

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E
PROPRIEDADE INTELECTUAL

Gabriella Correia de Almeida

**DESENVOLVIMENTO METROLÓGICO DE CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENOS
OBTIDOS POR ESFOLIAÇÃO DE FASE LÍQUIDA**

Belo Horizonte

2023

Gabriella Correia de Almeida

**DESENVOLVIMENTO METROLÓGICO DE CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENOS
OBTIDOS POR ESFOLIAÇÃO DE FASE LÍQUIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Profissional em Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual, da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo de Oliveira
Lopes Cançado

Coorientadora: Dra. Márcia Diniz Costa

Belo Horizonte

2023

043

Almeida, Gabriella Correia de.

Desenvolvimento metroológico de caracterização de grafenos obtidos por esfoliação de fase líquida [manuscrito] / Gabriella Correia de Almeida. – 2023. 65 f.: il. ; 29,5 cm.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado.

Coorientadora: Dra. Márcia Diniz Costa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Biológicas. Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual.

1. Inovação. 2. Grafeno. 3. Metrologia. 4. Normalização. I. Cançado, Luiz Gustavo de Oliveira Lopes. II. Costa, Márcia Diniz. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Biológicas. IV. Título.

CDU: 608.5



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado Nº 175 de Gabriella Correia de Almeida

Às 14:00 horas do dia 09 de maio de 2023, na sala de seminário 2076 do ICEX, realizou-se a sessão pública para a defesa da Dissertação de Gabriella Correia de Almeida. A presidência da sessão coube ao PROF. DR. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado, ICEX/UFMG – Orientador. Inicialmente o Presidente fez a apresentação da Comissão Examinadora assim constituída: PROFA. DRA. GLAURA GOULART SILVA, ICEX/UFMG; PROF. DR. RAONI BARROS BAGNO, ESCOLA DE ENGENHARIA - UFMG; PROF. DR. FLÁVIO ORLANDO PLENTZ FILHO, ICEX/UFMG - SUPLENTE; Dra. Márcia Diniz Costa, Inmetro - Coorientadora; E PROF. DR. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado, ICEX/UFMG – Orientador. Em seguida, a candidata fez a apresentação do trabalho que constitui sua Dissertação de Mestrado, intitulada “Desenvolvimento metroológico de caracterização de grafenos obtidos por esfoliação de fase líquida”. Seguiu-se a arguição pelos examinadores e, logo após, a Comissão reuniu-se, sem a presença da candidata e do público e decidiu considerar aprovada a Dissertação de Mestrado. O resultado final foi comunicado publicamente à candidata pelo Presidente da comissão. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata que, depois de lida, se aprovada, será assinada pela Comissão Examinadora. Belo Horizonte, 09 de maio de 2023.

Assinatura dos membros da banca examinadora:

Márcia Diniz Costa

Glaura Goulart Silva

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu sustento diário e fonte de inspiração.

Ao meu marido pelo amor incondicional e atenção dedicada quando mais precisei.

À minha mãe Selma, irmã Manu e querida família pelo apoio e incentivo que serviram de alicerce para minhas realizações.

Ao meu orientador Gusta pela convivência e pelas valiosas contribuições para minha vida acadêmica e profissional. Agradeço por toda dedicação e empenho na pesquisa, proporcionando-me muitos aprendizados e conhecimentos.

À minha coorientadora Márcia por tantos aprendizados, ajuda e colaboração. Agradeço por toda dedicação e motivação. Você foi quem me apresentou esse “universo da inovação” e é uma grande inspiração para mim.

Aos professores e integrantes do LabNS por me receberem de forma acolhedora e cederem espaço para realização de meus experimentos. Sobretudo, ao João Luiz por acompanhar minha jornada no mestrado de perto e auxiliar em tantas tarefas e desafios.

Aos professores e equipe do LCPnano por oferecer um ambiente extremamente estruturado para caracterização de materiais. Agradeço todo o suporte que recebi durante todo o período do mestrado possibilitando assim o avanço do trabalho.

À toda equipe do MGgrafeno que contribuiu com a minha formação profissional e por fornecerem amostras para a execução deste estudo interlaboratorial. Agradeço pelas experiências e lições que me enaltecera e me tornaram uma pessoa melhor. Agradeço, em especial, a Joyce pela participação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Inmetro pela participação no estudo interlaboratorial e trocas de conhecimento. Em especial, Erlon e Clara pelo suporte.

Aos amigos que conheci na Física pelos momentos agradáveis e por tantos aprendizados. Agradeço especialmente a Dani, Diego, Ana Paula, Ana Carolina, Loud e Fabiano que

compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, tornando o dia-a-dia mais leve e divertido.

Aos meus amigos da Química pela grande amizade e estímulo. Agradeço em especial a Bela, Jane, Lívia, Ju, Jéssika, Débora, Amanda e Pedro por serem presença e alegria em meio a correria diária.

Aos meus amigos da vida por serem os melhores! À Vitória e Marcela por estarem presentes em todas as etapas da vida, desde nossa formação no ensino infantil. Aos meus amigos da corrida pelo incentivo, treinos e tantas risadas.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação profissional em Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual e seu corpo docente pelo comprometimento com a qualidade e excelência no ensino. Sou extremamente grata por todas as oportunidades e experiências vividas no ambiente acadêmico.

Deixo aqui o meu sincero afeto a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento do trabalho!

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê”.*

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O grafeno é um nanomaterial de carbono que apresenta propriedades excepcionais como alta resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica, entre outras. Essas propriedades possibilitam uma variedade de aplicações para fornecer melhoria em produtos e setores do mercado. Nos últimos anos, o grafeno começou a sair do laboratório para produtos do “mundo real”, como carros, acessórios, celulares e tênis. No entanto, ainda existe uma barreira que afeta a ascensão de sua comercialização. Tal barreira é a falta de normalização, pois existe uma diversidade de materiais vendidos como grafeno, com características e propriedades diferentes. Portanto, é necessário entender as propriedades deste nanomaterial e construir normas de caracterização do mesmo. Este trabalho se insere no escopo do processo de nanometrologia voltado ao controle de qualidade de grafenos obtidos por meio da esfoliação em fase líquida. Para tal, foi realizado um estudo interlaboratorial por meio da nucleação de um Laboratório Associado ao Inmetro para Inovação em Caracterização de Grafenos – LAICGraf, no Laboratório de NanoEspectroscopia do Departamento de Física da UFMG. As atividades envolveram medições de grafenos por espectroscopia Raman e microscopia de força atômica. Os procedimentos desenvolvidos neste estudo interlaboratorial permitiram a obtenção de informações importantes acerca da qualificação do grafeno a partir de propriedades estruturais tais como número de camadas, densidade de defeitos e tamanho lateral. Os resultados indicam a possibilidade de aplicar os procedimentos em outros laboratórios para corroborar com o desenvolvimento da nanometrologia em grafeno. Paralelamente às atividades interlaboratoriais, ingressou-se na comissão de estudos da ABNT, onde foram realizadas atividades em conjunto com o grupo de trabalho de materiais bidimensionais, o que gerou a publicação da primeira norma brasileira em grafeno no início de 2023 (ABNT ISO/TS 21356-1:2023). Além disso, dois outros documentos estão em processo de adoção. Outra atividade desempenhada foi a participação em um estudo interlaboratorial internacional promovido pelo VAMAS.

Palavras-chave: grafeno; caracterização de grafeno; nanometrologia; normas; estudo interlaboratorial.

ABSTRACT

Graphene is a carbon nanomaterial that has exceptional properties such as high mechanical strength, high thermal and electrical conductivity, among others. These properties enable a variety of applications to provide improvement in products and market sectors. In recent years, graphene has started to make its way out of the lab into “real world” products such as cars, accessories, cell phones and sneakers. However, there is still a barrier that affects the ascendancy of its commercialization. Such a barrier is the lack of standardization, as there is a diversity of materials sold as graphene, with different characteristics and properties. Therefore, it is necessary to understand the properties of this nanomaterial and develop standards for its characterization. This work falls within the scope of the nanometrology process aimed at the quality control of graphene obtained through exfoliation in the liquid phase. To this end, an interlaboratory study was carried out through the nucleation of a Laboratory Associated with Inmetro for Innovation in Graphene Characterization, at the Nanospectroscopy Laboratory (LabNS) of the Department of Physics at UFMG. The activities involved graphene measurements by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. The procedures developed in this interlaboratory study allowed obtaining important information about the qualification of graphene from structural properties such as number of layers, defect density and lateral size. The results indicate the possibility of applying the procedures in other laboratories to corroborate the development of nanometrology in graphene. In parallel with interlaboratory activities, joined the ABNT study committee, where activities were carried out together with the two-dimensional materials working group, which led to the publication of the first Brazilian standard on graphene in early 2023 (ABNT ISO/TS 21356-1:2023). In addition, two other documents are in the process of being adopted. Another activity performed was participation in an international interlaboratory study promoted by VAMAS.

Keywords: graphene; graphene characterization; nanometrology; standards; interlaboratory study.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	TRAJETÓRIA DENTRO DE UM PROCESSO DE INOVAÇÃO	14
	2.1 Participação na Comissão de Estudo Especial ABNT/CEE-089	15
	2.2 Participação no Projeto VAMAS	16
3	INOVAÇÃO E PADRONIZAÇÃO	17
4	NANOMATERIAIS	19
	3.1 Grafeno	19
5	GRAFENO E NORMALIZAÇÃO	22
6	A PARCERIA UFMG-INMETRO PARA NANOMETROLOGIA	24
	5.1 Dimat	25
	5.2 LabNS	26
	5.3 Laboratório Associado	26
7	ATIVIDADES INTERLABORATORIAIS	29
	7.1 Comparação interlaboratorial 1 – 2021	30
	7.1.1 Espectroscopia Raman	30
	7.1.2 Microscopia de força atômica	36
	7.2 Comparação interlaboratorial 2 – 2022	42
	7.2.1 Espectroscopia Raman	42
	7.2.2 Microscopia de força atômica	50
	7.3 Considerações finais estudos comparativos 1 e 2	55
8	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	58
	REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

A sociedade está em constante mudança em todos os níveis - tecnológico, econômico, social, político. Uma mudança que tem marcado o início de uma nova era é a nanotecnologia (DI SIA, 2017). Segundo a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos EUA (*National Nanotechnology Initiative*, NNI), a nanotecnologia desempenha um papel similar à “próxima revolução industrial” (SHEW, 2009). A nanotecnologia tem aplicação potencial em vários setores industriais e tecnológicos, como transporte, energia, saúde, militar, construção, telecomunicações, entre outros. Em 2022, a *Data Bridge Market Research*, uma empresa de pesquisa e consultoria em tecnologias, estimou que o mercado de nanotecnologia deverá crescer de US\$ 5,2 bilhões em 2021 para aproximadamente US\$ 60,86 bilhões em 2029 (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2022).

Os benefícios da nanotecnologia dependem principalmente da possibilidade de adaptar as estruturas essenciais dos materiais em nanoescala para alcançar propriedades específicas. Materiais criados com o uso da nanotecnologia podem efetivamente ser mais fortes, mais leves, mais duráveis, mais reativos, melhores condutores elétricos, dentre muitas outras características (WANG; HOU; HUNG, 2018).

Desde o início da nanotecnologia, os nanomateriais de carbono tornaram-se um tema líder de pesquisa e avanço. Dentre esses nanomateriais, destaca-se o grafeno que, por sua descoberta, rendeu o prêmio Nobel de 2010 aos pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov (GEIM; NOVOSELOV, 2007). A descoberta do grafeno é considerada uma grande conquista no campo da nanociência e nanotecnologia (TIWARI et al., 2016). As excepcionais propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do grafeno conferem a este material uma ampla variedade de potenciais aplicações em vários setores industriais (LEE et al., 2019; SHARMA et al., 2021).

O campo está se expandindo rapidamente, com milhares de novas patentes e inúmeras empresas já entrando no domínio do grafeno (SHAPIRA; GÖK; SALEHI, 2016). No entanto, apesar do crescente interesse mundial pelo grafeno, a conversão de um novo material em impacto econômico leva períodos de tempo substanciais (DÖSCHER; REISS, 2021). Além disso, essa tecnologia, assim como toda tecnologia emergente, enfrenta múltiplos desafios. Alguns desses estão relacionados com a produção em larga escala do grafeno, especialmente tratando-se de padrões de qualidade deste material. Os padrões de qualidade permitem que a indústria tenha confiança nos materiais de grafeno produzidos comercialmente. Portanto, suas propriedades devem ser medidas com a máxima precisão, confiabilidade e reprodutibilidade (POLLARD, 2016). Consequentemente, uma vasta gama de pesquisas científicas de medição em propriedades estruturais, químicas, elétricas, térmicas e mecânicas, bem como a metrologia, serão necessárias para o ciclo de comercialização que o

grafeno, uma indústria emergente, enfrenta no momento (POLLARD, 2016. RAMBARAN; SCHIRHAGL, 2022). Tais esforços podem eventualmente resultar em avanços de inovação e na ampliação da produção e uso do material (SHAPIRA; GÖK; SALEHI, 2016).

Uma ferramenta essencial para o controle de qualidade de materiais em nanoescala, como o grafeno, é a nanometrologia. Muitos países têm buscado estratégias para nanometrologia, apoiando trabalhos de padronização (LEACH et al., 2012). Tais trabalhos envolvem métodos, laboratórios e materiais de referência. Os métodos de referência definem os mensurandos pelo procedimento de medição, permitindo a comparabilidade limitada entre métodos. Os laboratórios de referência fornecem resultados de medição comparáveis e realizam comparações interlaboratoriais para subsidiar a validação do método e para a avaliação da proficiência laboratorial. Os materiais de referência são utilizados para calibração de instrumentos e podem carecer dos requisitos de rastreabilidade necessários para se comparar resultados obtidos em diferentes laboratórios utilizando-se de métodos distintos (CO-NANOMET, 2010).

Até o final de 2022 não existiam normas brasileiras de caracterização do grafeno, o que gerou algumas dificuldades na produção deste material uma vez que, para ser passível de aplicação no setor produtivo, é necessário que se tenha uma base metrológica. Essa base metrológica requer toda uma infraestrutura que inclui instrumentação, métodos de teste, padrões e calibrações rastreáveis (BOGUE, 2007). Assim, a criação e consolidação de normas técnicas para a caracterização do grafeno pode contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias, já que a normalização pode facilitar a interoperabilidade, o acesso ao mercado e também reduzir riscos gerando qualidade e segurança.

Fazendo um paralelo com o desenvolvimento de tecnologia em microeletrônica, a introdução de testes para avaliar o efeito de materiais e mudanças de processo na confiabilidade e durabilidade dos dispositivos em estágios muito iniciais da cadeia de valor agregado apoiou o crescimento e a lucratividade da indústria de maneira muito significativa. Somente através da adoção de padrões em toda a indústria, a identificação do fundamento para a confiabilidade dos produtos microeletrônicos tornou-se possível (HAUCH et al., 2020). Portanto, uma estratégia semelhante para os nanomateriais pode contribuir para a difusão e comercialização dessa tecnologia. Isso é particularmente importante para a área de grafeno, para o qual uma indústria incipiente emerge globalmente.

Uma iniciativa da Codemge, UFMG e Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), visando a instalação de uma planta industrial de grafeno no Brasil, gerou o projeto MGgrafeno em 2016. Neste projeto, o método de produção do grafeno utilizado é a esfoliação em fase líquida do grafite natural. O processo é reproduzível, escalável e de baixo custo. Além da produção de grafeno em larga escala, o projeto já testou e demonstrou

aplicações do grafeno em produtos de parceiros industriais de diferentes mercados, como por exemplo indústria de cimentos, refratários, tintas, baterias, etc. (CODEMGE, 2022).

Com a missão de levar ao setor produtivo as tecnologias de produção e aplicação de grafeno, o projeto MGgrafeno avançou de forma vigorosa na metrologia voltada ao controle de qualidade e ao desenvolvimento do nanomaterial. O avanço se deu através da implementação de técnicas já estabelecidas e no desenvolvimento de novas técnicas, na automatização dos processos de análise de dados, no estabelecimento de protocolos e procedimentos operacionais padrão, e no desenvolvimento de sistemas de análise em tempo real a ser incorporado ao processo de produção na planta piloto. Diferentes técnicas analíticas foram empregadas com o objetivo de medir propriedades relevantes do grafeno a fim de certificar a qualidade do produto obtido e otimizar o processo de esfoliação química do grafite em escala piloto. Com isso, criou-se um arcabouço metrológico que serve como base para o controle de qualidade de grafenos, cujos parâmetros de qualidade estão associados às seguintes propriedades: pureza, densidade de defeitos, cristalinidade, tamanho lateral e número de camadas, dentre outras.

Considerando o que foi tratado nesta parte introdutória, a pesquisa aqui desenvolvida teve o objetivo de responder à seguinte pergunta: a partir dos protocolos de caracterização de grafenos desenvolvidos, como realizar uma comparação interlaboratorial para grafeno obtido por esfoliação por fase líquida utilizando microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) e espectroscopia Raman? Quais os principais desafios e limitações? Com isso, pretende-se elucidar aspectos importantes a serem considerados no desenvolvimento de normas de caracterização de grafeno, por meio de um estudo comparativo entre o Laboratório de NanoEspectroscopia da UFMG e a Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO.

