

ESPECTROSCOPIA RAMAN COM AUMENTO DE CAMPO LOCAL: CATEGORIZAÇÃO DA TÉCNICA NO CAMPO DA INSTRUMENTAÇÃO

Márcia Dias Diniz Costa¹

Ado Jorio²

RESUMO

Este trabalho categoriza a técnica de Espectroscopia Raman com Aumento de Campo Local dentro do campo da instrumentação, como primeiro passo para o futuro desenvolvimento de análises da viabilidade para geração de produto comercial nacional na instrumentação de microscopia e espectroscopia óptica para estudo de materiais na escala nanométrica. Inicialmente apresentamos uma discussão da categorização da instrumentação em geral, com foco nas classificações apresentadas na literatura. Na sequência apresentamos o estado da técnica, incluindo uma discussão do seu estágio de evolução científica e das patentes correlacionadas. Com base nisto, a técnica é identificada como instrumentação científica de característica híbrida quanto à função, ramificada quanto à trajetória, e autônoma quanto ao ambiente de trabalho, segundo classificação proposta por Marcovich e Shinn (2017). Este estudo preliminar aponta, entretanto, para a necessidade do desenvolvimento de uma categorização aplicada à instrumentação científica no campo das nanotecnologias.

Palavras-chave: instrumentação científica, TERS, nanotecnologia, propriedade intelectual, categorização.

TIP-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY: CATEGORIZATION OF THE TECHNIQUE IN THE INSTRUMENTATION FIELD

ABSTRACT

The present work categorizes the technique of Tip-Enhanced Raman Spectroscopy within the field of instrumentation, as a first step towards the future development of feasibility analyses for the generation of domestic commercial product in the instrumentation for microscopy and optical spectroscopy to study materials at the nanoscale. We first present a discussion of the categorization of instrumentation in general, focusing on the classifications presented in the literature. It follows the state of the art, including a discussion of its stage in terms of scientific evolution and correlated patents. Based on this, the technique is identified as hybrid instrumentation with respect to function, branching in terms of trajectory, and autonomous regarding the work environment, according to the classification proposed by Marcovich and Shinn (2017). This preliminary study points, however, to the need to develop a categorization applied to scientific instrumentation in the field of nanotechnologies.

¹ Pesquisadora-Tecnologista em Metrologia e Qualidade do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO, Doutoranda em Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica (UFMG).

² Professor Titular do Departamento de Física da UFMG.

Keywords: *scientific instrumentation, TERS, nanotechnology, intellectual property, categorization.*

ÁREA TEMÁTICA: Inovações e Propriedade Intelectual

INTRODUÇÃO

A disponibilidade de instrumentação – na forma de equipamentos e seus acessórios – é fundamental para o avanço do conhecimento, principalmente nas ciências naturais. Para a área da física, em que é mais comum o usuário acessar os componentes tecnológicos e a engenharia dos equipamentos, os aperfeiçoamentos nos dispositivos e montagens acabam por confirmar a tese de Von Hippel (1976) de que esses usuários são responsáveis, em maior parte, pelas inovações geradas em tais equipamentos. Além disso, muitas das inovações ocorrem na esfera particular do grupo de pesquisa, em resposta a uma demanda específica por determinado resultado. Posteriormente, em suas trajetórias, as aplicações dessas inovações vão muito além da esfera disciplinar dentro da qual foram concebidas. Um exemplo clássico é a técnica de Ressonância Magnética Nuclear – RMN, que foi desenvolvida por físicos nas universidades de Harvard e Stanford, para medir os momentos magnéticos dos núcleos atômicos, em experimentos de física básica, e hoje está incorporada em um equipamento amplamente utilizado em diagnóstico em medicina (ROSENBERG, 1992).

Este trabalho descreve os elementos responsáveis pelo estado da arte de uma técnica do campo da física, constituída de uma plataforma de tecnologias para caracterização e manipulação de materiais em escala nanométrica, associados à produção intelectual de um laboratório da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG que desenvolve instrumentação científica. Trata-se da técnica de Espectroscopia Raman com Aumento de Campo Local (ou TERS, do inglês *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*).

O artigo inicia-se com uma discussão geral sobre o conceito de instrumentação, seguida de definição para instrumentação científica, descrição da plataforma tecnológica foco deste trabalho e apresentação do estado da técnica para TERS com base em documentos de patentes. Com base nestes dados, será feita uma classificação da tecnologia, importante para o desenvolvimento de análises da viabilidade, do impacto e dos elementos necessários para geração de produto comercial nacional na instrumentação de microscopia e espectroscopia óptica para estudo de materiais na escala nanométrica.

INSTRUMENTAÇÃO: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Segundo a Enciclopédia de Ciência, Tecnologia e Ética (MITCHAM, 2005), instrumentação é “*o uso ou aplicação de instrumentos ou tecnologias especializadas para observação, medida, controle ou produção*”. Esta última finalidade inclui no conceito até as técnicas para instrumentação musical, ou seja, a escolha e escrita de um conjunto de instrumentos específicos para executar uma partitura.

De acordo com Shinn (2001), antes da Segunda Guerra, o termo “instrumentação” se referia principalmente a instrumentos científicos, ou seja, aqueles usados em experimentação para o propósito de demonstrar e tornar visíveis as reivindicações teóricas. Após 1945, o termo se expandiu para abordar também os aparatos usados na indústria, no governo, na saúde, nas forças armadas, e além. Portanto, o termo instrumentação é usado como o mecanismo que condiciona o conteúdo do conhecimento e afeta a organização do trabalho, e até mesmo expande as interações sociais. Instrumentação influencia e muitas vezes estrutura a organização do trabalho. Instrumentos tornam algumas atividades, funções ou grupos obsoletos, e estimulam novas funções, ajudando a criar transformações organizacionais. Ao descrever o termo, o autor menciona que estas constatações valem para instrumentos industriais e científicos, e acontecem na ciência, na indústria, nas forças armadas, na engenharia e na metrologia.

Classificar a instrumentação não é tarefa trivial. Indícios de como realizar uma taxonomia da instrumentação podem ser procurados a partir de sua definição mais geral. Formas de classificar a instrumentação poderiam ser: por área do conhecimento, por função, por tamanho, por geração do instrumento, e várias outras. Se adotarmos a definição de Micham (2005), poderíamos dividir o grande rol de instrumentos, a princípio, em quatro grandes áreas: observação, medida, controle, ou produção; tal qual a definição. Entre os instrumentos de observação estariam desde telescópios, satélites, máquinas fotográficas, até câmeras inteligentes. Instrumentos de medida estão muito bem classificados em documentos tais como o Vocabulário Internacional de Metrologia, e a divisão para tais instrumentos se baseia na grandeza medida; exemplos: comprimento, energia, carga elétrica, resistência elétrica, concentração, dureza (INMETRO, 2012). Já para os instrumentos de controle, os exemplos são inúmeros da engenharia de automação, sendo alguns deles: temporizadores, multímetros, indicadores de taxa, etc. Instrumentos de medição e controle também se confundem em suas funções. Por fim, para a grande área da produção, poderíamos considerar todas as máquinas e equipamentos necessários à execução das principais atividades econômicas, desde

agropecuária (colheitadeiras, semeadoras, tratores, equipamentos para ordenha, refrigeradores), extração de minério (britadoras, moinhos, trituradores) extração de petróleo (plataformas, perfuradores, injetores), construção civil (bombas, retroescavadoras), e todo o rol da produção. Nesse sentido, tanto instrumentos industriais quanto científicos estariam contidos em cada um desses quatro grandes grupos.

