites: BIOCOMPATIBILITY OF WOLLASTONITE-POLY(N -BUTYL-2-CYANOACRYLATE) COMPOSITES”**. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied*

2015

1. Alencar, Ananias B, Ana Paula M Barboza, Bráulio S Archanjo, Helio Chacham, e Bernardo R A Neves. “**Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc.**” *2D Materials* 2, n° 1 (9 de fevereiro de 2015): 015004. doi:10.1088/2053-1583/2/1/015004.
2. Andrade, N.F., T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvea, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus, e A.G. Souza Filho. “**Linear Carbon Chains Encapsulated in Multiwall Carbon Nanotubes: Resonance Raman Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy Studies.**” *Carbon* 90 (agosto de 2015): 172–80. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.001.
3. Araujo, E. N. D., J. C. Brant, B. S. Archanjo, G. Medeiros-Ribeiro, F. Plentz, e E. S. Alves. “**Patterning Graphene with a Helium Ion Microscope: Observation of Metal-Insulator Transition Induced by Disorder.**” *Physical Review B* 91, n° 24 (12 de junho de 2015). doi:10.1103/PhysRevB.91.245414.
4. Archanjo, Bráulio Soares, Baptista L Daniel, Lídia Ágata de Sena, Luis G. Cancado, Newton P. Falcao, Ado Jorio, e Carlos Achete. “**Nanoscale Mapping of Carbon Oxidation in Pyrogenic Black Carbon from Ancient Amazonian Anthrosols.**” *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2015. doi:10.1039/C4EM00590B.
5. Cardoso Galhardo, Carlos Eduardo, e Werickson Fortunato de Carvalho Rocha. “**Exploratory Analysis of Biodiesel/diesel Blends by Kohonen Neural Networks and Infrared Spectroscopy.**” *Anal. Methods* 7, n° 8 (2015): 3512–20. doi:10.1039/C4AY02995J.
6. Castilho, M.L., L.S. Vieira, A.P.C. Campos, C.A. Achete, M.A.G. Cardoso, e L. Raniero. “**The Efficiency Analysis of Gold Nanoprobes by FT-IR Spectroscopy Applied to the Non-Cross-Linking Colorimetric Detection of Paracoccidioides Brasiliensis.**” *Sensors and Actuators B: Chemical* 215 (agosto de 2015): 258–65. doi:10.1016/j.snb.2015.03.052.
7. Chagas, L.H., G.S.G. De Carvalho, W.R. Do Carmo, R.A.S. San Gil, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, R. Diniz, L.A. De Sena, e C.A. Achete. “**MgCoAl and NiCoAl LDHs Synthesized by the Hydrothermal Urea Hydrolysis Method: Structural Characterization and Thermal Decomposition.**” *Materials Research Bulletin* 64 (abril de 2015): 207–15. doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.062.

8. de Castro, R.K., J.R. Araujo, R. Valaski, L.O.O. Costa, B.S. Archanjo, B. Fragneaud, M. Cremona, e C.A. Achete. **“New Transfer Method of CVD-Grown Graphene Using a Flexible, Transparent and Conductive Polyaniline-Rubber Thin Film for Organic Electronic Applications.”** *Chemical Engineering Journal* 273 (agosto de 2015): 509–18. doi:10.1016/j.cej.2015.03.092.
9. de Oliveira, Clara G. M., Vitor W. Faria, Gabriel F. de Andrade, Eliane D’Elia, Murilo F. Cabral, Bruno A. Cotrim, Gabriel O. Resende, e Flávia C. de Souza. **“Synthesis of Thiourea Derivatives and Its Evaluation as Corrosion Inhibitor For Carbon Steel.”** *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 190, n° 8 (3 de agosto de 2015): 1366–77. doi:10.1080/10426507.2015.1035719.
10. Evora, M.C., J.R. Araujo, E.H.M. Ferreira, B.R. Strohmeier, L.G.A. Silva, e C.A. Achete. **“Localized Surface Grafting Reactions on Carbon Nanofibers Induced by Gamma and E-Beam Irradiation.”** *Applied Surface Science*, fevereiro de 2015. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.024.
11. Franchini, C A, T L Oliveira, W G Teixeira, A Kuznetsov, e C A Achete. **“Phase separation methodology for physicochemical studies of soils.”** *Journal of Physics: Conference Series* 575 (6 de janeiro de 2015): 012037. doi:10.1088/1742-6596/575/1/012037.
12. Leite, Paulo Emílio Corrêa, Mariana Rodrigues Pereira, Carlos Antonio do Nascimento Santos, Andrea Porto Carreiro Campos, Ticiania Mota Esteves, e José Mauro Granjeiro. **“Gold Nanoparticles Do Not Induce Myotube Cytotoxicity but Increase the Susceptibility to Cell Death.”** *Toxicology in Vitro* 29, n° 5 (agosto de 2015): 819–27. doi:10.1016/j.tiv.2015.02.010.
13. López, Elvis O., André L. Rossi, Braulio S. Archanjo, Rogelio O. Ospina, Alexandre Mello, e Alexandre M. Rossi. **“Crystalline Nano-Coatings of Fluorine-Substituted Hydroxyapatite Produced by Magnetron Sputtering with High Plasma Confinement.”** *Surface and Coatings Technology* 264 (fevereiro de 2015): 163–74. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.12.055.
14. Maru, M.M., M. Amaral, S.P. Rodrigues, R. Santos, C.P. Gouvea, B.S. Archanjo, R.M. Trommer, F.J. Oliveira, R.F. Silva, e C.A. Achete. **“The High Performance of Nanocrystalline CVD Diamond Coated Hip Joints in Wear Simulator Test.”** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, maio de 2015. doi:10.1016/j.jmbbm.2015.05.005.
15. Neves, Tatiana B. V., Sandra M. Landi, Lídia A. Sena, Bráulio S. Archanjo, e Gustavo F. S. Andrade. **“Silicon Dioxide Covered Au and Ag Nanoparticles**