Esta dissertação apresenta os resultados de um processo interlaboratorial realizado entre UFMG e INMETRO, onde pesquisadores da Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO (DIMAT) atuaram em conjunto com a autora de forma a contribuir para realização de um processo de normalização da nanometrologia voltada ao controle de qualidade de grafenos obtidos através da esfoliação em fase líquida. Trabalhos interlaboratoriais são utilizados para validar um método a partir de resultados reprodutíveis e comparáveis entre diferentes laboratórios e grupos de pesquisa (BLUM et al., 2014), fazendo parte do processo de obtenção de confiabilidade metrológica. Dentre os objetivos do processo interlaboratorial, tem-se a avaliação técnica de laboratórios, a compatibilização de resultados de diferentes laboratórios, e o estudo para determinação de parâmetros de precisão de metodologias (CHUI; BISPO; IAMASHITA, 2004).

Este trabalho se insere no esforço de proposição e consolidação de normas técnicas para o grafeno, em especial para as técnicas de AFM e espectroscopia Raman. Este processo de normalização é vital para permitir que a indústria global emergente do grafeno cresça e faça a ponte entre a academia e a indústria. Os trabalhos se dão no âmbito de um acordo de parceria que criou o Laboratório Associado ao INMETRO para Inovação em Caracterização de Grafenos – LAIICGraf. Com este trabalho, espera-se fornecer embasamento para elaboração de uma base normativa para análises de AFM e espectroscopia Raman de grafenos obtidos via esfoliação por fase líquida, a fim de contribuir para o controle de qualidade industrial deste material.

O trabalho está organizado da seguinte forma: após a seção introdutória, o capítulo 2 irá abordar a trajetória percorrida nesse processo de inovação, citando as atividades realizadas na comissão de estudos especiais da ABNT com o tema nanotecnologia, bem como a participação na comparação interlaboratorial internacional do projeto VAMAS. O capítulo 3 tratará do referencial teórico utilizado pela pesquisa, conceitos de inovação e padronização, bem como a relação entre ambos e os principais organismos responsáveis pela normalização no Brasil e no mundo. O capítulo 4 trará a definição de nanomateriais, com ênfase no grafeno. O capítulo 5 abordará a situação atual do grafeno quanto às normas existentes tanto em nível mundial quanto em nível nacional. Na sequência, o capítulo 6 trará informações sobre a parceria entre UFMG e INMETRO em prol da nanometrologia. No capítulo 7 serão apresentadas atividades interlaboratoriais desenvolvidas entre UFMG e INMETRO, os resultados obtidos na comparação interlaboratorial utilizando AFM e espectroscopia Raman, bem como as conclusões obtidas a partir das atividades interlaboratoriais. Em seguida, o capítulo 8 tratará da conclusão sobre o trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros. Referências bibliográficas encerram o documento.

2. TRAJETÓRIA DENTRO DE UM PROCESSO DE INOVAÇÃO

A minha trajetória dentro de um processo de inovação voltado ao grafeno iniciou no projeto MGgrafeno, um projeto de pesquisa e desenvolvimento envolvendo a UFMG, CDTN e Codemge. Durante o período no MGgrafeno, iniciou-se o processo de criação de um Laboratório Associado ao INMETRO para Inovação e Competitividade, LAIIC, na UFMG, com ênfase em grafeno. O objetivo do LAIIC é estabelecer uma cooperação entre laboratórios de pesquisa e laboratórios do INMETRO atuando em prol do desenvolvimento de soluções tecnológicas que possam vir a atender as demandas científicas e demandas de diversos setores produtivos da sociedade. A expertise adquirida em caracterização de grafeno contribuiu para a criação do Laboratório Associado ao INMETRO para Inovação em Caracterização de Grafenos – LAICGraf em 2021.

Após o término do Projeto MGgrafeno, eu fui contactada pela Gerdau Graphene, que é um negócio da *startup* Gerdau Next. A Gerdau Graphene nasceu com o objetivo de ser a maior desenvolvedora de grafeno das Américas, oferecendo mais tecnologia para os setores da construção civil, borracha, termoplástico, tintas e sensores em mercados globais. Neste contexto, atuei junto à Gerdau Graphene em um processo de caracterização de grafenos no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG, LCPnano. O LCPnano é um centro multiusuário de nanotecnologia que foi construído com a finalidade de fomentar a interdisciplinaridade na UFMG.

Em meados de 2022, participei da estruturação de um projeto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PDI) em parceria com a Gerdau Graphene, intitulado “Gestão de Informação e Análise de Qualidade a partir da Caracterização de Nanomateriais”. Este projeto foi concebido em 2023, por meio de uma parceria entre a Gerdau Graphene e a Unidade EMBRAPPII do Departamento de Ciência da Computação da UFMG. A EMBRAPPII (Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial) atua por meio da cooperação com instituições de pesquisa científica e tecnológica, públicas ou privadas, tendo como foco as demandas empresariais e como alvo o compartilhamento de risco na fase pré-competitiva da inovação. Ao compartilhar riscos de projetos com as empresas, tem objetivo de estimular o setor industrial a inovar mais e com maior intensidade tecnológica.

Durante todo esse período houve um trabalho na Comissão de Estudo Especial da ABNT para o tema Nanotecnologia (ABNT/CEE-089) a fim de adotar normas ISO e acelerar o processo de nanometrologia no Brasil. Além disso, houve uma participação na área de nanometrologia através de uma comparação interlaboratorial internacional promovida pelo Projeto de Versalhes sobre Materiais Avançados e Normas (VAMAS, *Versailles Project on Advanced Materials and Standards*). Ambas participações serão brevemente descritas.

2.1 Participação na Comissão de Estudo Especial ABNT/CEE-089 – Nanotecnologia

Em 2021 se deu o meu ingresso na Comissão de Estudo Especial da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) para o tema Nanotecnologia (ABNT/CEE-089). O CEE-089 tem o objetivo de contribuir com os interesses e a visão do Brasil nas discussões do Comitê Técnico ISO/TC 229 – *Nanotechnologies*, em nível internacional. O âmbito de atuação da ABNT/CEE-089 é a normalização no campo de nanotecnologia, e para isso criou grupos de trabalho espelho para as adoções de documentos ISO no tema. Dentre os grupos de trabalho criados, tem-se o GT 4 que aborda materiais bidimensionais e, entre estes, tem-se o grafeno.

A participação no GT 4 foi realizada através de encontros semanais com os membros da comissão, onde foram discutidos termos e métodos relacionados ao tema, além de demandas e documentos ISO a serem adotados. Segundo a ABNT (ABNT - DIRETIVA 3, 2017), a adoção de um documento ISO é a publicação de um documento técnico ABNT a partir de um documento técnico internacional correspondente, com a identificação de desvios técnicos em relação ao documento técnico internacional, se existentes.

O processo para adoção de um documento ISO se inicia na comissão de estudo responsável com a escolha do documento de acordo com a relevância e maturidade. Depois da escolha do documento, o mesmo é avaliado, traduzido e adaptado (quando necessário) para língua portuguesa pelos integrantes de cada grupo de trabalho. Após essa etapa, o documento é disponibilizado para toda a comissão de estudo especial que fica apta a sugerir adequações. Se necessário, o documento é ainda revisado pelo grupo de trabalho responsável com as recomendações advindas da comissão de estudo. Por fim, o documento é submetido ao processo de consulta nacional, até a aprovação final e publicação pela ABNT. Durante todo o processo de adoção, a ABNT busca constantemente o envolvimento de todas as partes interessadas pois quanto mais ampla a participação, mais benefícios a normalização trará para a sociedade como um todo (ABNT, 2022).

Em relação às atividades desempenhadas no GT4 nos anos de 2021, 2022 e 2023 teve-se a adoção da ISO/TS 21356-1 e ISO/TR 19733:2019, sendo que o primeiro documento foi publicado em 20 de janeiro de 2023, ABNT ISO/TS 21356-1:2023, e o segundo está em revisão sistemática para aprovação. Ainda em 2022, foi iniciada a tradução da ISO/TS 80004-13:2017, o que está em discussão entre os integrantes do grupo de trabalho para posterior envio à consulta na comissão de estudos. Todos os três documentos ISO são documentos relacionados ao grafeno, e um deles foi adotado como norma brasileira e os outros dois estão em processo para adoção junto à ABNT a fim de serem aprovados também como norma brasileira.

2.2 Participação no Projeto VAMAS

O principal objetivo do VAMAS é promover o comércio mundial pela inovação e adoção de materiais avançados por meio de colaborações internacionais que fornecem a base técnica para a harmonização dos métodos de medição, levando às melhores práticas e padrões. O VAMAS possui 45 áreas técnicas de trabalho (TWA, *Technical Working Areas*), sendo que o TWA 41 tem por tema “Grafeno e Materiais 2D relacionados”, como parte do Programa Europeu de Metrologia para Inovação e Pesquisa (EMPIR, *European Metrology Programme for Innovation and Research*). O objetivo do TWA 41 é validar diferentes metodologias de medição para Grafeno e Materiais 2D relacionados, determinar as incertezas associadas à medição, preparação de amostras e análise de dados através de estudos interlaboratoriais.

A participação no VAMAS foi realizada através de um projeto do TWA 41, intitulado “Distribuição de tamanho lateral e espessura de grafeno de poucas camadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica”. Foram recebidas amostras de nanoplacas de grafeno do VAMAS, padrões de calibração, bem como dois protocolos de medição e análise para MEV e AFM. Todo o trabalho foi reportado e encaminhado ao VAMAS com a finalidade de entender as fontes de incerteza nas medições, como também a variabilidade entre medições de diferentes laboratórios ao redor do mundo.

Os resultados do estudo serão usados diretamente para futuras revisões da ISO/TS 21356-1 com um procedimento de medição validado. Neste momento, o projeto está em fase de estudo e compilação de resultados de todos os laboratórios participantes, para então poder ser publicado.

3. INOVAÇÃO E PADRONIZAÇÃO

Uma definição clássica de inovação é a geração, aceitação e implementação de novas ideias, processos, produtos ou serviços (THOMPSON, 1967). De acordo com o Manual de Oslo, uma inovação é definida como um produto ou processo novo ou aprimorado (ou combinação deles) que difere significativamente dos produtos ou processos anteriores da unidade e que foi disponibilizado para usuários potenciais (produto) ou colocado em uso pela unidade (processo) (OECD/EUROSTAT, 2018).

No âmbito da economia, o termo inovação se popularizou através do economista austríaco Joseph Alois Schumpeter. Schumpeter foi um dos principais precursores da teoria do desenvolvimento capitalista, introduzindo a importância das inovações tecnológicas para a dinâmica capitalista, enfatizando a estima pela atividade empreendedora na economia capitalista (HAFIDZ, 2012). Schumpeter descreve o funcionamento da economia capitalista através de uma visão dinâmica e evolucionária, conhecida como “teoria” de concorrência Schumpeteriana. Essa concorrência é baseada em um processo ininterrupto de introdução e difusão de inovações em sentido amplo, isto é, de quaisquer mudanças no “espaço econômico”. Tais mudanças podem ser dadas pela introdução de um novo produto (ou a melhoria na qualidade de um produto já existente), pela introdução de um novo método de produção (inovação no processo), pela abertura de um novo mercado (em particular um novo mercado para exportação), por uma nova fonte de fornecimento de matérias-primas ou de bens semimanufaturados, ou por uma nova forma de organização industrial (SCHUMPETER, 1934).

A introdução de um novo produto no mercado possui alguns fatores-chave para o sucesso da inovação material. Isso envolve a imagem do produto, preço, adaptação ao mercado, contato com o mercado, fatores ambientais, padrões e regulamentações e facilidade de uso (KARANA; HEKKERT; KANDACHAR, 2008; LJUNGBERG; EDWARDS, 2003). Quanto aos padrões e regulamentações, esses garantem que a tecnologia seja desenvolvida e comercializada de maneira aberta, segura e responsável, apoiando a segurança ambiental e a comercialização. Os padrões de medição são necessários para permitir que os *benchmarks* meçam e comparem diferentes produtos de maneira reprodutível, e são baseados na ciência de medição desenvolvida anteriormente (POLLARD, 2016).

A padronização está intimamente relacionada às atividades de pesquisa e desenvolvimento das empresas, pois a participação das empresas na padronização é um tipo muito específico de colaboração aberta com clientes, fornecedores, concorrentes e outras partes interessadas. Uma empresa com estratégias de P&D orientadas para a novidade provavelmente acumulará expertise para padronização (ZHOU; SHAN; LI, 2018). A padronização é especialmente útil e pode promover a confiança entre empresas inovadoras,

clientes, investidores e formuladores de políticas porque estabelece um nível aceitável de risco para a saúde, segurança e impactos ambientais de novas tecnologias, bem como inclui medições e testes para que as empresas demonstrem a inovação de seus produtos (BLIND; MANGELSDORF, 2013).

O trabalho de Chang et. al (CHANG; HUNG; LIN, 2014) indica que a padronização é uma maneira eficaz de obter conhecimento, pois o conhecimento incorporado na padronização está altamente correlacionado com as bases tecnológicas (BLIND, 2002; CHOUNG; HAMEED; 2012; GAO, 2014). Além disso, acumular conhecimento de padronização reduz incertezas e riscos potenciais dentro da estratégia de P&D (BLIND; THUMM, 2004).

Segundo o Manual de Oslo, as mudanças nos procedimentos, métodos e normas de produção e controle de qualidade e os *softwares* associados necessários para produzir produto tecnologicamente novo ou aprimorado, ou para usar o processo tecnologicamente novo ou aprimorado, são consideradas atividades de inovação tecnológica (OECD/EUROSTAT, 2018).

A principal organização que emite normas técnicas internacionais com o objetivo de proporcionar benefícios tecnológicos, econômicos e sociais e também contribuir na harmonização de especificações técnicas de produtos e serviços é a Organização Internacional de Padronização (ISO, *International Organization for Standardization*). Por meio das normas ISO, países que não possuem competência em determinados assuntos podem adquirir conhecimento e *know-how* tecnológico, facilitando o acesso aos mercados globais e representando uma via de acesso igualitária no comércio internacional. Essa facilidade é consequência das normas ISO que definem características obrigatórias de produtos e serviços que atendam mercados de exportação (SANTOS MARTINS; LEOPOLDO, 2017).

No Brasil, a ISO tem representação através da ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. A associação integra o Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial encabeçado pelo Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO), seus Comitês Técnicos e o INMETRO (SANTOS MARTINS; LEOPOLDO, 2017).

4. NANOMATERIAIS

A ISO define nanomateriais como materiais com qualquer dimensão externa na nanoescala (10^{-9} metros) ou possuindo estrutura interna ou estrutura superficial na nanoescala que representa uma faixa de aproximadamente 1 nm a 100 nm (ISO/TR 18401:2017). A Figura 1 ilustra e compara alguns exemplos de objetos de diferentes tamanhos, e suas relações com a dimensão em nanoescala.

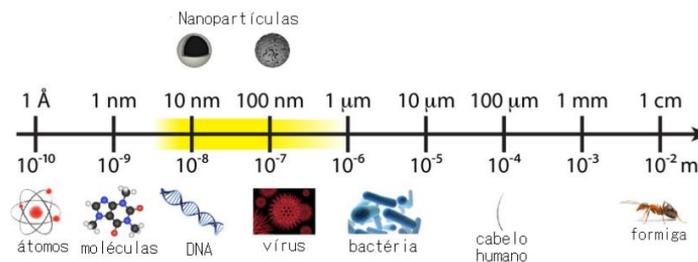


Figura 1: Comparação de diferentes tamanhos de materiais e suas relações com a dimensão em nanoescala (BLOEMEN, 2015).

A nanometrologia sustenta as tecnologias relacionadas aos nanomateriais porque permite a caracterização dos materiais em termos de dimensões e também em termos de propriedades físico-químicas. Existem muitas iniciativas que buscam garantir que o desenvolvimento industrial e as inovações baseadas em nanomateriais sejam conduzidas de forma segura, responsável e sustentável (LEDESMA; DE ALMEIDA, 2013).

Ainda segundo a ISO, materiais bidimensionais (2D) são compostos de uma ou várias camadas com os átomos em cada camada fortemente ligados aos átomos vizinhos na mesma camada. Esses materiais possuem uma dimensão, sua espessura, na nanoescala ou menor, e as outras duas dimensões geralmente em escalas maiores (ISO/TS 80004-13:2017). Portanto, materiais bidimensionais podem ser considerados nanomateriais. O grafeno é o material 2D mais conhecido, e o primeiro a ser isolado em laboratório (KAULING et al., 2018).

4.1 Grafeno

O grafeno é uma única folha plana de grafite e tem a estrutura bidimensional (2D) com uma monocamada de átomos de carbono organizados em um plano cristalino arranjado em forma de favo de mel (arranjo hexagonal) (SUR, 2012), conforme ilustrado na Figura 2.

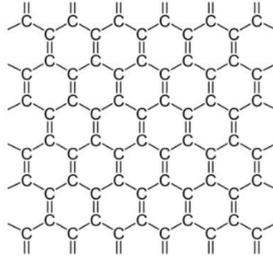


Figura 2: Estrutura do grafeno (GRAPHENE-INFO, 2009)

Grupos de pesquisa em todo o mundo estão dedicando atenção significativa ao grafeno (BAE; LEE; PARK, 2018; RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014). Toda essa atenção se deve à multifuncionalidade deste material, que possui propriedades mecânicas, eletrônicas, térmicas e ópticas únicas, como alta condutividade térmica, alta mobilidade de elétrons em temperatura ambiente, alta área superficial, alto módulo de elasticidade e boa condutividade elétrica. Devido às várias propriedades superlativas do grafeno, existem muitas áreas de aplicação onde esses nanomateriais podem ser promissores (RUDRAPATI, 2016). Muitas dessas aplicações já estão em mercado, o site *Graphene Uses* mostra vários produtos contendo grafeno disponíveis para compra e as respectivas empresas produtoras (GRAPHENE USES, 2023).