Ao interpretarmos a definição de Shinn (2001), optamos aqui por dividir a instrumentação em científica e industrial. De fato, como será visto, uma possível classificação faria sentido apenas no contexto organizacional ou sócio-ambiental em que a instrumentação está inserida. Se consideramos o contexto da produção de bens econômicos tangíveis, e a produção de conhecimento intangível como os produtos da indústria e da ciência, respectivamente, esses seriam os ambientes ou locais em que esses instrumentos gerariam produção.

Instrumentação Industrial

No contexto industrial, instrumentação é “*a ciência que aplica e desenvolve técnicas para adequação de instrumentos de medição, transmissão, indicação, registro e controle de variáveis físicas em equipamentos nos processos industriais*” (CTGAS-ER, 2011). O uso de instrumentos na indústria visa a obtenção de produtos de melhor qualidade, com menor custo e menor tempo. Segundo Bega (2011), os instrumentos industriais, hoje automatizados, podem ser classificados em: instrumentos cegos (não têm indicação visível do valor da variável); instrumentos indicadores; instrumentos registradores; elementos primários; transmissores; conversores; controladores; e elementos finais de controle.

A *International Society of Automation* – ISA³ é uma organização profissional sem fins lucrativos que estabelece o padrão para aqueles que aplicam engenharia e tecnologia para melhorar o gerenciamento, a segurança e cibersegurança da automação moderna e controle de sistemas usado pela indústria e infraestrutura crítica. A ISA nasceu oficialmente como *Instrument Society of America*, em 1945 como resposta a uma necessidade de compartilhamento de informações sobre instrumentos, sua padronização e uniformidade, em caráter nacional, principalmente para os instrumentos industriais, após a segunda guerra. O escopo técnico se expandiu e o alcance internacional provocou uma mudança do nome da sociedade em 2000 para *The Instrumentation, Systems, and Automation Society*. A partir de 2008, o nome mudou para *International Society of Automation*.

³ Disponível em: <www.isa.org>. Acesso em: 13 out. 2017.

De acordo com a ISA, um instrumento industrial é “*todo dispositivo usado para direta ou indiretamente medir e/ou controlar uma variável*”. Uma primeira classificação para os instrumentos é: medição (exemplos: termômetros, manômetros, velocímetros); medição e atuação (exemplos: termostatos, pressostatos, chaves de fim de curso); e atuação (válvulas manuais e automáticas, motores de passo, inversores de frequência, motores elétricos, bombas aquecedoras) (BOJORGE, 2014).

O Escopo da Norma ISA 5-1 (RIBEIRO, 2009) trata dos sistemas de medição e controle para operar e proteger os processos de fabricação, máquinas e outros equipamentos de todos os ramos industriais. Ela divide tal instrumentação segundo sua importância no desempenho da função. São quatro as classificações:

- Instrumentação primária: equipamentos e dispositivos para medir, monitorar, controlar ou calcular e suas funções inerentes e funções de programa que incluem, mas não são limitadas a, transmissores, registradores, controladores, válvulas de controle, equipamentos de segurança e controle autoatuados e funções de programa de aplicação que requerem ou permitem ao usuário atribuir identificações;
- Instrumentação secundária: equipamentos e dispositivos de medição, monitoração e controle que incluem, mas não são limitados a, visores de nível, manômetros, termômetros e reguladores de pressão;
- Instrumentação auxiliar: equipamentos e dispositivos que medem, controlam ou calculam e que são necessários para a operação efetiva da instrumentação primária ou secundária; incluem, mas não são limitados a, equipamentos de cálculo, purgadores, sistemas de manipulação de amostra e conjuntos de filtro-regulador de ar de instrumentos;
- Instrumentação acessória: equipamentos e dispositivos que não medem ou controlam, mas são necessários para a operação efetiva do sistema de medição, monitoração ou controle; incluem, mas não são limitados a, tubos retos para medição de vazão, retificadores e condicionadores de vazão e potes de selagem. (RIBEIRO, 2009)

A Associação Brasileira da Indústria de Máquinas e Equipamentos – Abimaq – é uma associação civil representativa dos fabricantes nacionais de máquinas, equipamentos e seus componentes e acessórios, e tem dentre seus objetivos coletar, selecionar, catalogar, armazenar e difundir dados, informações e conhecimentos, visando o desenvolvimento industrial e tecnológico das empresas do setor⁴. A sua publicação comemorativa dos 70 anos (ABIMAQ, 2006), resgata a história de máquinas e equipamentos no mundo e no Brasil, e explicita câmaras e grupos de trabalho nos campos mostrados no Quadro 1. De certa forma, os temas de tais câmaras e grupos de trabalho também fornecem uma classificação para instrumentação industrial.

Ar comprimido e gases	Bombas	Empilhadeiras
Elementos de transmissão	Equipamentos de construção	Equipamentos de metrologia e

⁴ Estatuto Social Consolidado – Abimaq. Disponível em: <http://www.abimaq.org.br/Arquivos/Html/CJCT/Estatuto/ABIMAQ_ATA_AGE_04_04_2013_E_ESTATUTO_ABIMAQ.pdf>. Acesso em: 23 out. 2017.

	civil	controle de qualidade
Equipamentos para ginástica	Equipamentos de irrigação	Equipamentos de mineração
Equipamentos navais	Equipamentos pesados	Equipamentos de saneamento
Ferramentarias	Ferramentas industriais	Fornos e estufas
Hidráulica e pneumática	Máquinas agrícolas	Máquinas alimentícias
Máquinas-ferramenta	Máquinas gráficas	Máquinas para jóias
Máquinas para madeira	Máquinas para plásticos	Máquinas rodoviárias
Máquinas têxteis	Motores de combustão interna	Válvulas industriais

QUADRO 1: Divisão de câmaras e grupos de trabalho da Abimaq, 2006.

Instrumentação Científica

Simoulin (2017) define instrumento científico como o “dispositivo necessário para a realização de um objetivo científico”. Nesse sentido, novos instrumentos e sistemas experimentais se desenvolveram entre fronteiras disciplinares e institucionais e não se constituíram em campos acadêmicos distintos. Dessa forma, eles quase desapareceram do radar dos estudos disciplinares da ciência (HEIZE et al., 2013). Um exemplo é o microscópio óptico, que não é identificado como instrumentação de uma área específica, mas está presente na física, na biologia, na química, na ciência dos materiais, na medicina, para citar alguns campos.

O tema da instrumentação científica, em meta-análise, vem sendo tratado marginalmente por estudiosos da ciência e da tecnologia, com baixa ocorrência de referências no tópico, nas esferas econômica, política e social. Na esfera econômica, Rosenberg (1992) abordou a instrumentação como produto não mensurado do impacto da pesquisa das universidades na economia, sem ter havido grandes desdobramentos em estudos posteriores. Na esfera política, percebe-se uma heterogeneidade de ênfases, e uma sazonalidade na importância dada ao tema, principalmente quando se examina diferentes países; Brasil (STEMMER, 1995; FUNDO SETORIAL DE INFRAESTRUTURA, 2002) e Estados Unidos (STINE & GOOD, 1986) são alguns exemplos. Na esfera social, os textos de Marcovich & Shinn (2017), Shinn (2001) e Joerges (2001) são os mais relevantes para este presente estudo por abordarem a área da física e por tratarem a instrumentação como geradora de conhecimento por si.

Assim como a instrumentação industrial, a tipologia da instrumentação científica carece de estudos. Uma abordagem recente para classificar instrumentos científicos no campo da Física pode dar indicações para a classificação de forma mais ampla. Esta abordagem está descrita a seguir.