- for Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Spectroscopies in the near-Infrared.”** *RSC Adv.* 5, n^o 73 (2015): 59373–78. doi:10.1039/C5RA08969G.
16. Oliveira, Douglas S, Luiz H. G. Tizei, Ang Li, Thiago L. Vasconcelos, Carlos A. Senna, Bráulio Soares Archanjo, D. Ugarte, e Monica A. Cotta. **“Interaction between Lamellar Twinning and Catalyst Dynamics in Spontaneous Core-Shell InGaP Nanowires.”** *Nanoscale*, 2015. doi:10.1039/C5NR02747K.
17. Oliveira, Fernando G., Ana R. Ribeiro, Geronimo Perez, Bráulio S. Archanjo, Cristol P. Gouvea, Joyce R. Araújo, Andrea P.C. Campos, et al. **“Understanding Growth Mechanisms and Tribocorrosion Behaviour of Porous TiO₂ Anodic Films Containing Calcium, Phosphorous and Magnesium.”** *Applied Surface Science* 341 (junho de 2015): 1–12. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.163.
18. Ribeiro, A.R., F. Oliveira, L.C. Boldrini, P.E. Leite, P. Falagan-Lotsch, A.B.R. Linhares, W.F. Zambuzzi, et al. **“Micro-Arc Oxidation as a Tool to Develop Multifunctional Calcium-Rich Surfaces for Dental Implant Applications.”** *Materials Science and Engineering: C* 54 (setembro de 2015): 196–206. doi:10.1016/j.msec.2015.05.012.
19. Ribeiro-Soares, J., M.E. Oliveros, C. Garin, M.V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, et al. **“Structural Analysis of Polycrystalline Graphene Systems by Raman Spectroscopy.”** *Carbon* 95 (dezembro de 2015): 646–52. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.020.
20. Sanair Massafra de Oliveura, Murilo F. Cabral, Flávia Carvalho de Souza, Hugo Orofino Lima, Roberta Maciel M. Toledo, Alvaro Augusto O. Magalhães, e Elaine D’Elia. **“Applying Platinum Microelectrodes as a Sensor for Heterocyclic-Based Compounds Corrosion Inhibitors”**, 28 de abril de 2015, 513 a 525.
21. Silva, Daniel P., Carlos E. C. Galhardo, Leandro R. Lidizio, Carlos A. Senna, Jailton C. Damasceno, Erlon H. Martins Ferreira, Rafael M. Trommer, Marcos Fukuhara, e Rodrigo S. Neves. **“The Experience of Implementing a Quality Management System at the Materials Metrology Division (Dimat)-Inmetro: A Practical Approach.”** *Accreditation and Quality Assurance*, 25 de julho de 2015. doi:10.1007/s00769-015-1156-x.
22. Silva, Eduardo L., Cristol P. Gouvêa, Marcela C. Quevedo, Miguel A. Neto, Bráulio S. Archanjo, António J. S. Fernandes, Carlos A. Achete, Rui F. Silva, Mikhail L. Zheludkevich, e Filipe J. Oliveira. **“All-Diamond Microelectrodes**

as Solid State Probes for Localized Electrochemical Sensing.” *Analytical Chemistry* 87, n° 13 (7 de julho de 2015): 6487–92. doi:10.1021/acs.analchem.5b00756.

23. Silva, Viviane F., Luciano N. Batista, Eveline De Robertis, Claudia S. C. Castro, Valnei S. Cunha, e Marcos A. S. Costa. **“Thermal and Rheological Behavior of Ecofriendly Metal Cutting Fluids.”** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 8 de julho de 2015. doi:10.1007/s10973-015-4848-x.
24. Vasconcelos, Thiago L., Bráulio S. Archanjo, Benjamin Fagneaud, Bruno S. Oliveira, Juha Riikonen, Changfeng Li, Douglas S. Ribeiro, et al. **“Tuning Localized Surface Plasmon Resonance in Scanning Near-Field Optical Microscopy Probes.”** *ACS Nano*, 9 de junho de 2015, 150609095412008. doi:10.1021/acs.nano.5b01794.