Algumas das potenciais aplicações do grafeno podem se dar em supercapacitores, armazenamento de energia, células solares (PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017), setor de transporte, aeroespacial, robótica (BILISIK; AKTER, 2022), entre outras. Materiais popularmente chamados de grafeno englobam sistemas com diferentes características, tais como tamanho de floco, espessura ou número de camadas e funcionalização. Essas diferenças podem ocorrer dependendo do método de produção e dos parâmetros de processamento utilizados (TURNER et al., 2022). São essas variedades de características que permitem que o grafeno seja utilizado em muitas aplicações, abrangendo uma gama de tecnologias, custos, e formas de fabricação (ZHU et al., 2021).

Existem vários métodos de produção de grafeno, e cada rota possui diferentes graus de sucesso na sua obtenção (KAULING et al., 2018). Em relação à produção em massa, os métodos devem atender à necessidade industrial, considerando os seguintes fatores: (i) propriedades e forma/morfologia do grafeno; (ii) a qualidade e aplicações do grafeno; (iii) a escalabilidade do laboratório para a indústria; e (iv) a estabilidade e reprodutibilidade na fabricação. Nesse âmbito, destacam-se os métodos de esfoliação de grafite, esfoliação/redução de óxido de grafite e deposição química em fase vapor (CVD) (ZHU et al., 2018).

A esfoliação de grafite em fase líquida (LPE, do inglês *liquid-phase exfoliation*) apresenta uma grande vantagem quando comparada a outros métodos por ser simples,

escalável e barata. O método envolve a produção de nanofolhas de poucas camadas pela aplicação de alto cisalhamento ou ultrassom a uma solução de grafite em certos líquidos estabilizadores (isto é, solventes apropriados e surfactantes ou soluções poliméricas). Em cada caso, as interações na interface líquido-nanofolha reduzem a energia líquida de esfoliação e estabilizam as nanofolhas contra a agregação. As dispersões de grafeno resultantes desse processo são estáveis e podem apresentar altas concentrações (BACKES et al., 2017). Parâmetros do processo como temperatura, tempo de processamento e energia podem definir a qualidade dos materiais obtidos por LPE. Além disso, a separação de massa por meio de centrifugação geralmente é empregada para melhorar a homogeneidade do material (CHACHAM et al., 2020).

À medida que aumenta a aceitação industrial do grafeno, medições confiáveis, precisas e reprodutíveis são importantes para manter a qualidade na fabricação. Para caracterização de grafeno obtido por LPE, a espectroscopia e a microscopia são essenciais e fornecem informações valiosas. Um conjunto básico de métodos de caracterização inclui técnicas como espectroscopias UV/Visível e Raman, que dispõem de informações sobre a integridade estrutural e muitas vezes informações de tamanho/espessura, bem como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM) para confirmar forma, morfologia, tamanho e espessura do material (BACKES et al., 2017). Além dessas técnicas de caracterização, existem muitas outras que podem ser empregadas para fornecerem informações adicionais, como difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia na região do infravermelho (IBRAHIM et al., 2021), termogravimetria (SHTEIN et al., 2015), entre outras.

5. GRAFENO E NORMALIZAÇÃO

A transição de uma nova ideia, tecnologia, material ou dispositivo do laboratório de pesquisa para a produção industrial é um processo demorado e desafiador (ZHU et al., 2021). Um produto baseado em novos materiais necessita que a tecnologia subjacente amadureça antes de ser capaz de entrar no mercado e ser comercializado. Normalmente, algumas décadas se passam antes que um produto baseado em um novo material e/ou uma nova tecnologia chegue ao mercado (PARK, 2016). Para o grafeno, uma das principais barreiras é a incapacidade de medir com precisão ou descrever as propriedades deste material. Sem essa habilidade, o potencial do grafeno nunca pode ser notado. Protocolos de medição confiáveis e reprodutíveis são necessários para enfrentar esse desafio. Shapira et al. (SHAPIRA; GÖK; SALEHI, 2016) destacam três questões principais que provavelmente influenciarão a absorção industrial do grafeno: (1) competitividade de custo, escalabilidade e confiabilidade na fabricação do grafeno; (2) sua adequação para aplicação em métodos de produção industrial e (3) considerações sociopolíticas, legislação e políticas de desenvolvimento industrial.

Zurutuza et al. indicam que um esforço para padronizar a definição de diferentes tipos de grafeno e materiais relacionados irá acelerar o processo de adoção e comercialização de grafeno, assegurando potenciais clientes sobre a natureza e qualidade desses materiais (ZURUTUZA; MARINELLI, 2014). Arthur et al. (ARTHUR et al., 2012) relatam que não há dúvida de que os ganhos significativos na qualidade dos nanotubos de carbono alcançados resultaram dos avanços na nanometrologia.

A normalização do grafeno ainda é uma área em desenvolvimento, mas existem algumas iniciativas para acelerar esse processo, como o *Graphene Council*. O *Graphene Council* foi fundado em 2013 com a missão de servir a comunidade global de profissionais de grafeno, sendo uma fonte de inteligência de pesquisa, produção e aplicação comercial de grafeno. Esse conselho fornece informações atualizadas sobre materiais, fornecedores, aplicações, patentes, padrões e pesquisas de grafeno em todo o mundo e é um membro do grupo de desenvolvimento de padrões de nanotecnologia da ISO (THE GRAPHENE COUNCIL, 2021).

Atualmente existem algumas publicações da ISO para o grafeno (CLIFFORD et al., 2021). Embora essas publicações ainda não tenham se tornado normas internacionais, essas são classificadas como especificações técnicas (*Technical Specifications, TS*) ou relatórios técnicos (*Technical Report, TR*). Uma especificação técnica aborda trabalhos ainda em desenvolvimento técnico, ou onde se acredita que haverá uma possibilidade futura, mas não imediata, de se tornar uma norma internacional. Um relatório técnico pode incluir dados obtidos de uma pesquisa, por exemplo, ou de um relatório informativo, ou informações do

“estado da arte” percebido (ISO, 2022). Foi publicada em 2017 a ISO/TS 80004-13:2017, que é uma especificação técnica contendo a lista completa de padrões para a terminologia básica relacionada ao grafeno. Em 2019 foi publicada a ISO/TR 19733:2019 que é uma matriz de propriedades e técnicas de medição para grafeno. Dentre as diferentes técnicas que compõem essa matriz, tem-se AFM e espectroscopia Raman. Já em 2021, a ISO publicou a ISO/TS 21356-1:2021, que lista um conjunto de métodos para caracterizar o grafeno a partir do material particulado e dispersão. Este último documento fornece fluxogramas que podem ser seguidos por analistas para caracterizar o grafeno e, dentre os procedimentos sugeridos no fluxograma, a espectroscopia Raman é a primeira técnica a ser utilizada para verificar a presença do grafeno no material analisado. Junto à espectroscopia Raman, tem-se outras técnicas, incluindo o AFM, que fornecem vários mensurandos na caracterização do grafeno.

A espectroscopia Raman, na qual ocorre o espalhamento inelástico da luz em diferentes comprimentos de onda devido a vibrações moleculares, é uma técnica altamente relevante para a caracterização de materiais avançados pois fornece informações sobre as propriedades elétricas e vibracionais dos materiais com alta resolução de energia. Além disso, é uma técnica de caracterização não invasiva e sem contato que pode ser operada em condições ambientes (JORIO; SAITO, 2021). A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica avançada de varredura de alta resolução usada para gerar imagens da topografia de superfícies. É uma técnica que possui alta resolução e capacidade de fornecer uma grande quantidade de informações com a morfologia da amostra em nanoescala, ou seja, permite analisar amostras em grande detalhe, o que a torna muito relevante para a caracterização de nanomateriais (LIU et al., 2019).

O Brasil está atuando ativamente para a adaptação e criação de padrões nacionais para o grafeno. Uma das ações é a incorporação e adaptação dos documentos da ISO no rol de normativas nacionais (vide item 2.1). Esta dissertação descreve outra iniciativa nesse sentido.

6. A PARCERIA UFMG-INMETRO PARA NANOMETROLOGIA

A inovação é resultado de um processo de caráter interativo, que envolve a relação entre diversos atores tais como empresas, agências governamentais, universidades, institutos de pesquisas e instituições financeiras. A conexão de diferentes atores gera um efeito sinérgico fundamental ao progresso técnico e inovativo (MEDEIROS, 2020). Em relação a medidas de incentivo à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo, a Lei da Inovação nº 10.973, de 2 de dezembro de 2004, adotou algumas medidas como apoio à constituição de alianças estratégicas e o desenvolvimento de projetos de cooperação envolvendo empresas, ICTs (instituições científicas, tecnológicas e de inovação) e entidades privadas sem fins lucrativos voltados para atividades de pesquisa e desenvolvimento que objetivem a geração de produtos, processos e serviços inovadores e a transferência e a difusão de tecnologia (BRASIL, 2004). Posteriormente, o decreto nº 9.283, de 7 de fevereiro de 2018, que regulamenta o Marco Legal de Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I), adotou algumas medidas como a articulação de ICTs como ambientes promotores da inovação (BRASIL, 2018).

Geralmente, as ICTs e suas estruturas laboratoriais são as responsáveis por atender às demandas empresariais por soluções técnicas aplicadas ao desenvolvimento de novas tecnologias. Ou seja, as ICTs desempenham um papel fundamental em relação aos processos de inovação. Essa terminologia é definida, segundo a Lei nº13.243/2016, como órgão ou entidade da administração pública direta ou indireta ou pessoa jurídica de direito privado sem fins lucrativos legalmente constituída sob as leis brasileiras, com sede e foro no país, que inclua em missão institucional ou em seu objetivo social ou estatutário a pesquisa básica ou aplicada de caráter científico ou tecnológico, ou o desenvolvimento de novos produtos, serviços ou processos.

Dois exemplos de ICTs são a UFMG e o INMETRO. Tais instituições cumprem o papel de associar a *expertise* do corpo técnico e do pesquisador na solução de problemas técnicos trazidos por outras instituições do sistema de inovação (RAUEN; TURCHI, 2017). É necessário que as ICTs desenvolvam ações para acomodar e incentivar o progresso tecnológico por meio de cooperações (MEDEIROS, 2020). Essas cooperações podem potencializar a troca de conhecimento tácito entre as instituições (RIBEIRO; LIMA; DE ALMEIDA ANDRADE, 2019).

A UFMG possui uma política de inovação que contempla o fomento à inovação e ao empreendedorismo no âmbito acadêmico, estabelecendo ações e modelos de gestão que apoiem tais iniciativas, em parcerias com órgãos públicos e privados e com demais agentes do Sistema Nacional de Inovação (SNI) (UFMG, 2022). Uma universidade na qual os resultados da pesquisa são rotineiramente examinados quanto ao potencial comercial e

científico está se tornando uma instituição acadêmica modal. Essa instituição acadêmica tem cada vez mais recursos internos para traduzir os resultados da pesquisa em propriedade intelectual e atividade econômica. A universidade é um local especialmente propício para a inovação devido a características básicas, como sua alta taxa de fluxo de capital humano na forma de alunos que são uma fonte de inventores em potencial (ETZKOWITZ, 2003).

Já o INMETRO possui importância estratégica no apoio à inovação e à competitividade industrial brasileira, indicada na Lei nº 12.545/2011, por sua liderança científica e tecnológica nas áreas da metrologia e áreas afins, além da sua forte conexão com academia, governo e empresas (INMETRO, 2018a). A política de inovação do INMETRO tem como objetivo o apoio sistemático à inovação por meio de serviços tecnológicos, da pesquisa e do desenvolvimento de projetos próprios ou em parceria com terceiros interessados, em todas as suas áreas de conhecimento.

Nesse contexto, a reunião de conhecimento científico e tecnológico em diversas áreas de atuação entre UFMG e INMETRO permite o estudo, desenvolvimento e proposição de soluções inovadoras voltadas à superação de desafios tecnológicos que estejam impedindo a inserção competitiva da indústria brasileira (INMETRO, 2020). Dentre as possíveis formas de relação das duas instituições, tem-se o Acordo de Parceria (BRASIL, 2004). O Acordo de Parceria tem como objeto a atuação conjunta entre Instituições Públicas ou entre estas e Instituições Privadas, com ou sem fins lucrativos, na consecução de atividades relacionadas a PD&I, de interesse público e que tenham consonância com as atividades desempenhadas pela Instituição Pública acordante (BRASIL, 2019).

6.1 Dimat

O INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, desempenha papel fundamental no desenvolvimento de protocolos metrológicos voltados para nanomateriais e nanotecnologia, e este trabalho é realizado em sua grande maioria pela Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat). A Dimat é referência nacional em metrologia de materiais e, através da metrologia, busca por alternativas e soluções para o progresso científico e tecnológico. Para tanto, possui o domínio das técnicas de preparação, processamento e caracterização de materiais. Possui o papel de *locus* de conhecimento de fronteira e apoiador efetivo do desenvolvimento da indústria nacional, resultando no bem-estar da população pela garantia da qualidade dos produtos nacionais.

As instalações da Dimat ocupam uma área aproximada de 500 m² e contam com 7 laboratórios, possuindo uma ampla variedade de técnicas com capacidade de caracterização de materiais em diferentes escalas. Sua infraestrutura laboratorial voltada à área de nanometrologia se figura dentre as maiores e mais bem equipadas do mundo. A equipe

técnica é reconhecida como referência nacional no desenvolvimento de protocolos voltados à caracterização de nanoestruturas, com forte ênfase nas nanoestruturas de carbono (INMETRO, 2022).

6.2 LabNS

O Laboratório de NanoEspectroscopia (LabNS) é um laboratório do Departamento de Física da UFMG que teve início em 2006. O laboratório conta com uma equipe multidisciplinar e é coordenado pelos líderes do grupo de pesquisa “Espectroscopia e Imagem Espectroscópica de Nanomateriais e Biocompósitos”, cadastrado no CNPq. Tais coordenadores possuem uma ampla produção científica: 10 pedidos de patentes depositados no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), 4 livros e centenas de artigos científicos e capítulos de livros publicados. Além disso, os coordenadores participaram diretamente da formação acadêmica de mais de 60 estudantes e pós-doutores (LABNS, 2022).

O LabNS tem como objetivo a formação de recursos humanos e o desenvolvimento de ciência e tecnologia, com ênfase em espectroscopia óptica e instrumentação científica. O grupo de pesquisadores que compõem o LabNS se destaca internacionalmente pelo desenvolvimento de instrumentação científica em espectroscopia Raman e microscopia de varredura por sonda para pesquisa fundamental e aplicações na caracterização de nanoestruturas de carbono e materiais de baixa dimensionalidade (COSTA, 2021). O LabNS atua hoje em ciência básica e aplicada, com trabalhos em cooperação com diversos outros institutos de pesquisa no Brasil e no exterior, INMETRO e com empresas.

O LabNS possui um amplo histórico de parceria com o INMETRO, principalmente no desenvolvimento de instrumentação científica. Nesse ponto, os integrantes do LabNS possuem co-titularidade com o INMETRO em muitas publicações científicas e ativos de propriedade intelectual. Atualmente o INMETRO é o parceiro com maior frequência nas afiliações do LabNS com esse tipo de tecnologia. Para mais, 2 dos coordenadores do LabNS já atuaram como consultores no INMETRO.

6.3 Laboratório Associado

A Rede de Laboratórios Associados ao INMETRO para Inovação e Competitividade – LAIIC, criada pela Portaria Inmetro nº 26, de 17 de janeiro de 2014, e modificações incluídas pela Portaria Inmetro nº 425, de 05 de setembro de 2018, tem como objetivo estabelecer uma cooperação entre laboratórios de pesquisa e laboratórios do INMETRO, atuando em prol do desenvolvimento de soluções tecnológicas que possam vir a atender tanto às demandas

científicas, quanto às demandas dos diversos setores produtivos da sociedade (INMETRO, 2018b).

A instituição reconhecida como LAIC é potencialmente um laboratório para desenvolver projetos em cooperação com os diversos setores da sociedade em termos de pesquisa científica, desenvolvimento tecnológico e/ou inovação. O reconhecimento como LAIC é feito por meio de Acordo de Parceria para Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, celebrado com o INMETRO (INMETRO, 2018b).

Em 8 de dezembro de 2021 foi celebrado o Acordo de Parceria Técnico-Científica entre o INMETRO e a UFMG, com vigência de 5 anos. O objeto de tal acordo foi associar o Laboratório de NanoEspectroscopia – LabNS, do Departamento de Física da UFMG ao INMETRO, por meio do reconhecimento do laboratório como referência nacional em caracterização de grafenos. O Laboratório Associado ao INMETRO para Inovação em Caracterização de Grafenos – LAICGraf, visa tornar-se referência nacional em caracterização de grafenos obtidos via esfoliação por fase líquida e seus derivados, com a produção de resultados inovadores e com a formação de recursos humanos associados. Os objetivos específicos do Acordo de Parceria firmado são: (a) Realizar pesquisa, desenvolvimento e inovação, e atividades correlatas (comparações interlaboratoriais, ensaios de proficiência, etc.) voltadas à caracterização confiável de grafenos obtidos por LPE; (b) Produzir artigos científicos e/ou outros tipos de documentação técnica em forma de relatórios, normas, guias, protocolos e especificações de forma a se estabelecer (formar) e subsidiar um campo normativo técnico, cientificamente embasado, para medição e controle de qualidade de grafenos obtidos por LPE; (c) Desenvolver e produzir os lotes de materiais exemplares (candidatos a materiais de referência) adequados para seu uso pretendido nos processos de medição e nos ensaios necessários ao controle de qualidade de grafenos obtidos por LPE; (d) Realizar intercâmbio de informações, treinamentos, organização de cursos/eventos, formação de recursos humanos.