Com base na análise da história de 26 instrumentos da Física laureados com o Prêmio Nobel, de 1901 até hoje, Marcovich e Shinn (2017) verificaram que durante a primeira metade do século XX, os instrumentos eram utilizados para servir às demandas de experimentação e teoria. Um exemplo é o Nobel de 1946 para Percy Williams Bridgman, pela *“invenção e aparato para produzir pressões extremamente altas, e suas descobertas decorrentes no campo da física de alta pressão”*. Já desde a metade do século XX, a instrumentação tornou-se um conhecimento científico por si mesmo, uma vez que os novos instrumentos tinham a capacidade de criar novas espécies de materiais e fenômenos que requeriam posteriormente explorações experimentais e teóricas, gerando o que os autores denominam de *“instrument knowledge”*, ou conhecimento instrumental, no sentido de que o produto palpável gerado pela instrumentação exerce uma autoridade de conhecimento por si só (como exemplo, o Nobel de 1994 para Bertram N. Brockhouse, *“pelas contribuições pioneiras para o desenvolvimento das técnicas de espalhamento de nêutrons para estudos da matéria condensada”*). Conseqüentemente, a instrumentação não é apenas um passo intermediário para se chegar a um resultado teórico ou experimental, mas é ela própria um objeto de pesquisa. Esta constatação é relevante para o presente artigo, em que a plataforma tecnológica analisada configura também por si mesma, um objeto de estudo.

Ainda no mesmo trabalho, Marcovich e Shinn (2017) identificaram padrões de dimensões chave, segundo as quais foi possível criar uma espécie de tipologia da instrumentação. Os autores criaram um vocabulário e uma tipologia para descrever a estrutura e a dinâmica da chamada *“research instrumentation”*, chegando a três parâmetros: função, trajetória e ambiente de trabalho organizacional, cada um com três tipos.

Para o parâmetro função, os tipos são: detecção (identificação da presença de algo, seja uma partícula, uma força ou um fenômeno; exemplo: instrumentos da física nuclear e radiação cósmica), metrologia (questões de distância, espaço, forma, peso, temperatura, intensidade, etc; exemplo: métodos de medição de precisão magnética nuclear) e controle (presença de um objetivo e dos meios para supervisionar os processos necessários para atingir o objetivo; exemplo: técnica de confinamento de íons).

Para o parâmetro trajetória, os tipos são: estático (pouca evolução ao longo do tempo, continuidade de uso por um longo período, e a aplicação permanece praticamente a mesma; exemplo: microscópio de contraste de fase), ramificado (geram novas questões, novas soluções e novos dispositivos em domínios correlatos, geram desenvolvimento de novos

campos de pesquisa; exemplo: desenvolvimento da espectroscopia a laser) e massificado (grandes e complexos; exemplo: detector de partículas).

Já para o parâmetro ambiente de trabalho organizacional, os tipos são: autônomo (operação no nível do indivíduo ou grupo pequeno, orçamento pequeno, instalações pequenas; exemplo: microscópio de tunelamento por varredura), circunscrito (mais pessoas, orçamento e estrutura envolvidas) e burocrático (muito planejamento e recursos, estrutura grande e feita em longo prazo; exemplo: acelerador de partículas).

A partir desta classificação por parâmetros, surgem três configurações dominantes de instrumentos: delimitado (autônomo, estático, metrologia); extensivo (burocrático, massificado, detecção); e ligado (circunscrito, ramificado, controle). O Quadro 2 resume a tipologia⁵ e inclui um exemplo de instrumentação para cada tipo.

Como os próprios autores observaram, a tipologia não exclui a existência de instrumentos híbridos, que carregam características de duas ou mais configurações gerais. Como exemplo, no Microscópio de Tunelamento de Varredura (*Scanning Tunneling Microscope* – STM, na sigla em inglês), identificam-se os três tipos no parâmetro função: detecção, controle e metrologia.

<u>Parâmetros</u>			
<u>Função</u>	Metrologia	Detecção	Controle
<u>Trajectoria</u>	Estático	Massificado	Ramificado
<u>Ambiente de trabalho</u>	Autônomo	Burocrático	Circunscrito
Configurações gerais	Delimitado	Extensivo	Ligado
Exemplo	Microscópio de Contraste de Fase (Nobel 1953)	Câmara de bolhas (Nobel 1960)	Método para medir e manipular sistemas quânticos individuais (Nobel 2012)

QUADRO 2 – Tipologia da instrumentação em física e exemplos. Adaptado de Marcovich e Shinn (2017).

ESPECTROSCOPIA RAMAN COM AUMENTO DE CAMPO LOCAL

A Tecnologia

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais, baseada na interação da luz com a matéria (RAMAN, 1928). A incidência de luz monocromática em um determinado material gera espalhamento inelástico da luz e o padrão de comprimentos de onda dos fótons espalhados dá informações que fornecem uma impressão digital deste

⁵ Os termos foram traduzidos livremente pelos autores deste artigo.

material. As aplicações da espectroscopia Raman estão em todos os campos do conhecimento, incluindo a física, a química e a ciência dos materiais, até a biologia e a medicina (SCHRADER, 2008).

Entretanto, na escala nanométrica, a detecção do efeito Raman está limitada a dois principais fenômenos: o limite de difração, que restringe a resolução óptica mínima a aproximadamente metade do comprimento de onda da luz incidente, da ordem de centenas de nanômetros; e a baixa probabilidade de ocorrência do efeito Raman em relação a outros efeitos da interação luz-matéria (VERMA, 2017).

Conceitos de campo próximo relatados por Syngé (1928) e posteriormente por Wessel (1985) fundamentaram o primeiro experimento demonstrando o efeito TERS em 2000 (STÖCKLE et al., 2000). TERS (sigla para “*Tip Enhanced Raman Spectroscopy*”), ou Espectroscopia Raman com Aumento de Campo Local, é a combinação da espectroscopia Raman às técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*). Para a obtenção do efeito TERS, incide-se na amostra uma fonte de luz monocromática, geralmente um laser, tal como em medidas do efeito Raman, e ao mesmo tempo aproxima-se uma sonda metálica com ápice de dimensões nanométricas, o que causa um aumento do sinal Raman devido à ressonância plasmônica da sonda, que pode chegar a 10^7 ordens de grandeza (SHI et al., 2017) e um aumento da resolução espacial por efeitos de campo próximo. Tal resolução é determinada pela dimensão do ápice da ponta metálica, que pode ter poucos nanômetros (NOVOTNY & HECHT, 2012). A realização simultânea da espectroscopia Raman e da microscopia de varredura por sonda permite a caracterização da amostra pela obtenção de informação química e estrutural com resolução nanométrica.