Antes desse Acordo de Parceria celebrado em 2021 descrito no parágrafo anterior para criação do LAICGraf, o LabNS já possuía uma associação ao INMETRO por meio do Laboratório Associado ao Inmetro para Inovação em Instrumentação Científica – LA3IC, com o objetivo de produzir instrumentos inovadores e a formação de recursos humanos, com ênfase em espectroscopia óptica. Essa associação do LabNS ao INMETRO teve início em 2013, ainda em caráter piloto por meio de um Acordo de Parceria Técnico-Científica. Após a instituição formal da Rede LAIC em 2014, o LabNS submeteu uma proposta a um edital aberto para seleção de novos laboratórios e ampliação da Rede de Laboratórios Associados ao INMETRO. Tal proposta intitulada como “Instrumentação científica como plataforma de inovação para os campos da microscopia e da espectroscopia” foi aprovada em dezembro de

2015. Em outubro de 2018, o Acordo de Parceria Técnico-Científica INMETRO – UFMG foi aditivado por um período adicional de 3 anos. Novamente, em outubro de 2021, o Acordo foi prorrogado por mais um período de 3 anos.

Portanto, diante desse breve histórico, atualmente existem dois Laboratórios Associados ao INMETRO para Inovação e Competitividade nucleados no LabNS – UFMG, com competências e objetivos diferentes. O LA3IC relacionado à instrumentação científica, e o LAIICGraf, o qual esse trabalho se insere, relacionado à caracterização de grafenos.

7. ATIVIDADES INTERLABORATORIAIS

Foram realizadas duas rodadas de comparações interlaboratoriais entre UFMG e INMETRO, como parte do Acordo de Parceria firmado entre as duas instituições, sendo o primeiro estudo realizado em 2021 e o segundo em 2022, conforme ilustrado na Figura 3. Para a execução dos testes, foram utilizadas amostras de grafeno obtidas por esfoliação em fase líquida cedidas pelo projeto MGgrafeno. Foram propostos procedimentos experimentais para caracterização das amostras por espectroscopia Raman e AFM, com base nos avanços do desenvolvimento metrológico alcançados no projeto.

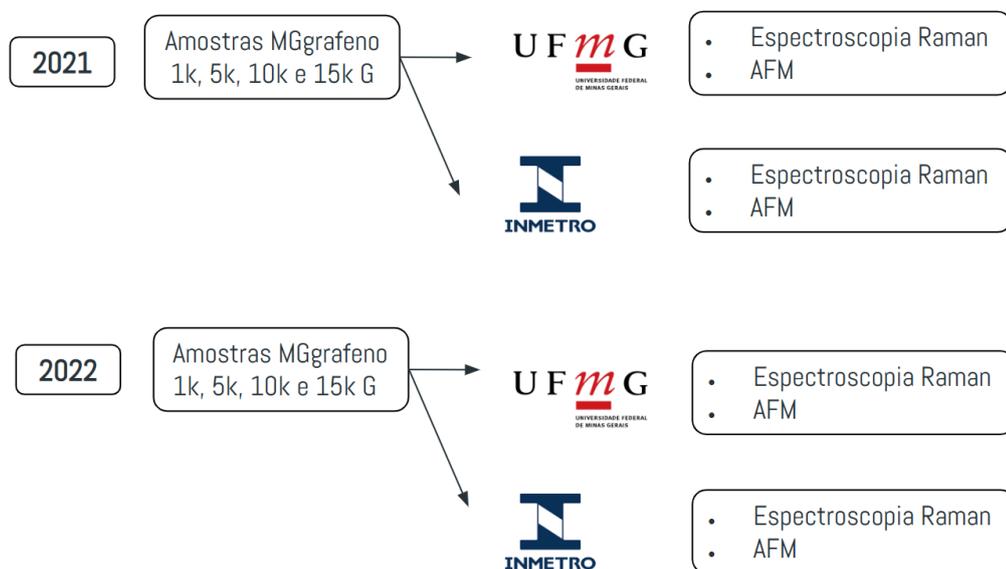


Figura 3: Esquema ilustrativo das duas rodadas de comparações interlaboratoriais entre UFMG e INMETRO.

O projeto MGgrafeno cedeu quatro amostras para cada estudo (total de oito amostras), previamente centrifugadas em diferentes forças: 1k G, 5k G, 10k G e 15k G. No primeiro estudo, as amostras foram submetidas a uma centrifugação direta, já no segundo, foi realizada uma centrifugação em cascata. Embora o tipo de centrifugação possa influenciar as características de cada amostra, tal diferença não foi considerada na análise aqui discutida, já que o principal objetivo é comparar os dados obtidos entre os dois laboratórios. No entanto, vale ressaltar que as amostras em que foram submetidas maior força de centrifugação apresentam maior quantidade de material homogêneo em tamanho e espessura.

Todas as medições foram realizadas em regiões aleatórias das amostras, ou seja, não foi pré-definida uma mesma área para comparação entre os diferentes laboratórios, pois a homogeneidade também foi avaliada no estudo. As medidas de AFM e espectroscopia Raman

foram realizadas inicialmente na UFMG e, posteriormente, encaminhadas ao INMETRO para execução das medidas nas mesmas amostras.

Os modelos de equipamentos utilizados para realização do estudo comparativo na UFMG foram espectrômetro Raman *Witec Alpha 300RA* situado no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano) e microscópio de força atômica *Park NX10*. No INMETRO foram utilizados o espectrômetro Raman *Witec Alpha 300R* e microscópio de força atômica *JPK nanowizard*. A análise de todos os dados foi feita através do *software* desenvolvido no projeto MGgrafeno, esse baseado em três artigos publicados que tratam da análise por espectroscopia Raman do número de camadas em flocos de grafeno produzidos em massa (SILVA et al., 2020), análise de defeitos de ponto e linha nos espectros Raman de materiais relacionados ao grafeno (CANÇADO et al., 2017) e um tratamento estatístico geral semi-automatizado de sistemas de grafeno (FERNANDES et al., 2020).

7.1 Comparação interlaboratorial 1 – 2021

7.1.1 Espectroscopia Raman

As amostras do estudo comparativo 1 foram identificadas como 1kG_2021, 5kG_2021, 10kG_2021 e 15kG_2021.

Definiram-se as condições de análise para as medidas de hiperespectros Raman. Os hiperespectros foram adquiridos utilizando laser de comprimento de onda 532 nm, com potência de 6 mW. A lente objetiva utilizada possui 100X de magnificação. Coletaram-se 2025 espectros em uma área de 15 x 15 μm com tempo de integração de 0,5 segundos. A grade de difração utilizada foi a de 600 g/mm e o espectro foi centralizado em 2600 cm^{-1} .

Os hiperespectros Raman adquiridos foram carregados em um *software* customizado, onde determinaram-se os parâmetros cristalinos do grafeno: largura a meia altura da banda G, Γ_G (cm^{-1}); distância entre defeitos pontuais, L_d (nm); densidade de defeitos pontuais, n_D (cm^{-2}); tamanho de cristalito, L_a (nm); razão entre a área da banda D e da banda G, A_D/A_G . Além disso, foi determinado o número de camadas acopladas pelo protocolo da banda 2D. Todos esses parâmetros podem ser utilizados em um controle de qualidade para grafeno (CANÇADO et al., 2017; FERNANDES et al., 2020; SILVA et al., 2020).

Para cada um dos parâmetros, tem-se uma distribuição de dados. Dessa forma, foram determinados os valores de Q1 (quartil 1, até seu valor tem-se 25% dos dados), mediana, Q3 (quartil 3, até seu valor tem-se 75% dos dados) e média, conforme apresentado nas Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5.

Tabela 1: Dados estatísticos da Γ_G calculados a partir dos hiperespectros Raman.

	Γ_G (cm ⁻¹)							
	UFMG				INMETRO			
	Q1	Mediana	Q3	Média	Q1	Mediana	Q3	Média
<i>1kG_2021</i>	27,1	31,7	36,5	32,3	20,9	22,1	23,6	23,1
<i>5kG_2021</i>	27,6	31,9	36,1	32,0	21,5	22,5	23,7	23,0
<i>10kG_2021</i>	22,2	23,8	27,1	25,4	21,2	22,3	23,4	22,5
<i>15kG_2021</i>	27,2	30,6	34,8	31,2	21,6	22,7	23,9	22,9

Tabela 2: Dados estatísticos de L_D calculados a partir dos hiperespectros Raman.

	L_D (nm)							
	UFMG				INMETRO			
	Q1	Mediana	Q3	Média	Q1	Mediana	Q3	Média
<i>1kG_2021</i>	5,7	7,7	10,6	9,6	6,0	8,3	12,3	11,4
<i>5kG_2021</i>	5,7	7,1	9,7	8,2	5,7	7,0	8,5	8,3
<i>10kG_2021</i>	5,0	6,0	7,5	7,0	4,9	5,9	7,2	6,6
<i>15kG_2021</i>	5,2	6,5	8,2	6,9	4,2	5,3	6,6	5,7

Tabela 3: Dados estatísticos de n_D calculados a partir dos hiperespectros Raman.

	n_D (cm ⁻²)							
	UFMG				INMETRO			
	Q1	Mediana	Q3	Média	Q1	Mediana	Q3	Média
<i>1kG_2021</i>	28,5	53,7	96,9	81,3	21,0	46,1	87,6	60,3
<i>5kG_2021</i>	34,1	62,9	96,9	77,3	44,1	65,7	98,1	76,6
<i>10kG_2021</i>	56,4	88,1	126,7	94,6	61,8	93,1	131,9	99,1
<i>15kG_2021</i>	47,2	74,7	116,8	101,9	72,2	112,0	177,8	130,4

Tabela 4: Dados estatísticos de L_a calculados a partir dos hiperespectros Raman.

	L_a (nm)							
	UFMG				INMETRO			
	Q1	Mediana	Q3	Média	Q1	Mediana	Q3	Média
<i>1kG_2021</i>	22,7	25,9	31,3	29,0	38,8	39,5	44,1	41,2
<i>5kG_2021</i>	23,4	25,6	31,2	27,7	38,6	39,2	41,2	40,3
<i>10kG_2021</i>	31,2	38,4	38,5	38,1	39,2	39,4	43,7	43,0
<i>15kG_2021</i>	24,7	27,7	31,3	29,6	38,9	39,3	46,1	46,8

Tabela 5: Dados estatísticos de A_D/A_G calculados a partir dos hiperespectros Raman.

	A_D/A_G							
	UFMG				INMETRO			
	Q1	Mediana	Q3	Média	Q1	Mediana	Q3	Média
<i>1kG_2021</i>	1,2	1,6	2,2	1,7	1,0	1,6	2,2	1,7
<i>5kG_2021</i>	1,3	1,7	2,1	1,8	1,5	2,0	2,5	2,0

10kG_2021	1,7	2,2	2,7	2,2	1,8	2,3	2,7	2,3
15kG_2021	1,5	1,9	2,4	2,0	2,1	2,6	3,1	2,6

Os resultados obtidos sugerem algumas diferenças entre os dados da UFMG e do INMETRO. Portanto, para o estudo comparativo, indicar apenas um dado estatístico torna a análise inconclusiva.

Plotou-se então os histogramas com as distribuições dos dados da largura da banda G e razão entre as áreas da banda D e G, pois a partir desses parâmetros, L_a , L_D e n_D são definidos. Além dos histogramas, plotou-se o gráfico que relaciona A_D/A_G com Γ_G para obtenção de informações a respeito de defeitos na estrutura do grafeno.

Os histogramas da distribuição de A_D/A_G e Γ_G da amostra centrifugada a 1k G, e o gráfico de amortização estão apresentados na Figura 4. Para as amostras centrifugadas a 5k G, 10k G e 15k G, os histogramas e gráficos estão apresentados na Figura 5, 6 e 7, respectivamente.

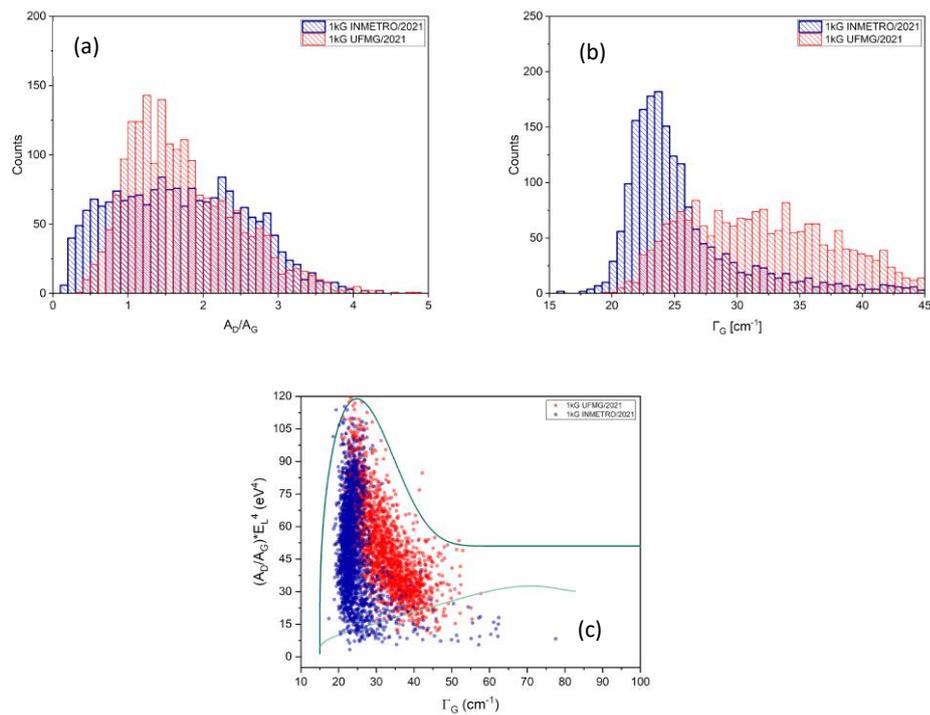


Figura 4: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amortização da amostra centrifugada a 1k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

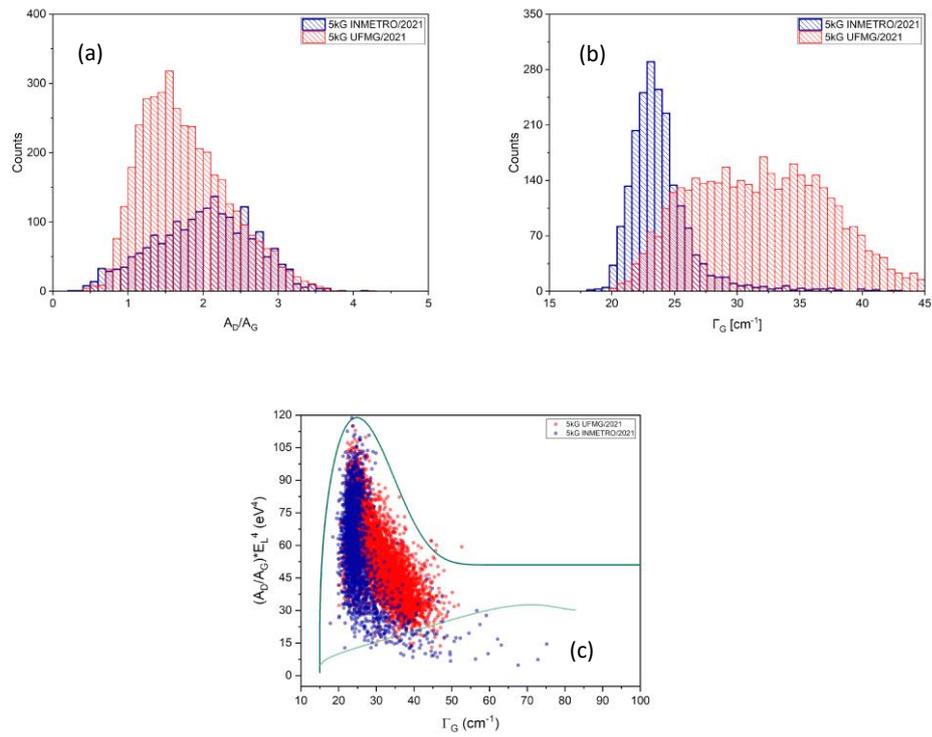


Figura 5: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amortização da amostra centrifugada a 5k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