A óptica de campo próximo ou *near field optics* é a grande área à qual pertence a técnica TERS. Descrevendo de forma simplificada, trata-se de captar, por meio de uma nanoantena, os efeitos de interação da luz com a matéria que ocorrem a distâncias muito próximas do objeto de análise, ou seja, no campo próximo.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática básica dos elementos utilizados para realizar a técnica TERS, em uma das configurações possíveis, neste caso, a incidência da fonte de laser na geometria invertida. Uma sonda metálica de ouro com ápice de dimensões nanométricas é aproximada da superfície de uma amostra, que está sob um estágio de posicionamento x-y. Uma fonte de laser monocromático, alinhada e focalizada na ponta induz

uma excitação dos plasmons de superfície no ápice da ponta, que por sua vez causa um aumento no sinal Raman da amostra nas proximidades do ápice. Realiza-se o escaneamento da amostra ponto a ponto tal que se obtém um mapa topográfico e com informação química (espectro Raman de cada ponto) de toda a superfície. O sinal Raman coletado é enviado a um espectrômetro por meio da mesma objetiva. Um detector tal como uma APD (ou *avalanche photodiode*, na sigla em inglês) é utilizado para otimizar a razão sinal/ruído e distinguir as contribuições de *far field* e *near field*. Elementos optomecânicos (não representados na Figura 1) são utilizados para desenhar o caminho óptico de incidência da fonte de laser e de detecção pela APD e pelo espectrômetro. No caso de combinação da microscopia com a técnica de AFM, mede-se o efeito de feedback provocado pela deformação de um material piezoelétrico que suporta a sonda metálica.

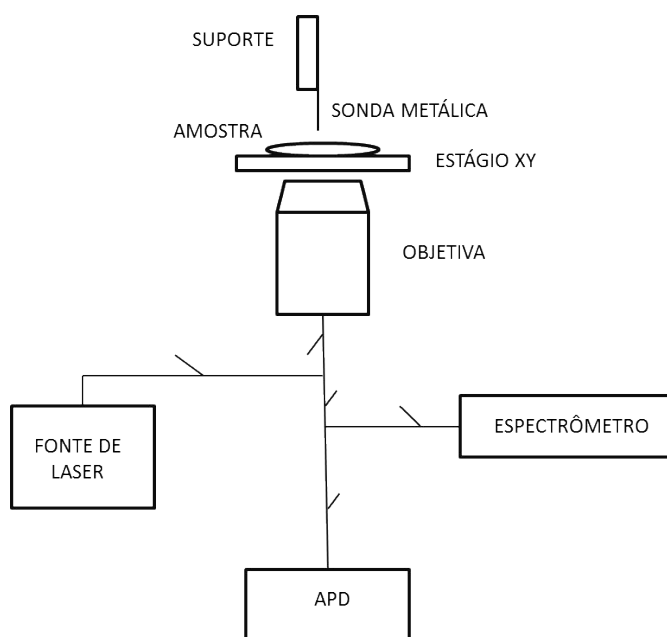


FIGURA 1 – Elementos utilizados em uma montagem instrumental para TERS (elaboração própria)

Desde o seu surgimento, em 2000, a técnica TERS tem evoluído para atingir resoluções subatômicas (LIAO et al., 2016) e uma série de conferências foi implementada para abordar especificamente esta técnica. A sexta e última edição desta série aconteceu em agosto de 2017, no *National Institute of Standards and Technology* – NIST (EUA). Destaca-se que a quarta edição, realizada no Rio de Janeiro, foi organizada pelo pesquisador do Laboratório da UFMG que atua em desenvolvimentos na tecnologia objeto de estudo deste artigo.

Estado da Técnica

Apesar de combinar duas técnicas já relativamente bem estabelecidas (espectroscopia Raman e microscopia de varredura por sonda), a instrumentação científica para TERS ainda apresenta muitos desafios, incluindo a melhoria de componentes e interfaces, a otimização do design e disposição de componentes ópticos e optoeletrônicos, a criação e o aperfeiçoamento de softwares de controle e de análise, e o desenvolvimento de sondas mais eficientes, principalmente na transição de protótipos laboratoriais para produto comercial.

Na esfera acadêmica, por outro lado, a produção de artigos vem aumentando e a técnica está sendo consolidada. Uma pesquisa na coleção principal da base *Web of Science* para no campo “tópico” e utilizando as expressões “*tip enhanced Raman spectroscopy*” ou “*tip enhanced Raman scattering*” resultou em 626 documentos, entre artigos completos, artigos de eventos, capítulos de livros, resumos, entre outros. Destes, 74 foram classificados como artigos de revisão. Do total de documentos encontrados, o *Leibniz Institut Fur Photonische Technologien* é o que mais publicou no assunto (56 documentos, ou 8,9%), seguido do *Friedrich Schiller University of Jena* (50, ou 8,0%) – ambos na Alemanha – e do *ETH Zurich* (45, ou 7,2%). Japão e China estão representados logo em seguida, pela *Osaka University*, pela *Chinese Academy of Sciences*, e pela *Xiamen University*. A UFMG é a única instituição brasileira da lista de autores, com seis documentos (ou aproximadamente 1%). Os artigos datam de 2000 ao presente ano (2017), com crescimento relativamente constante de publicações anuais.

Também na Coleção Principal da base *Web of Science*, para os tópicos buscados como expressões “*tip enhanced Raman microscopy*”, ou substituindo “*microscopy*” por “*microscope*” ou “*spectrometer*”, ou “*system*” ou “*device*” ou “*apparatus*”, há apenas 19 documentos, sendo um classificado como de revisão. Os principais autores vêm da Universidade de Osaka (sete documentos, ou 36,8%), seguida por Riken (Japão) (seis documentos; 31,6%) e pelo *National Physical Laboratory* (UK; três documentos, ou 15,8%). A distribuição temporal varia de 2003 ao presente ano.

Para traçar um panorama da produção de propriedade industrial principalmente relacionada a patentes concedidas ou pedidos de patentes, foi realizada uma busca por documentos nos bancos de dados gratuitos dos três principais escritórios mundiais de propriedade industrial: *European Patent Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e *Japan*

Patent Office (JPO). No caso do USPTO, há separação dos bancos de dados de patentes concedidas e patentes depositadas. Esta divisão foi contemplada na análise e mencionada na apresentação dos resultados das buscas quando relevante.

Como parte da metodologia, foram lidos os títulos, resumos e demais informações da ficha catalográfica do documento, disponível em cada banco de dados utilizado. A partir desta análise, foi proposta uma categorização dos documentos.

Como primeira estratégia de busca, foram utilizadas as expressões mais específicas, que dão o nome à técnica e ao equipamento. O termo “*tip enhanced Raman*” foi combinado a “*spectroscopy*”, “*scattering*”, “*spectrometer*”, “*microscopy*”, “*microscope*”, “*apparatus*”, “*device*” ou “*system*”, nos campos “*title or abstract*” ou “*abstract*”. Os resultados separados por base de dados, campo e termos de busca utilizados, número de ocorrências e assunto dos documentos estão no Quadro 3. Quanto ao assunto, os documentos encontrados foram classificados segundo o escopo. As categorias de classificação foram relacionadas a: sistema (a montagem ou o aparato); sondas e aplicações. Informações detalhadas tais quais título, número do depósito ou da patente, data da prioridade, titular(es), país de origem e breve resumo da tecnologia podem ser encontradas no Anexo 1.

Nos resultados descritos no Quadro 3 (e no Anexo 1), dos 26 documentos relacionados a TERS, 14 dizem respeito ao sistema ou melhorias de configuração da montagem (otimização ou novo aparato ou nova geometria de componentes) para realizar TERS, onze documentos relacionam-se a métodos de fabricação de sondas e as próprias sondas, e três documentos referem-se a aplicação da técnica TERS.

Tendo em vista que muitos documentos eram originários de depósitos de nacionalidade chinesa, foi também realizada uma busca no escritório chinês de patentes, *State Intellectual Property Office of the Popular Republic of China* (SIPO⁶) com as palavras chave do Quadro 3 no campo “*abstract*”. Para os mesmos termos de busca não foram encontrados documentos adicionais aos já contemplados no Quadro 3 e no Anexo 1.