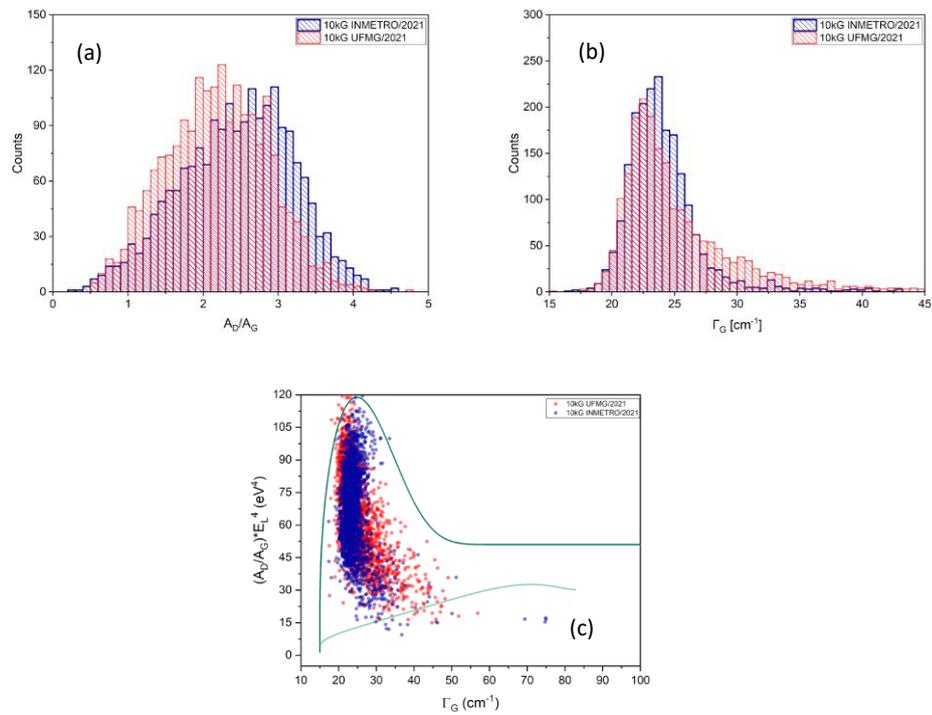


Figura 6: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amortização da amostra centrifugada a 10k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

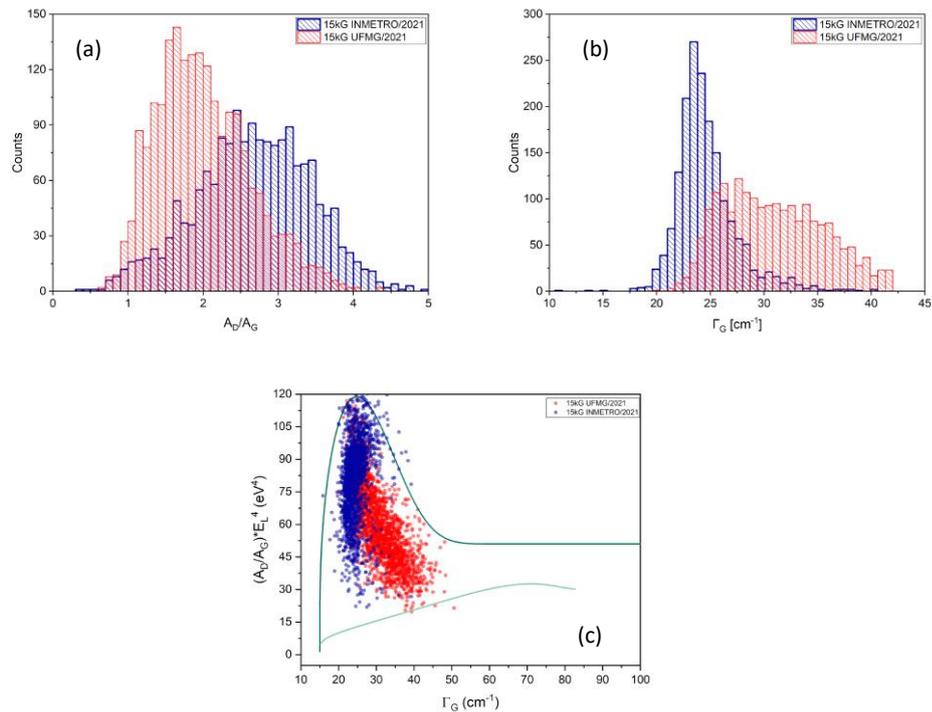


Figura 7: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amorfização da amostra centrifugada a 15k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

A partir dos histogramas, verificou-se uma tendência de formato de distribuição de dados visualmente parecida entre as medidas da amostra 10k G, ao passo que, para as outras amostras, observa-se uma maior diferença entre os dados dos dois laboratórios. No entanto, os resultados mostram um material com alta densidade de defeitos, o que pode ser advindo das condições experimentais empregadas. Tal fator pode influenciar nas características do grafeno e na comparação dos dados experimentais entre UFMG e INMETRO.

A Figura 8 apresenta o número de camadas acopladas determinado pelo protocolo da banda 2D.

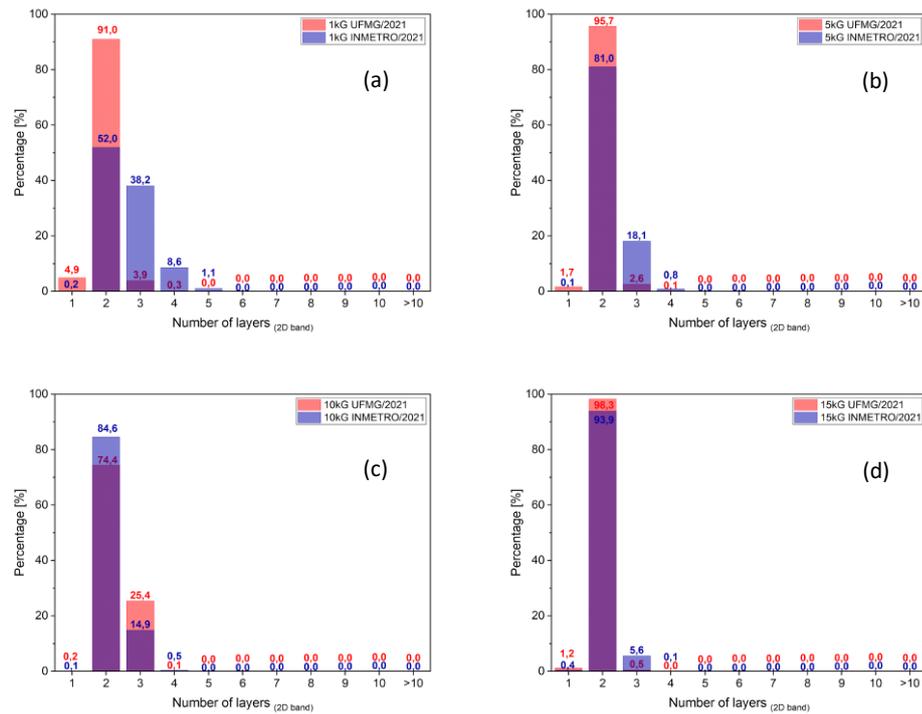


Figura 8: Histogramas número de camadas acopladas definido a partir do protocolo da banda 2D (a) amostra 1k G; (b) amostra 5k G; (c) amostra 10k G; (d) amostra 15k G.

Em todas as amostras é observada a presença de um material muito fino, sendo que a Figura 8 indica que todo o material possui menos que 5 camadas. Os resultados sugerem que a potência utilizada foi alta e queimou o material, aumentando o número de defeitos, o que pode ter influenciado na análise comparativa.

Para aprimorar o estudo, foi realizado um teste em que a potência do laser foi variada de 0,4 a 6,0 mW de modo a avaliar a influência da potência na geração de defeitos do material e, a partir disso, determinar o valor ideal de potência sem que cause prejuízo ao material. Assim, foram realizados hiperespectros Raman em uma região de 15 x 15 μm com tempo de integração de 0,7 segundos. As potências utilizadas foram progressivas: 0,4 mW, 0,8 mW, 1,0 mW, 1,2 mW, 2,5 mW e 6,0 mW. A Figura 9 apresenta o conjunto de medidas com diferentes potências no gráfico de amorfização.

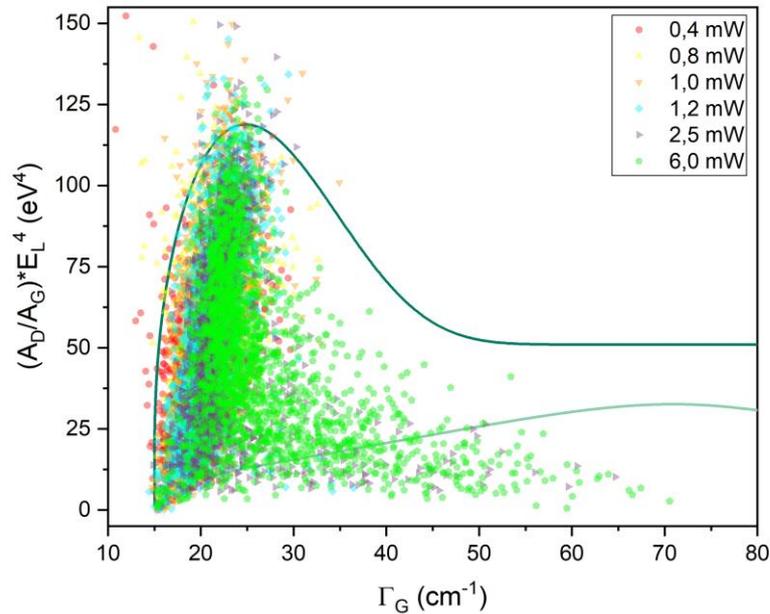


Figura 9: Gráfico de amorfização de amostra de grafeno obtido para diferentes potências do laser.

Os resultados do teste mostraram que a partir de 1,2 mW a incidência do laser no material criou defeitos no mesmo, de forma que os defeitos foram aumentando com o aumento da potência. Isso pode ser observado com o deslocamento dos pontos para direita do gráfico conforme aumenta-se a potência.

Desta forma, notou-se que a potência de 6,0 mW utilizada no estudo interlaboratorial foi muito alta, o que pode ter danificado o material, alterando suas características e, conseqüentemente, influenciado os parâmetros cristalinos do grafeno. Portanto, para o novo estudo comparativo (2022) foi proposta a utilização de uma potência de 0,8 mW.

7.1.2 Microscopia de força atômica

As amostras 1kG_2021, 5kG_2021, 10kG_2021 e 15kG_2021 também foram analisadas através da técnica de AFM para determinação do número de camadas do grafeno e tamanho lateral.

Definiram-se as condições de análise para as medidas AFM. Para medições realizadas na UFMG, as imagens foram adquiridas utilizando uma ponta de silício NSC35/AIBs (*MikroMasch*) em modo *tapping*. A região em que foi obtida a imagem foi escolhida aleatoriamente com uma área de 15 x 15 μm e 1500 pixels. Uma taxa de varredura de 0,6 Hz foi utilizada. Já para as medições realizadas no INMETRO, as imagens foram adquiridas

utilizando uma ponta de silício Multi75Al (*BudgetSensors*) em modo *tapping*. A área analisada foi de 10,24 x 10,24 μm com 1024 pixels. Uma taxa de escaneamento de 0,7 Hz foi utilizada.

A partir das imagens de AFM foram determinados o tamanho lateral (nm) e o número de camadas em fração numérica, volumétrica e em área. Para isso, as imagens foram tratadas realizando uma operação de nivelamento (*flattening*) através do ajuste de um polinômio de primeira ordem para cada linha. Esse ajuste foi feito em uma máscara de histograma apenas no substrato, excluindo os flocos de grafeno.

Com a imagem tratada, a mesma foi analisada em um *software* customizado onde o tamanho lateral (Ferret máximo), altura (convertida em número de camadas) e área do floco foram determinados.

As Figuras 10, 11, 12 e 13, mostram a distribuição de dados de número de camadas em função do tamanho lateral do floco, para 1, 5, 10 e 15k G, respectivamente.

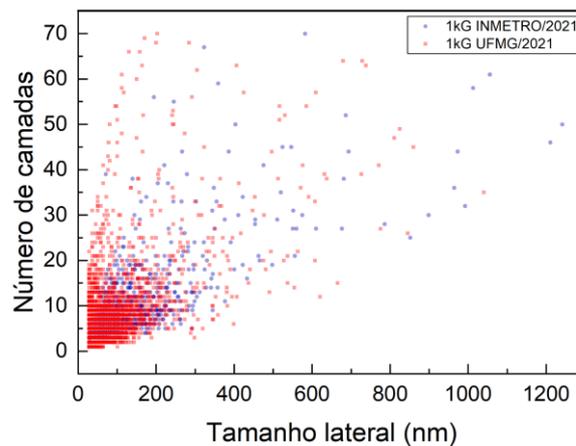


Figura 10: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 1k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

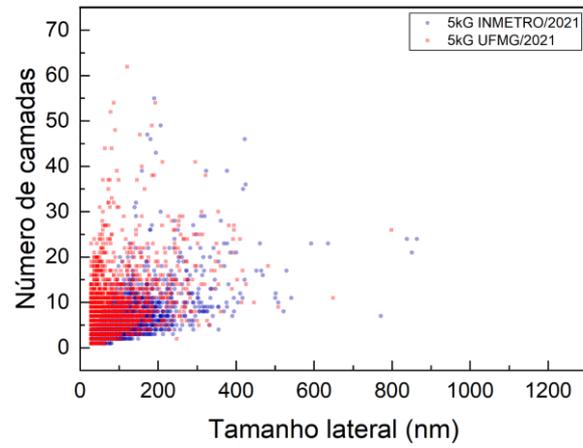


Figura 11: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 5k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

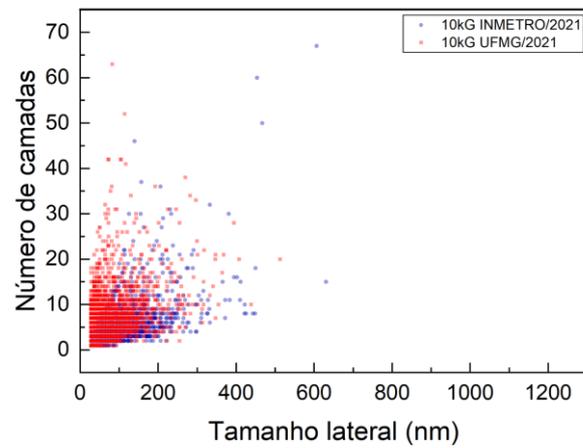


Figura 12: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 10k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

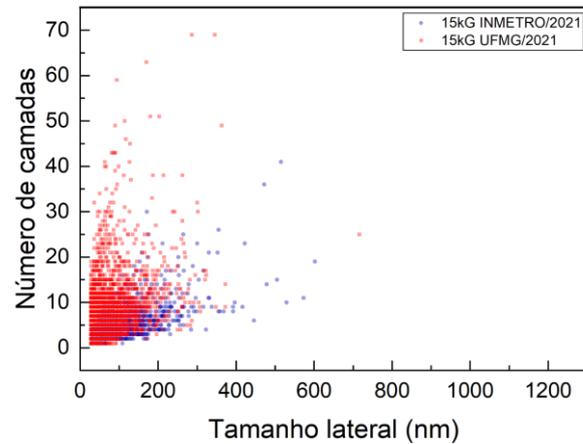


Figura 13: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 15k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

É possível notar que existe uma maior concentração de dados em uma mesma região dos gráficos apresentados. Os histogramas ilustrados sugerem uma correlação próxima entre as medições da UFMG e INMETRO, embora seja notado que o número de flocos analisados varia entre as medições.

As Figuras 14, 15, 16 e 17 apresentam os histogramas de distribuição de número de camadas em fração numérica, em área e volume.

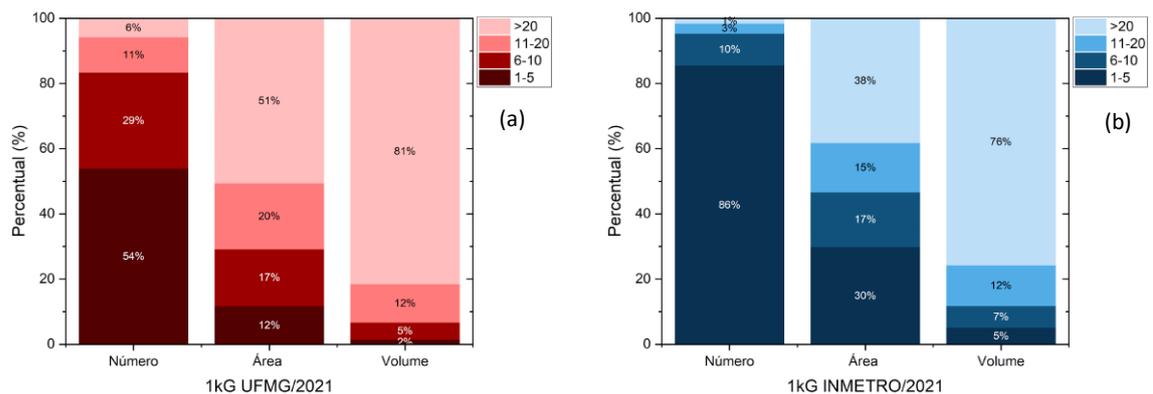


Figura 14: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 1k G UFMG/2021 e, (b) 1k G INMETRO/2021.

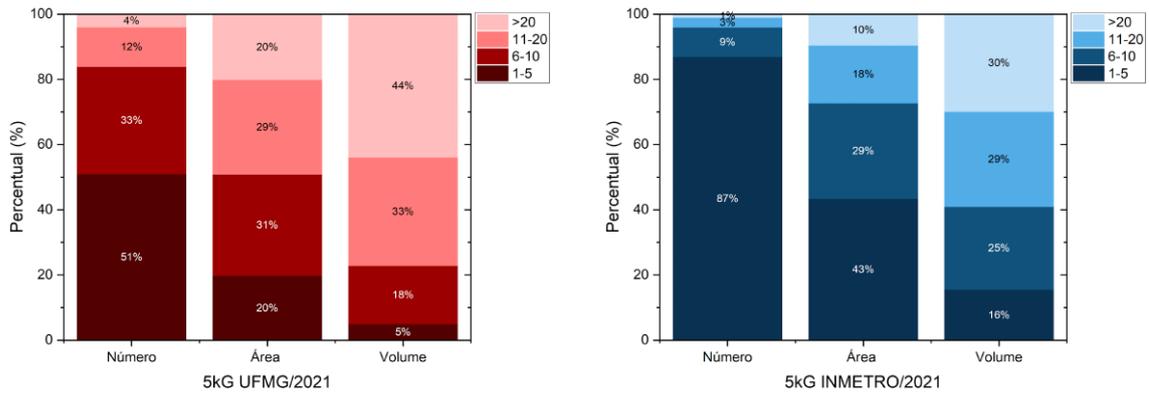


Figura 15: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 5k G UFMG/2021 e, (b) 5k G INMETRO/2021.