Base de dados	Campo e Termos de busca	Nº de ocorrências / assuntos (detalhes no Anexo 1)
EPO – Espacenet		
	Campo <i>title or abstract</i> : “tip enhanced raman spectroscopy” OR “tip enhanced raman scattering”	20 (a) Todas relacionadas a TERS Relacionadas a pontas/sondas:

⁶ Disponível em: <<http://english.sipo.gov.cn/>>. Acesso em: 30 out. 2017.

		10 Montagem, geometria ou sistema todo: 8 Aplicações de TERS: 3
	Campo <i>title or abstract</i> : “tip enhanced raman spectrometer” OR “tip enhanced raman apparatus” OR “tip enhanced raman system” OR “tip enhanced raman device”	3 (b) Todas relacionadas a TERS Relacionadas a sondas: 1 Montagem, geometria ou sistema: 2
	Campo <i>title or abstract</i> : “tip enhanced raman microscope”	1 (c) Relacionada a montagem, geometria ou sistema
	Campo <i>title or abstract</i> : “tip enhanced raman microscopy”	- (sem ocorrências)
USPTO	(patentes concedidas e pedidos)	
	Campo <i>abstract</i> : “tip enhanced Raman spectroscopy” OR “tip enhanced raman scattering”	2 Todas relacionadas a TERS (já encontradas em (a))
	Campo <i>abstract</i> : “tip enhanced Raman spectrometer” OR “tip enhanced raman apparatus” OR “tip enhanced raman system” OR “tip enhanced raman device” OR “tip enhanced raman microscopy” OR “tip enhanced raman microscope”	-
JPO		
	Campo <i>abstract</i> : tip enhanced raman spectroscopy	1 (Não relacionada a TERS)
	Campo <i>abstract</i> : tip enhanced raman scattering	3 (d) Não relacionadas a TERS: 1 Relacionadas a sondas: 2
	Campo <i>abstract</i> : tip enhanced raman spectrometer OR tip enhanced raman apparatus OR tip enhanced raman system OR tip enhanced raman device OR tip enhanced raman microscopy	-
	Campo <i>title or abstract</i> : “tip enhanced raman microscope”	1 Já encontrada em (d)

QUADRO 3 – Resultados de busca de documentos de patentes para o termo geral TERS em três bancos de dados

A mesma busca na base de dados do *Google Patents* resulta em 226 documentos, datados desde 2001 até 2017. Considerando que a base busca os campos título, resumo, reivindicações e descrição detalhada da invenção, em pedidos de patentes desde o ano de 2001, e textos completos de patentes concedidas desde 1790, o número de ocorrências é maior que as encontradas no Quadro 3, que resulta da análise de um ou dois campos apenas (título, ou título e resumo). A base inclusive utiliza mecanismo de *machine translation* e carrega informações de 17 escritórios de patentes ao redor do mundo, inclusive EPO, JPO e USPTO. Já uma busca das palavras chave utilizadas no Quadro 3 apenas para o campo “*abstract*” (como foi realizada anteriormente) na base do *Google Patents* resulta em 24 ocorrências, das

quais 5 foram novos documentos (2 relacionados ao sistema, 2 relacionados a sondas e 1 a aplicação da técnica). Os detalhes desses documentos estão no Anexo 2. Observou-se que dois documentos mais recentes encontrados no *Google Patents* ainda não apareciam traduzidos na base do EPO, ou seja, o título e o resumo ainda não estão traduzidos para o inglês, não tendo sido possível identificá-los pela estratégia de busca que resultou no Anexo 1. Todos os cinco novos documentos eram provenientes da China.

Como segunda estratégia de busca, foram utilizados os termos da grande área (*near-field optics*) a qual TERS pertence: *Scanning Near-field Optical Microscopy* (SNOM, na sigla em inglês), *Scanning Probe Optical Microscopy* (SPOM, na sigla em inglês), *Near-field Scanning Optical Microscopy* (NSOM) nos campos “*title or abstract*” ou “*abstract*”, nas três bases (EPO, USPTO e JPO). Estes termos também foram combinados a “Raman”. Os termos para as siglas SNOM e NSOM são os mesmos; portanto somente um dos termos foi escolhido para as buscas, no caso SNOM. Foram utilizados termos de busca para abarcar tanto “*microscopy*” quanto “*microscope*”. Foram procurados os termos já descritos de forma separada (sem aspas ou parêntesis) bem como as relativas expressões. Esta nova busca foi realizada na tentativa de encontrar documentos de patentes em TERS que não continham exatamente as palavras chave utilizadas na primeira estratégia de busca. Dos 19 documentos mais relevantes encontrados, oito eram relacionados a TERS: sete eram sobre o sistema, um sobre sondas, um sobre aplicações da técnica (ao mesmo tempo em que descreve o sistema). Os oito documentos relacionados a TERS resultados desta busca estão detalhados no Anexo 3.

DISCUSSÃO

Apesar de relativamente abrangente, a busca realizada está limitada a análise de títulos e resumos de documentos de patentes em três bases de dados de escritórios internacionais de patentes, com verificação em um quarto escritório (SIPO) e com a ferramenta *Google Patents*, além da limitação do uso da expressão que corresponde ao nome atual da técnica ou dos dispositivos que a realizam.

A análise dos 39 documentos encontrados e detalhados nos Anexos 1, 2 e 3 revela predominância de patenteamento da técnica pela China (56% dos documentos), seguida por Japão (18%), e Estados Unidos (8%). Estão também representados Coréia, França, Alemanha, Singapura e Taiwan.

Quanto à distribuição temporal, os documentos datam desde 1997 até 2017. O documento de patente mais antigo encontrado, com prioridade em 1997 e de origem norte-americana, trata do primeiro conceito da tecnologia; seguiram-se dois documentos japoneses em 1998. Dos anos de 1997 a 2012, a média de depósitos foi de 0,8 depósitos por ano. A partir de 2013, intensifica-se a produção tecnológica e essa média aumenta para 5,3 depósitos por ano até 2016. Nota-se que os documentos de patentes antecedem o primeiro documento encontrado na Coleção Principal da base *Web of Science* (ano 2000), relativos à produção de cunho acadêmico. Caberia, entretanto, uma investigação mais aprofundada para afirmar esta constatação.

Nota-se, também, que para esta pequena população de documentos de patentes, o país líder em propriedade industrial (China) não é o líder em publicações indexadas pela *Web of Science*, para o assunto como foi pesquisado.

A busca por documentos de patentes nas bases de dados e a leitura dos títulos e resumos de tais pedidos revelou um caminho para buscar uma possível tipologia para o TERS. Percebe-se que é possível propor uma classificação ou categorização do escopo de tais documentos. Portanto, uma das formas de se classificar a tecnologia TERS seria por meio desta análise de documentos de patentes.

Para todos os 39 documentos encontrados e detalhados nos Anexos 1, 2 e 3, 23 (ou 59%) relacionam-se melhorias do sistema para realizar TERS (um novo sistema, uma nova configuração ou geometria de componentes, um novo aparato, etc). Esta categoria foi denominada SISTEMA. Já 14 documentos (ou 36%) dizem respeito a novos métodos de fabricação de sondas e a própria sonda como tecnologia protegida pelo pedido. Tais documentos foram aqui categorizados em SONDA. Apenas cinco documentos relacionam-se a aplicações da tecnologia. Quatro deles em um contexto diferente do que aquele no qual a tecnologia foi primeiramente concebida (sequenciamento de DNA, medidas de temperatura, análise de circuitos integrados), o que revela o caráter “ramificado” do TERS (conforme apresentado no Quadro 2).

A escolha de SONDA como uma categoria é justificada uma vez que ela é componente chave da plataforma tecnológica, um dos responsáveis pela resolução subnanométrica da técnica, e objeto de desenvolvimentos correntes pelos grupos especialistas. Dos oito pedidos de patentes

da UFMG relacionados à tecnologia TERS, seis dizem respeito a métodos de fabricação de sondas para realizar *near field*.

Cabe ressaltar que não foram efetuadas buscas utilizando os campos IPC (*International Patent Classification*) ou CPC (*Cooperative Patent Classification*) e isso é uma limitação do presente estudo. De fato, a busca por uma taxonomia para a instrumentação requer uma análise da classificação já estabelecida por tais códigos, e um exame futuro se tal classificação é útil. Este será objeto de estudos posteriores.

Ademais, a Espectroscopia Raman com Aumento de Campo Local é pertencente à grande área da nanotecnologia. Propor uma categorização para instrumentação em nanotecnologia seria também de grande utilidade para localizar a instrumentação para TERS. A expansão do campo de conhecimento com o foco na grande área da nanotecnologia será objeto de estudos posteriores, na tentativa de se criar uma nova taxonomia para instrumentos científicos.

Para estudos futuros, sugere-se que sejam analisados também os campos “descrição” e “reivindicações” dos resultados mais abrangentes da base do *Google Patents*.

Dentre as limitações do presente estudo estão: a análise de apenas dois campos de informação dos documentos (título e resumo); a não utilização dos códigos internacionais de patentes (IPCs ou CPCs) como mecanismo auxiliar de busca; a não inclusão na análise de todos os resultados obtidos pela ferramenta *Google Patents*, o que pode ter excluído documentos relacionados à técnica; a expansão da análise de documentos resultantes de buscas com termos mais gerais ou palavras-chave utilizadas separadamente; a limitação intrínseca de uma busca por documentos de patentes que não considera os pedidos em período de sigilo, somente os publicados; para citar algumas.

CONCLUSÕES

Para o estudo deste artigo, a classificação de instrumentação científica proposta por Marcovich e Shinn (2017) não é a ideal, entretanto, ela fornece uma estrutura para “localizar” a tecnologia TERS. Tal como o STM, o TERS tem característica híbrida quanto ao parâmetro função, é ramificado quanto à trajetória, e autônomo quanto ao ambiente de trabalho. Apesar de híbrido, é possível localizar suas características dentro das configurações específicas do Quadro 2 e nem tanto da configuração geral.

Observa-se que a diferença entre instrumentos científicos e industriais no parâmetro função está na característica “produção” da definição de Mitcham (2005), que não existe na classificação para instrumentos científicos de Marcovich (2017). Entretanto, instrumentos científicos, em uma concepção mais abrangente, são produtores do conhecimento, e a característica “produção” se aplica a todos eles. Instrumentos industriais produzem bens e serviços; instrumentos científicos produzem conhecimento.

Este artigo não pretende esgotar o tema da taxonomia da instrumentação para nanotecnologia, mas explorar propostas para isso. Fornecemos, entretanto, um primeiro esforço na categorização da tecnologia em pauta, o desenvolvimento em Espectroscopia Raman com Aumento de Campo Local, com um olhar para a grande área de óptica de campo próximo.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS. **A história das máquinas: Abimaq 70 anos**. São Paulo: Magma, 2006. Disponível em: <<http://www.abimaq.org.br/site.aspx/Abimaq-publicacoes>>. Acesso em: 23 out. 2017.

BEGA, E.A. (org.) **Instrumentação industrial**. 3ª edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 694 p.

BOJORGE, N. (2014) **Introdução à instrumentação industrial**. Material didático. Universidade Federal Fluminense (UFF). Departamento de Engenharia Química e de Petróleo. Disponível em: <http://www.meusiteantigo.uff.br/controldeprocessos-eq/images/stories/Aula01_Instrumen_Introd_2sem2014.pdf> Acesso em: 30 nov. 2017.

CENTRO DE TECNOLOGIA DO GÁS E ENERGIAS RENOVÁVEIS – CTGAS-ER. **Instrumentação**. Natal (RN), 2011. 199 p. Disponível em: <<http://docs10.minhateca.com.br/875408662,BR,0,0,INSTRUMENTACAO-BASICA---CTGAS.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2017.

FUNDO SETORIAL DE INFRAESTRUTURA. SECRETARIA TÉCNICA. **O apoio do PADCT III na aquisição de equipamentos para pesquisa**. Nota Técnica. Brasília: CGEE, 2002. Disponível em: <www.cgEE.org.br/atividades/redirect/1374>. Acesso em: 20 abr. 2017.

HEIZE, T.; HEIDLER, R.; HEIBERGER, R.H.; RIEBLING, J. New patterns of scientific growth: how research expanded after the invention of scanning tunneling microscopy and the discovery of buckminsterfullerenes. **Journal of the American Society for Information Science and Technology**, v. 64, n.4, p. 829-843, 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia**: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. 94 p. Traduzido de

International Vocabulary of Metrology: Basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012. 3rd ed. 2012.

JOERGES, B.; SHINN, T. (Eds.) Instrumentation Between Science, State and Industry. In: WEINGART, P (Ed.). **Sociology of the Sciences Yearbook**, v. 22. Springer Netherlands, 2001, 272 p.

LIAO, M.; JIANG, S.; HU, C.; ZHANG, R.; KUANG, Y.; ZHU, J.; ZHANG, Y.; DONG, Z. Tip-enhanced Raman spectroscopic imaging of individual carbon nanotubes with subnanometer resolution. **Nano Lett.**, v. 16, n. 7, p. 4040-4046, 2016.

MARCOVICH, A.; SHINN, T. How scientific research instruments change: a century of Nobel Prize physics instrumentation. **Social Science Information**, v. 56, n. 3, p. 348-374, 2017.

MITCHAM, C. **Encyclopedia of science, technology, and ethics**. Detroit (Mich.): Macmillan Reference USA, 2005. Disponível em: <<http://www.encyclopedia.com/science/encyclopedias-almanacs-transcripts-and-maps/instrumentation>>. Acesso em: 19 out. 2017.

NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of nano-optics**. 2nd edition. Cambridge University Press, 2012, 578 p.

RAMAN, C.V. A new radiation. **Indian J. Phys.**, v. 2, p. 387-398, 1928.

RIBEIRO, M.A. (2009) **Simbologia e identificação atuais da instrumentação moderna**. T&C Treinamento e Consultoria Ltda. Disponível em: <http://www.mylims.com.br/arquivos/artigos/CT-002_09.pdf>. Acesso em: 20 out. 2017.

ROSENBERG, N. (1992) Scientific instrumentation and university research. **Research Policy**, v. 21, p. 381-390, 1992.

SCHRADER, B. (Ed.). **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications**. John Wiley & Sons, 2008. 807 p.

SHI, X.; COCA-LÓPEZ, N.; JANIK, J.; HARTSCHUH, A. Advances in tip-enhanced near-field Raman microscopy using nanoantennas. **Chem. Rev.**, 117, p. 4945-4960, 2017.

SHINN, T. Scientific instrumentation: history and sociology of. In: SMELSER, N.J. & BALTES, P.B. (Eds.) **International Encyclopedia of the Social and Behavioral Sciences**, Pergamon, 2001, p. 13737-13741. ISBN 9780080430768, <https://doi.org/10.1016/B0-08-043076-7/03141-7>.