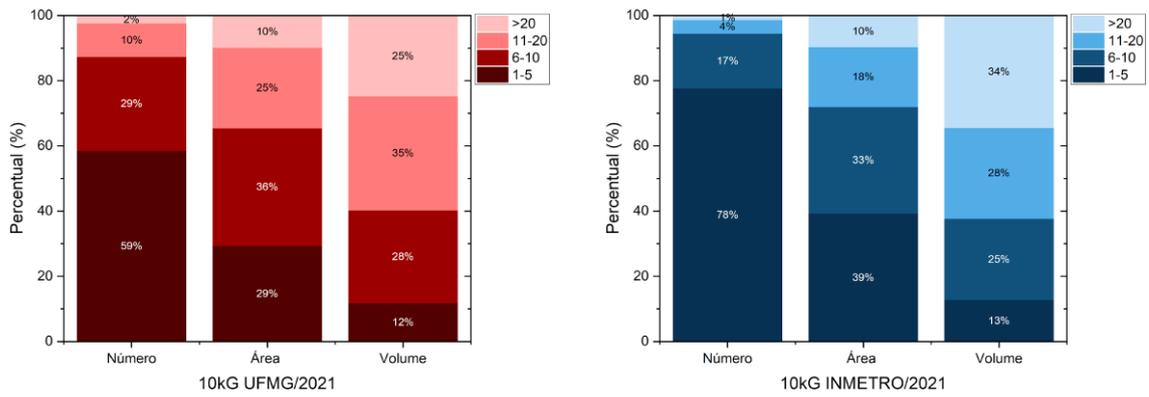


Figura 16: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 10k G UFMG/2021 e, (b) 10k G INMETRO/2021.

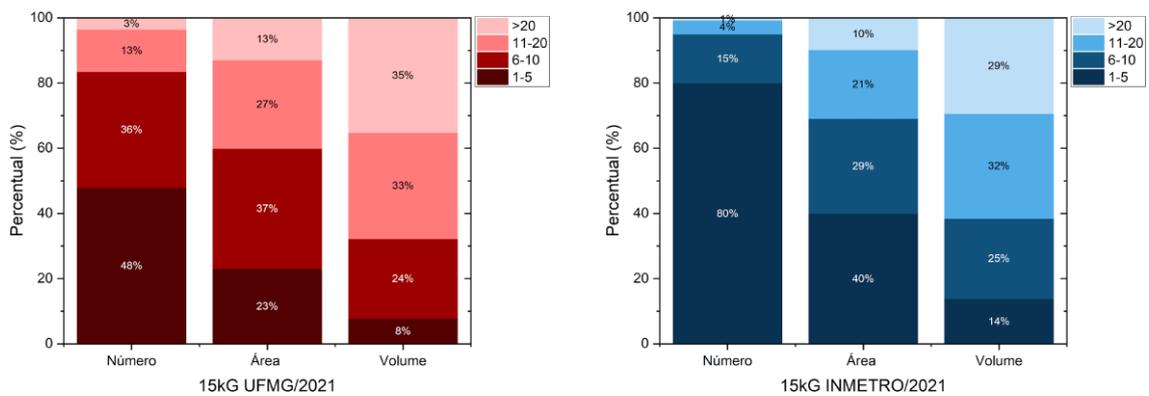


Figura 17: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 15k G UFMG/2021 e, (b) 15k G INMETRO/2021.

Nota-se que a representação do número de camadas apresenta uma diferença significativa em número, área e volume. Pela natureza tridimensional das imagens de AFM, a composição do material quanto à sua espessura é melhor representada em área e volume. O trabalho de (FERNANDES et al., 2020) mostra que a avaliação de concentração de grafeno apenas pela fração numérica pode ser uma estatística simplista e pode gerar conclusões errôneas, ao passo que uma avaliação dependente de massa/volume pode produzir análises estatísticas mais certas.

Os valores apresentados foram resumidos na Tabela 6. Nessa Tabela os valores de número de camadas foram agrupados em dois conjuntos: flocos com até 10 camadas de grafeno e flocos com mais de 10 camadas de grafeno. Esse agrupamento foi baseado na definição de grafeno adotada pela ISO (ISO/TS 80004-13:2017), que consiste em um material bidimensional com até 10 camadas empilhadas de forma bem definida. Segundo essa especificação técnica, o grafeno foi definido como uma única camada de átomos de carbono, enquanto o grafeno com 2-5 camadas é referido como grafeno de poucas camadas, 5-10 camadas como grafeno multicamadas, e além de 10 camadas como grafite.

Tabela 6: Número de camadas de grafeno, em percentual, definidos a partir da técnica de AFM para medições realizadas no estudo comparativo 1.

Número de camadas de grafeno (%)					
		UFMG		INMETRO	
		1-10	>10	1-10	>10
<i>1kG_2021</i>	<i>Número</i>	83	17	96	4
	<i>Área</i>	29	71	47	53
	<i>Volume</i>	7	93	12	88
<i>5kG_2021</i>	<i>Número</i>	84	16	96	4
	<i>Área</i>	51	49	72	28
	<i>Volume</i>	23	77	41	59
<i>10kG_2021</i>	<i>Número</i>	88	12	95	5
	<i>Área</i>	65	35	72	28
	<i>Volume</i>	40	60	38	62
<i>15kG_2021</i>	<i>Número</i>	84	16	95	5
	<i>Área</i>	60	40	69	31
	<i>Volume</i>	32	68	39	61

Comparando os resultados de AFM das medições realizadas na UFMG e INMETRO, observa-se pequenas diferenças entre os valores obtidos. É possível notar ainda que essa diferença é minimizada para as amostras de 10kG_2021 e 15kG_2021. Tais amostras são mais homogêneas devido ao preparo e processo de separação, o que pode ter influenciado nas medições de AFM. As imagens ópticas mostradas na Figura 18 indicam visualmente a

diferença de homogeneidade de acordo com a força de centrifugação aplicada para as diferentes amostras. É possível notar que, à medida que se aumenta a força de centrifugação (Figura 18.a < Figura 18.b < Figura 18.c < Figura 18.d), tem-se majoritariamente a presença de flocos finos no material.

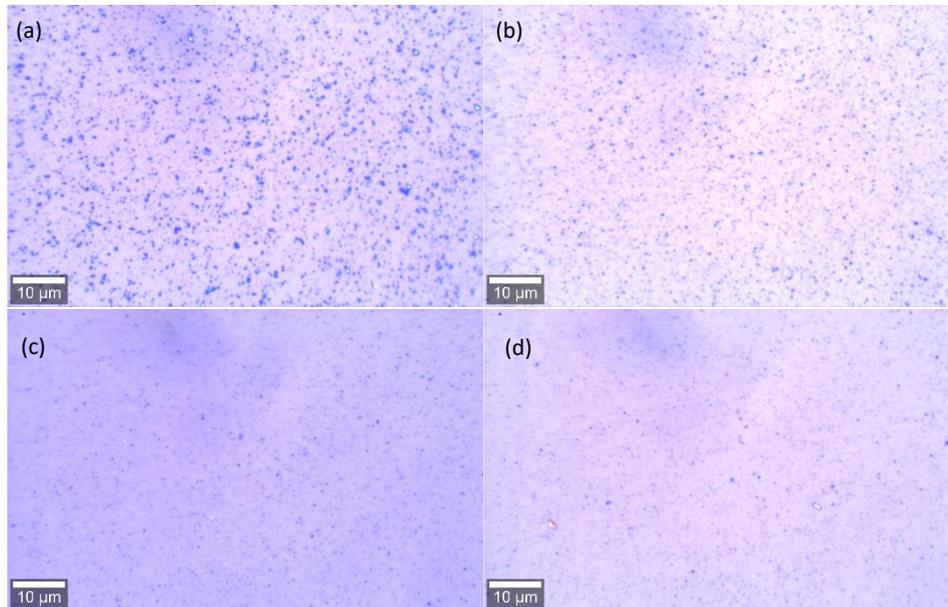


Figura 18: Imagens ópticas obtidas com magnificação de 100x para as amostras do estudo comparativo 1: (a) 1k G, (b) 5k G, (c) 10k G e, (d) 15k G.

A partir dessas observações, foi proposto um novo estudo comparativo 2, com aquisição de três imagens AFM por amostra –ao invés de uma única- a fim de avaliar se abrangendo uma maior quantidade de flocos na análise, a influência da heterogeneidade é minimizada nos resultados obtidos para os dois laboratórios.

A comparação interlaboratorial 1 foi importante para redefinição de parâmetros experimentais utilizados nos procedimentos propostos. Por conseguinte, novas condições foram definidas para o estudo seguinte, a fim de aprimorar o procedimento e torná-lo passível de ser uma proposta de norma para caracterização de grafenos a partir de AFM e espectroscopia Raman.

7.2 Comparação interlaboratorial 2 – 2022

7.2.1 Espectroscopia Raman

As amostras do estudo comparativo 2 foram identificadas como 1kG_2022, 5kG_2022, 10kG_2022 e 15kG_2022.

Assim como no estudo anterior (2021), as medidas iniciais foram realizadas na UFMG e depois as mesmas amostras foram encaminhadas ao INMETRO para execução das análises. Para o estudo comparativo 2 algumas condições experimentais foram alteradas,

como a potência do laser redefinida para 0,8 mW e tempo de integração de 0,7 segundos a fim de evitar danos no material.

A partir dos hiperespectros Raman, foram calculados Γ_G (cm^{-1}), L_D (nm), n_D (cm^{-2}), L_a (nm) e A_D/A_G . Os dados estatísticos desses parâmetros para cada amostra são apresentados nas Tabelas 7, 8, 9, 10 e 11. Esses dados estatísticos foram apresentados agora como valores de D_{10} , mediana, D_{90} e média.

É importante ressaltar a mudança da apresentação dos resultados da comparação interlaboratorial 1 para a comparação interlaboratorial 2 ($Q1$, mediana e $Q3 \rightarrow D_{10}$, mediana e D_{90}), pois a mesma ocorreu quando o *Graphene Council* (THE GRAPHENE COUNCIL, 2021) publicou, em 16 de dezembro de 2021, o “*Graphene Classification Framework*”, que é uma estrutura desenvolvida para classificar grafeno. Nessa estrutura são utilizados valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} (parâmetros relacionados aos valores de corte da curva de distribuição acumulada em 10%, 50% e 90%) para qualificação dos mensurandos. Portanto, adotou-se os mesmos critérios de apresentação dos dados nesse estudo comparativo 2.

Tabela 7: Dados estatísticos da Γ_G calculados a partir dos hiperespectros raman.

	Γ_G (cm^{-1})							
	UFMG				INMETRO			
	D10	Mediana	D90	Média	D10	Mediana	D90	Média
<i>1kG_2022</i>	16,1	18,4	21,1	18,6	17,7	19,8	22,2	19,9
<i>5kG_2022</i>	16,3	18,7	21,2	18,8	18,0	20,1	22,6	20,2
<i>10kG_2022</i>	16,7	19,3	22,1	19,4	17,6	19,9	22,6	20,0
<i>15kG_2022</i>	18,0	21,5	25,8	21,9	19,1	22,3	26,2	22,7

Tabela 8: Dados estatísticos de L_D calculados a partir dos hiperespectros raman.

	L_D (nm)							
	UFMG				INMETRO			
	D10	Mediana	D90	Média	D10	Mediana	D90	Média
<i>1kG_2022</i>	14,7	22,4	39,9	25,2	22,6	39,9	39,9	35,4
<i>5kG_2022</i>	10,8	17,2	32,2	19,1	15,9	27,1	39,9	28,6
<i>10kG_2022</i>	7,0	10,3	15,6	11,2	12,4	18,4	35,9	20,9
<i>15kG_2022</i>	6,9	9,7	15,1	10,5	9,0	12,5	21,4	14,5

Tabela 9: Dados estatísticos de n_D calculados a partir dos hiperespectros raman.

	n_D (cm^{-2})							
	UFMG				INMETRO			
	D10	Mediana	D90	Média	D10	Mediana	D90	Média
<i>1kG_2022</i>	2,0	6,3	14,7	7,7	2,0	2,0	6,2	3,2
<i>5kG_2022</i>	3,1	10,8	27,2	13,4	2,0	4,4	12,5	5,8

<i>10kG_2022</i>	13,0	30,2	65,7	35,7	2,5	9,5	20,8	11,2
<i>15kG_2022</i>	13,9	34,2	66,5	40,7	7,0	20,3	39,3	21,4

Tabela 10: Dados estatísticos de L_a calculados a partir dos hiperespectros raman.

	L_a (nm)							
	UFMG				INMETRO			
	D10	Mediana	D90	Média	D10	Mediana	D90	Média
<i>1kG_2022</i>	43,0	51,4	78,6	56,8	39,6	49,3	67,0	53,2
<i>5kG_2022</i>	42,0	49,8	70,9	54,9	39,2	48,3	58,2	48,3
<i>10kG_2022</i>	39,3	49,3	62,4	51,9	39,2	48,3	60,4	48,6
<i>15kG_2022</i>	32,7	40,4	54,5	44,0	39,2	48,3	60,4	48,6

Tabela 11: Dados estatísticos de A_D/A_G calculados a partir dos hiperespectros raman.

	A_D/A_G							
	UFMG				INMETRO			
	D10	Mediana	D90	Média	D10	Mediana	D90	Média
<i>1kG_2022</i>	0,3	0,5	0,8	0,5	0,2	0,4	0,5	0,4
<i>5kG_2022</i>	0,4	0,7	1,1	0,7	0,3	0,5	0,7	0,5
<i>10kG_2022</i>	0,7	1,2	2,0	1,3	0,4	0,6	1,0	0,7
<i>15kG_2022</i>	0,8	1,4	2,0	1,4	0,6	1,0	1,4	1,0

Analisando apenas os valores numéricos D_{10} , mediana e D_{90} pode-se observar diferenças em alguns dados que, se avaliados isoladamente, indicam que as amostras são diferentes entre si e não permite outra afirmação sobre a análise. No entanto, avaliando a distribuição de dados, o formato da curva mostra uma tendência de comportamento similar em algumas medições.

Os histogramas da distribuição de A_D/A_G e Γ_G da amostra centrifugada a 1k G e o gráfico de amorfização estão apresentados na Figura 19. Para as amostras centrifugadas a 5k G, 10k G e 15k G, os histogramas e gráfico estão apresentados na Figura 20, 21 e 22, respectivamente.

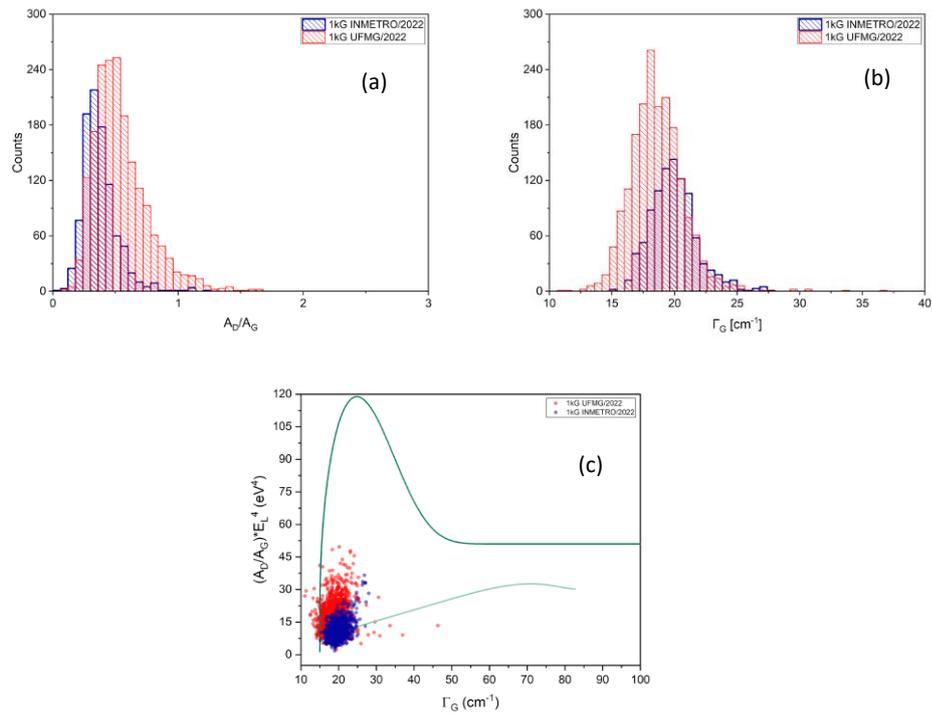


Figura 19: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amorfização da amostra centrifugada a 1k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