SIMOULIN, V. An instrument can hide many others: or how multiple instruments grow into a polymorphic instrumentation. **Social Science Information**, v. 56, n. 3, p. 416-433, 2017.

STEMMER, C.E. Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT). p. 288-332. In: SCHWARTZMAN, S. (coord.). **Ciência e tecnologia no Brasil**:

política industrial, mercado de trabalho e instituição de apoio. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1995, 384 p.

STINE, J.K.; GOOD, G.A. Government Funding of Scientific Instrumentation: a review of U.S. policy debates since World War II. **Science, Technology & Human Values**, v. 11, n. 3, p. 34-46, 1986.

STÖCKLE, R.M.; SUH, Y.D.; DECKERT, V.; ZENOBI, R. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman Spectroscopy. **Chem. Phys. Lett.**, v. 318, p. 131-36, 2000.

SYNGE, E. H. A suggested model for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. **Phil. Mag.**, v. 6, p. 356–362, 1928.

VERMA, P. Tip-enhanced Raman spectroscopy: technique and recent advances. **Chem. Rev.**, v. 117, p. 6447-6466, 2017.

VON HIPPEL, E. The dominant role of users in the scientific instrument innovation process. **Research Policy**, v. 5, p. 212-239, 1976.

WESSEL, J. Surface-enhanced optical microscopy. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 2, n. 9, p. 1538–1540, 1985.

ANEXO 1 – Relação e detalhes dos documentos encontrados nas bases de dados EPO, USPTO e JPO referentes ao Quadro 3

Letra (coluna 3, Quadro 3); número de ocorrências	Categoria	Detalhes
(a) 20	SONDA SISTEMA SISTEMA SONDA SONDA SISTEMA	E (a.1) Título: Raman scattering light measurement device, probe, and probe production method; número da publicação: WO2017159593(A1); data da prioridade: 14/03/2016; país: Japão; titulares: Kyoto University e Horiba Ltd. Conteúdo: sistema, sonda e método de fabricação de sonda; similar à tecnologia descrita no pedido de patente depositado no JPO, no. 2015-043766, com acréscimos; (a.2) Título: Nano scanning platform applicable to tip-enhanced Raman spectroscopy; número da publicação: CN106770156; data da prioridade: 24/11/2016; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: sistema compacto para realizar TERS; (a.3) Título: Method for preparing AFM-TERS tip by in situ reduction method; número da publicação: CN106568760; data da prioridade: 18/10/2016; país: China; titular: Henan University. Conteúdo: Método de preparação de sondas úteis para TERS baseado em reações de redução local; (a.4) Título: Method for manufacturing a gold probe tip using electrochemical etching technique; número da publicação: KR20170028511; data da prioridade: 03/09/2015; país: Coreia; titular: Foundation for Research and Business, Seoul National University of Science and Technology. Conteúdo: método de fabricação de sonda para TERS utilizando etching químico; (a.5) Título: Raman scattered light measuring device; número de publicação: WO2017038967(A1); data da prioridade: 02/09/2015; país: Japão; titular: Horiba Ltd. Conteúdo: sistema otimizado na geometria da ponta em relação as lentes, para obtenção de sinal TERS de maior eficiência;

	APLICAÇÃO	(a.6) <u>Título</u> : Method and system for measuring convective heat transfer coeficiente and specific heat capacity of single nanoparticle; número da publicação: CN105891255; data da prioridade: 06/04/2016; país: China; titular: Tsinghua University. Conteúdo: utilização/aplicação de TERS para medidas de efeito de temperatura;
	SISTEMA	(a.7) <u>Título</u> : Optical fiber vector optical probe type tip-enhanced Raman spectroscopy and spectrum collection method; número da publicação: CN105973868; data da prioridade: 09/05/2016; país: China; titular: Northwestern Polytechnical University. Conteúdo: método e aparato (sistema) para realizar TERS;
	SONDA	(a.8) <u>Título</u> : Non-linear nanocrystalline metal spiral cone probe; número da publicação: CN105807096; data da prioridade: 10/03/2016; país: China; titular: Nankai University. Conteúdo: sonda metálica com atividade para TERS, dentre outras técnicas de scanning probe.
	APLICAÇÃO	(a.9) <u>Título</u> : Stress analysis of 3-D structures using tip-enhanced Raman scattering technology; número da patente: 9.194.804; data da prioridade: 03/09/2013; país: Taiwan; titular: Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Ltd. Conteúdo: método para analisar stress em elementos de circuitos integrados – aplicação de TERS para análise de circuitos integrados;
	SISTEMA	(a.10) <u>Título</u> : Raman spectroscopy system and scanning probe microscopy system with noble metal particle and polarization dependence measurement in nano-scale; número da publicação: KR101497208(B1); data da prioridade: 15/05/2013; país: Coreia; titular: Ewha University – Industry Collaboration Foundation. Conteúdo: sistema completo para TERS;
	SONDA	(a.11) <u>Título</u> : Preparation method of metal probe applicable to AFM (Atomic Force Microscope); número da publicação: CN104071746(B); data da prioridade: 21/07/2014; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: método de fabricação de sonda de AFM por etching químico e outras etapas, sonda aplicável a TERS;
	APLICAÇÃO	(a.12) <u>Título</u> : Graphene nanoribbon boundary trimming method based on tip-enhanced Raman spectroscopy; número da publicação: CN103935956(B); data da prioridade: 15/04/2014; país: China; titular: Jiangsu University. Conteúdo: método para cortar a borda de nanoribbon de grafeno baseado em TERS;
	SISTEMA	(a.13) <u>Título</u> : Electrolytic tank suitable for tip enhanced Raman spectroscopy (TERS) technique as well as detection method; número de publicação: CN103852502(B); data da prioridade: 28/03/2014; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: aparato/sistema para TERS que consiste em um tanque eletrolítico, e método de detecção de TERS;
	SONDA	(a.14) <u>Título</u> : Metal modified atomic force microscopy (AFM) tip for tip enhanced Raman spectroscopy and preparation method thereof; número da publicação: CN103808968(B); data da prioridade: 18/02/2014; país: China; titular: Institute of Chemistry - Chinese Academy of Sciences. Conteúdo: método de fabricação de sonda de AFM, modificada para realizar TERS e a sonda;
	SONDA	(a.15) <u>Título</u> : Method for preparing AFM (Atomic Force Microscope) silicon tip by pulse plating of compact gold thin film in nanometer thickness; número da publicação: CN103757675; data da prioridade: 20/01/2014; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: método de preparação de sonda para AFM com atividade TERS;
	SONDA	(a.16) <u>Título</u> : Chemical plating method for preparing smooth and sharp AFM-TERS (Atomic Force Microscopy-Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) needle point; número da publicação: CN103741122; data da prioridade: 20/01/2014; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: método de modificação de sonda de AFM aplicando layer metálico; a sonda tem atividade TERS;
	SONDA	(a.17) <u>Título</u> : Preparation method of nano probe; número de publicação: CN103353451; data da prioridade: 04/07/2013; país: China; titular: Capital Normal University. Conteúdo: método de preparação de sonda com atividade TERS;
	SISTEMA	(a.18) <u>Título</u> : Tip-enhanced Raman scattering coupling device for coupling Raman spectrometer with e.g. atomic force microscope and immersion cell, has