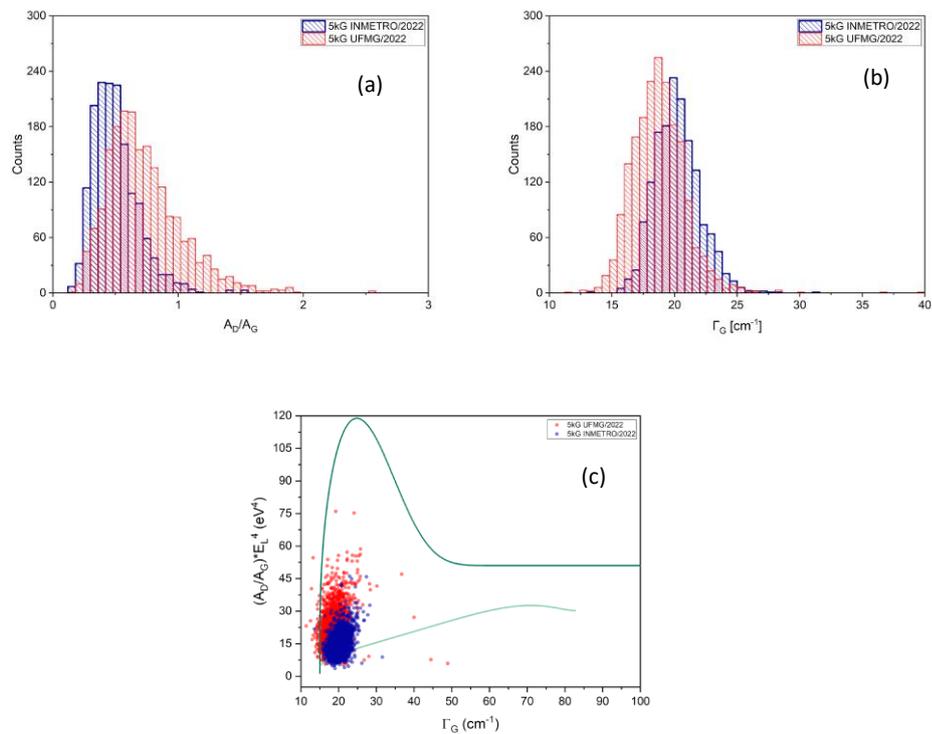


Figura 20: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amorfização da amostra centrifugada a 5k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

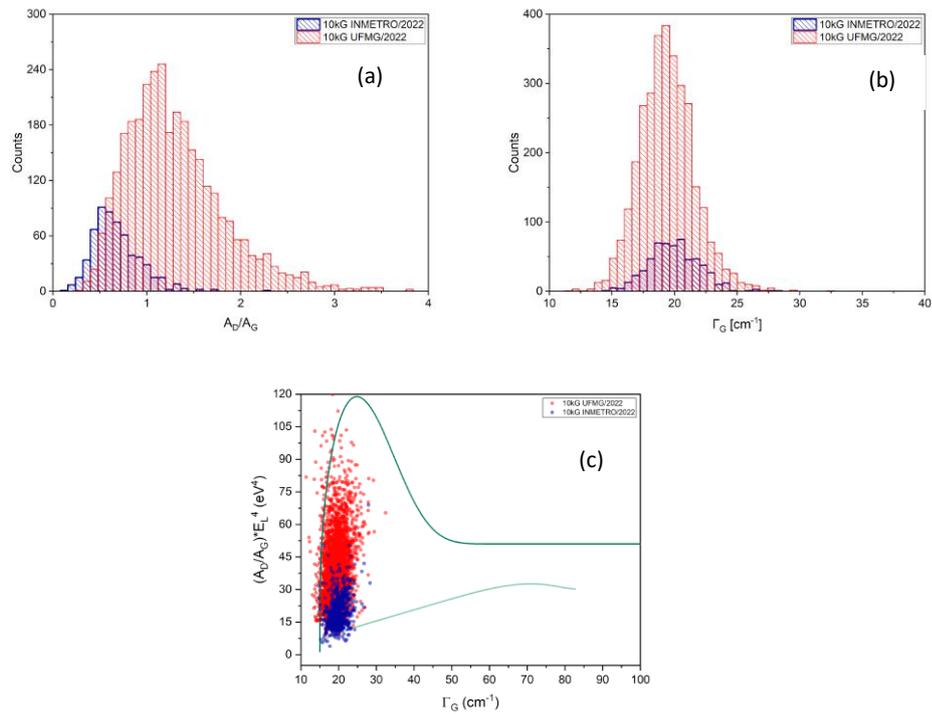


Figura 21: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amorfização da amostra centrifugada a 10k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

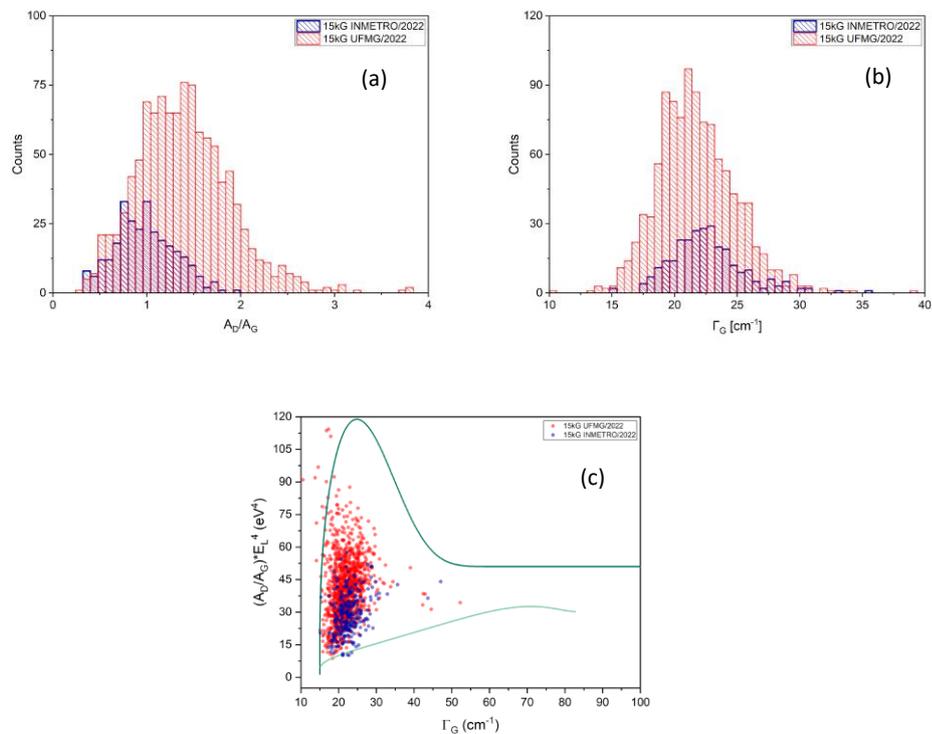


Figura 22: (a) Distribuição de A_D/A_G ; (b) distribuição da Γ_G ; (c) gráfico de amorfização da amostra centrifugada a 15k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

Nota-se que as medidas realizadas na UFMG apresentam maior quantidade de material mais defeituoso quando comparadas às medidas realizadas no INMETRO. Tem-se também que o número de dados coletados pelas medidas da UFMG é maior quando comparado ao número de dados coletados pelas medidas do INMETRO, essa diferença é mais pronunciada nas amostras de 10k G e 15k G.

A partir dessas observações obtidas através dos histogramas de distribuição de dados, foi notado que as medidas realizadas no INMETRO apresentaram uma influência do foco ao longo da medição. Como a obtenção dos hiperespectros Raman ocorre ao longo de uma varredura no material, é necessário que o sistema esteja em foco durante toda a medição para evitar a perda de sinal e garantir a validade dos dados. O equipamento utilizado na UFMG para aquisição dos espectros Raman possui uma função “*signal stabilization*”, que garante uma maior estabilização de foco ao longo das medições. Tal função não é oferecida no equipamento do INMETRO. A perda do foco pode ter influenciado a não detecção de materiais mais finos na amostra e estes, em sua maioria, são mais defeituosos devido à característica dos grafenos esfoliados em fase líquida.

Um teste para avaliar a influência da estabilização nas aquisições de hiperespectros Raman foi feito na UFMG com uma amostra de grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG, do inglês *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) utilizando as mesmas condições experimentais empregadas neste estudo. Uma primeira medida foi realizada com a função “*signal stabilization*” habilitada (simulando ensaio da UFMG), e uma outra medida com a função desabilitada (simulando ensaio do INMETRO).

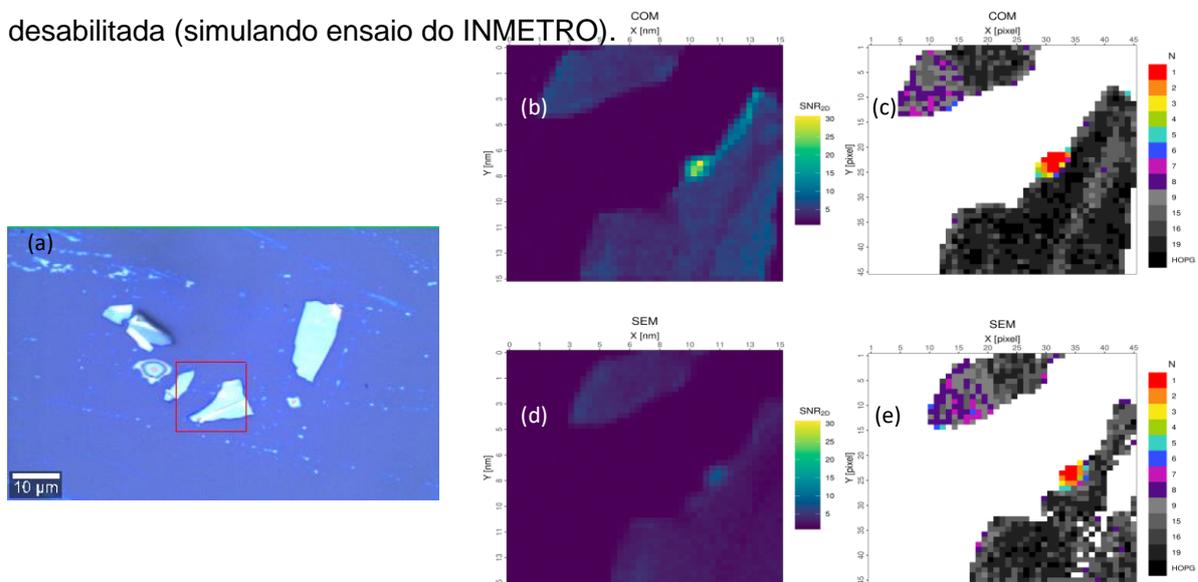


Figura 23: (a) Imagem óptica com magnificação de 50X para região da amostra de HOPG selecionada para teste de estabilização; (b) Mapa de calor da banda 2D com estabilização; (c) Número de camadas pelo protocolo da banda 2D com estabilização; (d) Mapa de calor da banda 2D sem estabilização e, (e) número de camadas obtido pelo protocolo da banda 2D sem estabilização.

O resultado do teste de estabilização está apresentado na Figura 23. É possível verificar nas Figuras 23 (b) e (c) que a varredura é realizada sem a perda do foco, enquanto que nas Figuras (d) e (e) ocorre uma perda de foco que ocasiona na perda de algum sinal Raman em regiões pontuais. Esse resultado corrobora com as observações feitas entre as medições do estudo interlaboratorial 2.

Embora tenha se notado essa influência do foco nos resultados devido às diferenças intrínsecas dos equipamentos, as curvas de distribuição dos parâmetros cristalinos do grafeno indicam um comportamento parecido entre as medições. As Figuras 24 e 25 mostram as distribuições para os parâmetros L_a e L_D , respectivamente.

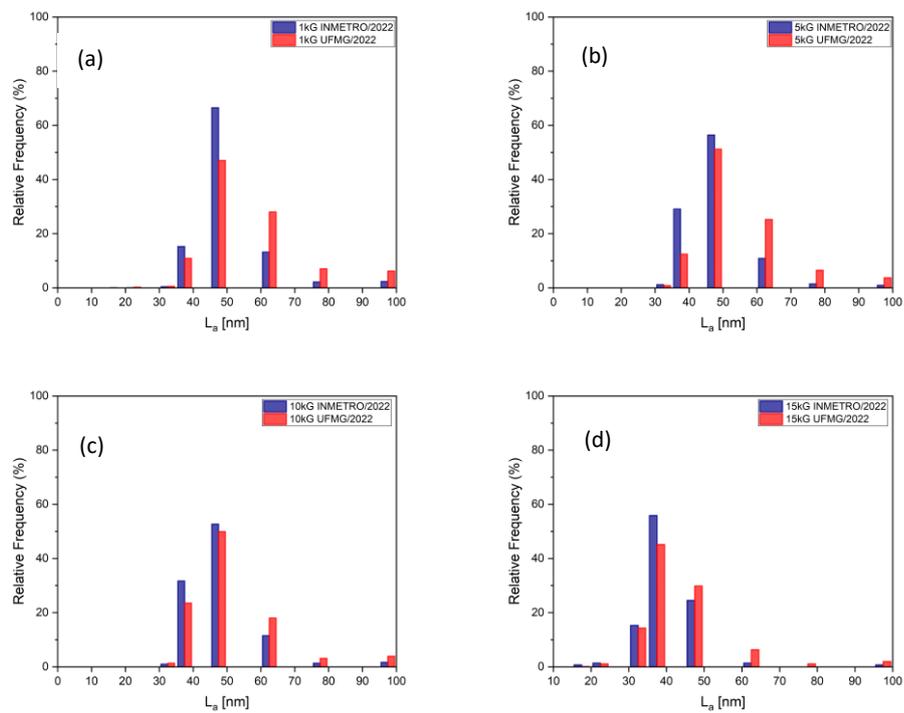


Figura 24: Distribuição de L_a para (a) amostra 1k G; (b) amostra 5k G; (c) amostra 10k G; (d) amostra 15k G.

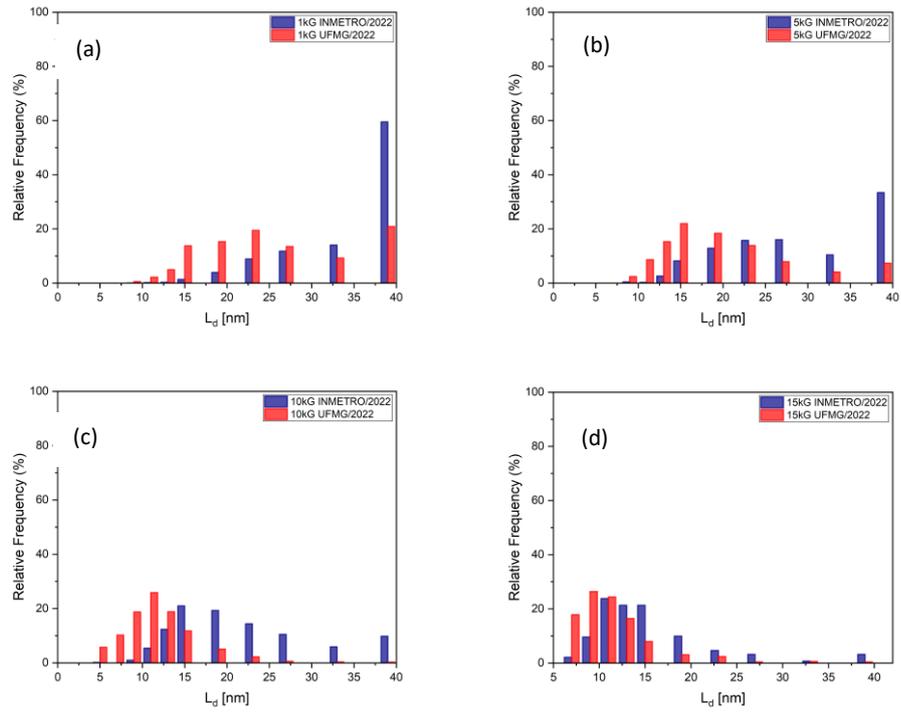


Figura 25: Distribuição de L_D para (a) amostra 1k G; (b) amostra 5k G; (c) amostra 10k G; (d) amostra 15k G.

O número de camadas acopladas foi determinado pelo protocolo da banda 2D (SILVA et al., 2020) é apresentado na Figura 26.

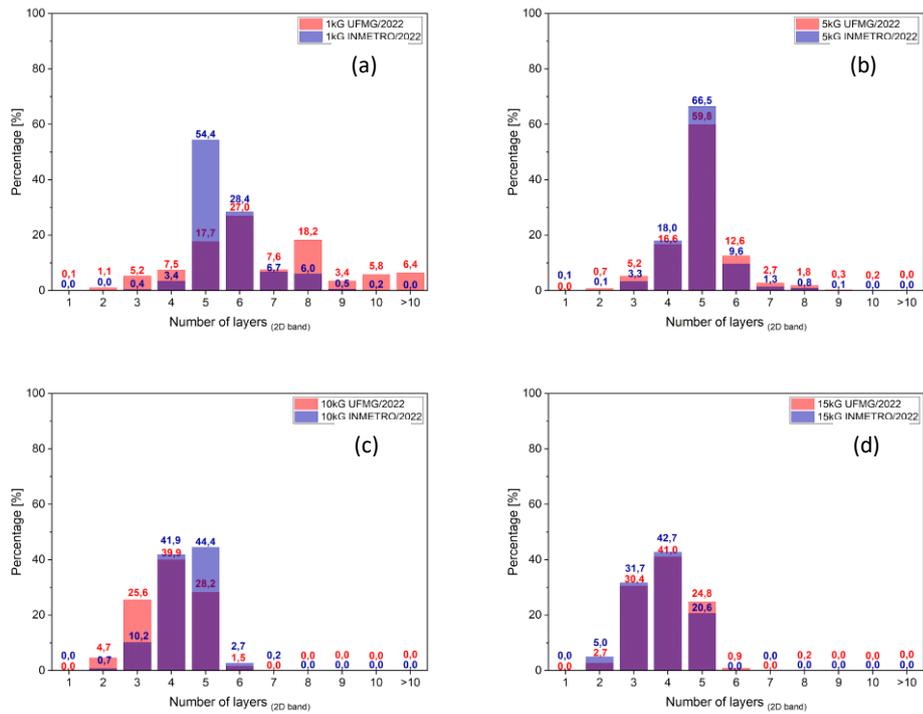


Figura 26: Histogramas número de camadas acopladas definido a partir do protocolo da banda 2D (a) amostra 1k G; (b) amostra 5k G; (c) amostra 10k G; (d) amostra 15k G.