	SONDA	cover mechanically connecting window to focusing lens, where cover and window are sealed against liquid; número da publicação: FR2973511; data da prioridade: 01/04/2011; país: França; titular: Horiba Jobin Yvon Sas. Conteúdo: aparato para realização de TERS (modo AFM) em célula de imersão;
	SISTEMA	(a.19) <u>Título</u> : Non-aperture tip enhanced Raman scattering probe and manufacturing method thereof; número da publicação: CN101923054; data da prioridade: 12/06/2009; país: China; titular: Shanghai Institute of Ceramics – Chinese Academy of Sciences. Conteúdo: sonda e método de fabricação da sonda para TERS baseado em deposição de camada de carbono em sonda metálica;
		(a.20) <u>Título</u> : High contrast tip-enhanced Raman spectroscopy; número da patente: 7.656.524; data da prioridade: 15/02/2006; país: EUA; titular: The University of Akron. Conteúdo: método e equipamento para realizar TERS baseado na obtenção de uma configuração ideal de posicionamento da ponta e de polarização do feixe de laser, para otimização da relação de contraste entre os sinais de near field e far field;
(b) 3	SONDA	(b.1) <u>Título</u> : Micro-medium cone and nanometal grating-compounded optical probe; número da publicação: CN103176283; data da prioridade: 29/03/2013; país: China; titular: Nankai University. Conteúdo: sonda com atividade para TERS;
	SISTEMA	(b.2) <u>Título</u> : Holographic tip-enhanced Raman spectrometer optical system; número da publicação: CN202886284; data da prioridade: 07/11/2012; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: modelo de utilidade que consiste em sistema óptico holográfico para TERS;
	SISTEMA	(b.3) <u>Título</u> : Optical fiber microprobe of tip-enhanced Raman spectrometer; número da publicação: CN102507002; data da prioridade: 09/11/2011; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: sistema para Raman com micro sonda de fibra óptica para realizar TERS;
(c) 1	SISTEMA	(c.1) <u>Título</u> : Microscope having a multimode local probe, tip-enhanced Raman microscope, and method for controlling the distance between the local probe and the sample; número da publicação: US2016003866 (pedido 1350637); data da prioridade: 24/01/2013; país: França; titulares: Ecole Polytechnique e Centre National de la Recherche Scientifique. Conteúdo: sistema para realizar TERS com calibração da distância entre a ponta e a amostra sendo essa distância otimizada para a menor possível sem contato da ponta com a superfície da amostra;
(d) 2	SONDA	(d.1) <u>Título</u> : Method of manufacturing probe, and probe; número de depósito: 2015-043766; data de prioridade: 05/03/2015; país: Japão; titulares: Kyoto University e Horiba LTD. Conteúdo: método para fabricar sondas que envolve feixe de íons e deposição química, e a sonda resultante;
	SONDA E SISTEMA	(d.2) <u>Título</u> : Spectrometry, scattering type near field optical microscope and manufacturing method for tip-enhanced Raman probe; número de depósito: 2012-281268; data da prioridade: 25/12/2012; país: Japão; titular: Nano Photon KK. Conteúdo: método de fabricação de sonda para TERS e microscópio que utiliza tal ponta;

ANEXO 2 – Relação e detalhes dos documentos encontrados na base *Google Patents* para as expressões chave do TERS no campo “*abstract*”, não contemplados nas bases EPO, USPTO, JPO e SIPO

Categoria	Detalhes (informações disponíveis)
APLICAÇÃO	<u>Título (traduzido)</u> : Based on a single molecule of the near-field optical technology NDT chip DNA; número do depósito: CN107058082; data da prioridade: 22/04/2017; país: China. Conteúdo: sistema que utiliza do TERS para análise de DNA;
SONDA	<u>Título (traduzido)</u> : E-exponential nonlinear nano metallic cone probe; número do depósito: CN106841688; data da prioridade: 19/01/2017; país: China. Conteúdo: sonda com atividade

	para TERS;
SISTEMA	<u>Título:</u> Electrochemical needle point enhanced Raman spectrometry instrument based on scanning probe microscope; número de publicação: CN103852461; data da prioridade: 11/06/2014; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: sistema para realizar TERS.
SONDA	<u>Título:</u> Nano-metal spiral shaft-cone probe needle; número da publicação: CN103439533; data da prioridade: 05/09/2013; país: China; titular: Nankai University. Conteúdo: sonda cônica com atividade para TERS;
SISTEMA	<u>Título:</u> Optical system of holographic needlepoint enhanced Raman spectrometer; número da publicação: CN102928397; data da prioridade: 07/11/2012; país: China; titular: Xiamen University. Conteúdo: sistema para realizar TERS

ANEXO 3 – Relação e detalhes dos documentos encontrados nas bases de dados EPO, USPTO e JPO para as palavras chave das áreas de SNOM e SPOM, relevantes para TERS.

Categoria	Detalhes
SONDA	<u>Título:</u> Micro-medium cone and nanometal grating-compounded optical probe; número da publicação: CN103176283; data da prioridade: 29/03/2013; país: China; titular: Nankai University. Conteúdo: sonda com atividade para TERS;
SISTEMA	<u>Título:</u> Near-field Raman spectroscopy; número da publicação: US2010245816 (número do depósito: US20100660000); data da prioridade: 26/03/2010; país: Alemanha; titular: Renishaw PLC. Conteúdo: sistema para realizar Raman em near-field colocando uma microesfera dielétrica na superfície ou logo acima da amostra em um microscópio Raman;
SISTEMA	<u>Título:</u> Methods of polarization engineering and their applications; patente concedida US8248599B2; data de prioridade: 21/06/2006; país: EUA; titular: University of Dayton (OH). Conteúdo: método relacionado a obtenção da polarização ideal do feixe de luz para possibilitar nanoRaman;
SISTEMA	<u>Título:</u> Apertureless near-field scanning Raman microscopy using reflection scattering geometry; patente concedida US6643012B2; data de prioridade: 23/02/2001; país: Singapura; titular: National University of Singapore. Conteúdo: método para realizar TERS com geometria de reflexão e aproximação de sonda;
APLICAÇÃO E SISTEMA	<u>Título:</u> Long-chain DNA base sequence analyser and method; número de publicação: WO2007049508 (número de depósito: JP2005308199); data de prioridade: 24/10/2005; país: Japão; titulares: Intellectual Property Bank Corp. e Seiichi Iwamatsu. Conteúdo: combinação de microscopia de campo próximo com Raman para sequenciamento de DNA;
SISTEMA	<u>Título:</u> Optical near-field microscope; número da publicação: JP2000146803 (número do depósito: JP19980327725); data da prioridade: 18/11/1998; país: Japão; titular: Hitachi Ltd. Conteúdo: sistema para detecção de fluorescência e Raman em campo próximo com uso de uma sonda (possivelmente a terceira patente mais antiga sobre TERS);
SISTEMA	<u>Título:</u> Near-field optical microscope; número da publicação: JPH11248721 (número do depósito: JP19980051783); data da prioridade: 04/03/1998; país: Japão; titular: Hitachi Ltd. Conteúdo: aparato para permitir a observação quantitativa dos efeitos de absorção, fluorescência e Raman provocados pela luz, em resolução melhor que o limite de difração, colocando uma sonda e uma amostra em uma esfera integradora, e coletando a luz transmitida pela amostra e a luz refletida e espalhada pela amostra pela esfera integradora (possivelmente a segunda patente mais antiga sobre TERS);
SISTEMA	<u>Título:</u> High resolution scanning Raman microscope; patente concedida número: 6.002.471; número de depósito: US08964295; data da prioridade: 04/11/1997; país: EUA; titular: California Institute of Technology. Conteúdo: método para obtenção de informação espectroscópica de alta resolução a partir de um microscópio de escaneamento, utilizando AFM e espectroscopia Raman (possivelmente a patente mais antiga sobre TERS).