Os histogramas da Figura 26 determinados pelas medições da UFMG e INMETRO apresentam similaridades entre si, especialmente considerando a região de maior concentração de dados.

É importante ressaltar que as diferenças existentes entre os equipamentos, tais como o tamanho de pixel da CCD, que está relacionado com a resolução espectral, influenciam nos dados obtidos e, conseqüentemente, nos parâmetros calculados. Por esta razão, desvios nas medições e resultados podem ocorrer e serem difíceis de avaliar através de um único valor estatístico (D10, D50, D90, por exemplo). A análise dos resultados através de uma curva geral de comportamento de um conjunto representativo de dados pode gerar conclusões mais assertivas. No entanto, uma comparação estatística entre curvas de distribuição de dados é necessária para validação.

7.2.2 Microscopia de força atômica

As amostras 1kG_2022, 5kG_2022, 10kG_2022 e 15kG_2022 também foram analisadas através da técnica de AFM para determinação do número de camadas do grafeno.

Para o estudo comparativo 2, as condições experimentais foram mantidas, exceto pela quantidade de regiões analisadas que, ao invés de uma (como no estudo comparativo 1), foram obtidas três imagens em cada amostra. A partir das imagens de AFM, foram determinados o tamanho lateral (nm) e o número de camadas em fração numérica, volumétrica e em área.

As Figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam a distribuição do número de camadas em função do tamanho lateral dos flocos.

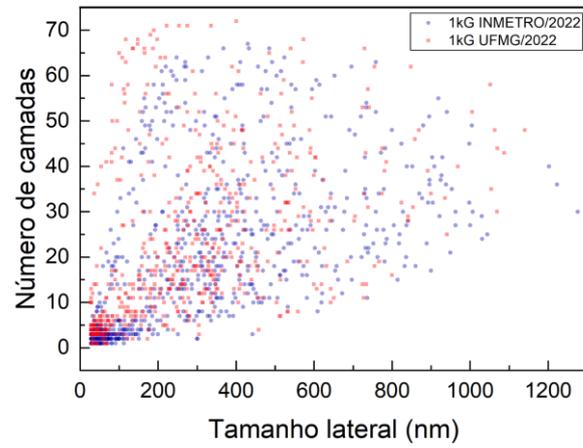


Figura 27: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 1k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

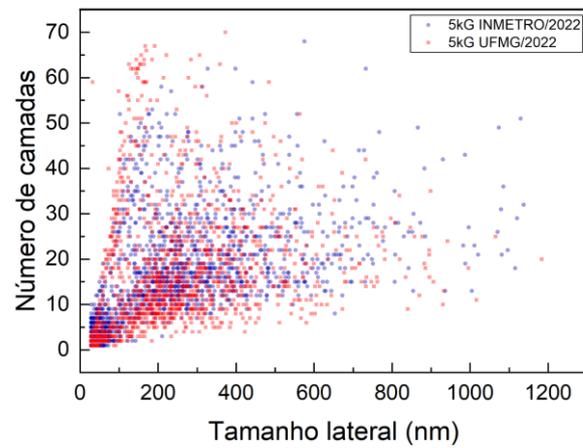


Figura 28: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 5k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

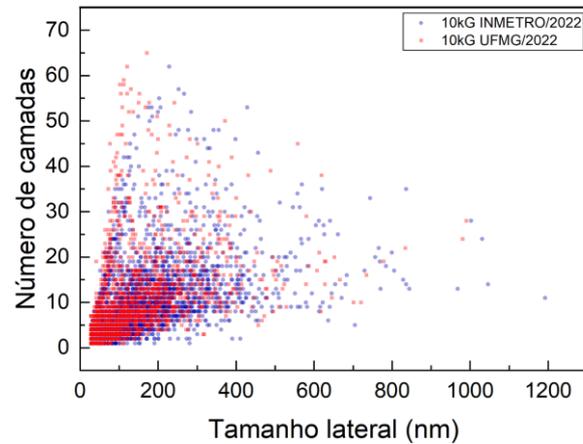


Figura 29: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 10k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

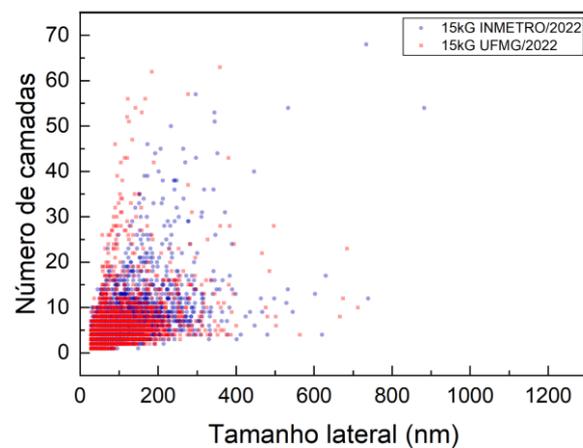


Figura 30: Gráfico de distribuição de número de camadas em função do tamanho lateral das amostras 15k G para medidas realizadas no INMETRO e UFMG.

As amostras analisadas neste estudo comparativo 2 foram obtidas de um outro processo de centrifugação (nomeado como cascata). Nota-se que as amostras 1k G e 5k G apresentam uma maior dispersão de dados quando comparadas às amostras 10k G e 15k G.

As Figuras 31, 32, 33 e 34 apresentam os histogramas de distribuição de número de camadas em fração numérica, em área e volume.

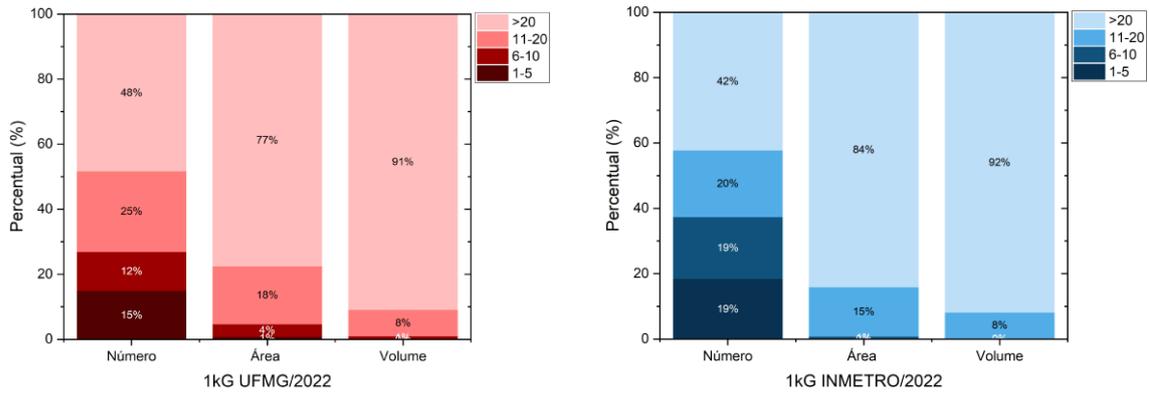


Figura 31: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 1k G UFMG/2022 e, (b) 1k G INMETRO/2022.

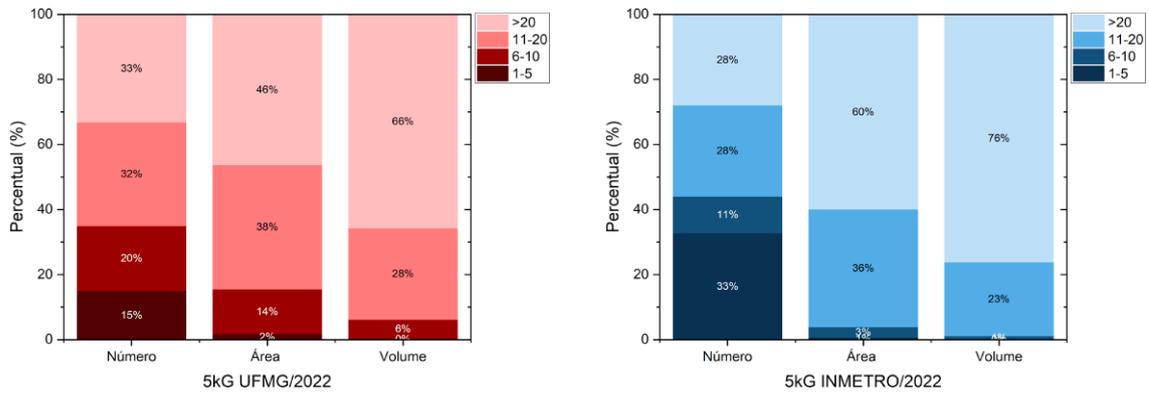


Figura 32: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 5k G UFMG/2022 e, (b) 5k G INMETRO/2022.

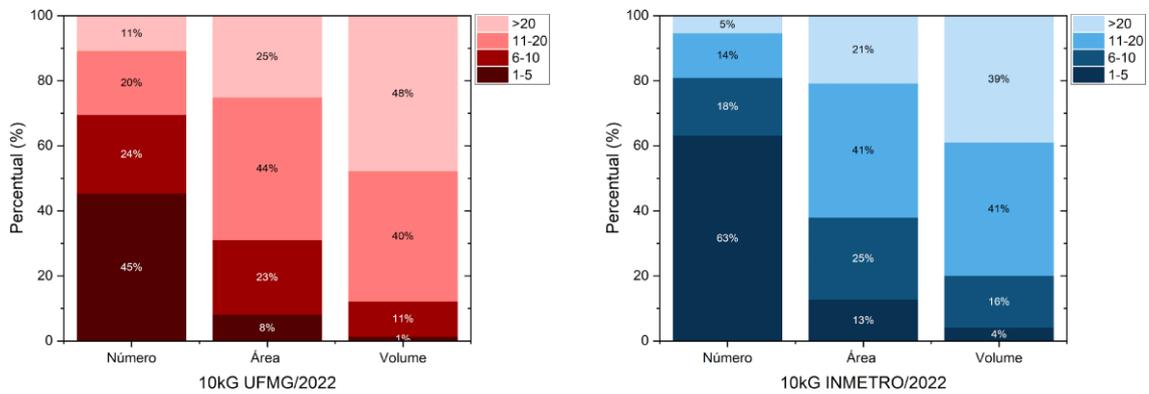


Figura 33: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 10k G UFMG/2022 e, (b) 10k G INMETRO/2022.

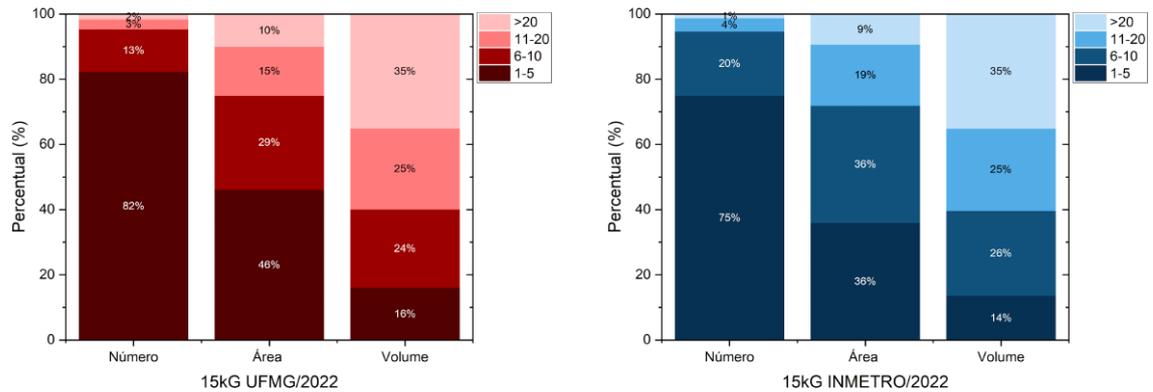


Figura 34: Estatísticas das distribuições por número, área e volume das partículas determinadas por AFM (a) 15k G UFMG/2022 e, (b) 15k G INMETRO/2022.

Assim como no estudo anterior, os resultados de número de camadas foram resumidos e apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Número de camadas de grafeno, em percentual, definidos a partir da técnica de AFM para medições realizadas no estudo comparativo 2.

Número de camadas de grafeno (%)					
		UFMG		INMETRO	
		1-10	>10	1-10	>10
1kG_2022	Número	27	73	37	63
	Área	5	95	1	99
	Volume	1	99	0,3	99,7
5kG_2022	Número	35	65	44	56
	Área	16	84	4	96
	Volume	6	94	1	99
10kG_2022	Número	69	31	81	19
	Área	31	69	38	62
	Volume	12	88	20	80
15kG_2022	Número	95	5	95	5
	Área	75	25	72	28
	Volume	40	60	40	60

Os resultados de AFM obtidos no estudo comparativo 2 foram muito semelhantes ao observado no estudo comparativo 1, o que pode induzir à conclusão de que a escolha de uma ou três regiões não influenciou na análise. Entretanto, ressalta-se que as amostras do estudo 1 e do estudo 2 são diferentes, e o número de flocos analisados por uma mesma dimensão de área variou substancialmente entre os estudos. Isto é, o número de flocos contemplados

em uma região do estudo 1 foi próximo ao número de flocos analisados em três regiões do estudo 2. Portanto, não houve um aumento significativo entre a quantidade de flocos analisada, já que a amostra é advinda de um outro processo de centrifugação e isso interferiu nas características e dimensões dos flocos.

Um fator que deve ser mencionado é a influência da homogeneidade da amostra para garantir a reprodutibilidade dos ensaios. Nota-se que as amostras 10kG_2022 e 15kG_2022 apresentaram resultados próximos para as medições realizadas na UFMG e no INMETRO, e essa proximidade é visualizada no estudo comparativo 1. Ou seja, embora não seja possível afirmar que os dados são estatisticamente equivalentes por falta de análise estatística comparativa, em algumas amostras os resultados encontrados foram próximos, o que sugere que essas amostras possuem uma maior homogeneidade de partículas.

Como as regiões analisadas são aleatórias, a quantidade de flocos varia em áreas com mesma dimensão. Nota-se que a quantidade de flocos presentes nas três regiões medidas pelo INMETRO e UFMG diferem entre si, e isso é mais pronunciado para as amostras 1k G e 5k G, o que também é uma consequência da heterogeneidade dessas amostras. Além dessa questão intrínseca do material, que é a heterogeneidade, tem-se a influência do analista na escolha da região analisada. Isso sugere que para amostras mais heterogêneas, a escolha de uma área maior poderia ser mais eficaz para minimizar tais problemas.

7.3 Considerações finais estudos comparativos 1 e 2

A partir das análises de espectroscopia Raman e AFM, pode-se notar que as informações coletadas pela técnica de AFM são mais influenciadas pela homogeneidade da amostra quando comparadas com as informações fornecidas pela espectroscopia Raman. A comparação interlaboratorial com a técnica de AFM forneceu resultados próximos entre si para as amostras 10k G e 15k G em ambos os estudos, o que sugere que essas amostras são mais homogêneas, já que com maior força de centrifugação tem-se uma separação dos flocos mais eficiente. O trabalho de (BACKES et al., 2020) mostra que o resultado da seleção do tamanho dos flocos em tamanho lateral e espessura depende das acelerações centrífugas, da densidade do material e do meio.

Os resultados provenientes do estudo interlaboratorial, utilizando o procedimento descrito neste trabalho, sugere que o mesmo pode ser utilizado para determinação do número de camadas através de AFM para amostras homogêneas. No entanto, é necessário um tratamento estatístico que valide os resultados e torne a comparação mais robusta. Em uma comparação interlaboratorial, a homogeneidade da amostra é imprescindível para minimizar fontes de variabilidade e eventuais discrepâncias de resultados (CHUI; BISPO; IAMASHITA, 2004). Para amostras mais heterogêneas, em que há a presença de uma variedade maior de

tamanho de flocos, como as amostras centrifugadas a 1k G e 5k G, o número de flocos analisados não foi suficiente para representar todo o conteúdo do material. Pode ser necessário a varredura em áreas maiores, de forma a englobar mais flocos na análise. Ainda, é necessário ressaltar a influência do analista nas medições.

O procedimento utilizado para técnica de espectroscopia Raman mostrou resultados promissores para qualificação do grafeno. Os resultados obtidos no estudo 1 mostraram que a potência utilizada foi alta e, quando isso foi alterado (estudo 2), os dados entre UFMG e INMETRO sugeriram proximidades entre si, ainda que tenha se observado a influência da estabilização do sinal ao longo da varredura. Os parâmetros calculados apresentaram um formato de curva de distribuição visualmente próximos entre si, mas uma validação estatística é necessária.

Diante disso, alguns procedimentos podem ser adotados para diminuir a interferência das características do equipamento utilizado nas análises, e também a heterogeneidade existente em uma amostra. Por exemplo: realizar a análise interlaboratorial em uma mesma região delimitada na amostra, adotar uma amostra padrão para calibração do equipamento, diminuir a área de varredura e selecionar mais regiões na amostra (para minimizar a perda de foco na varredura sem diminuir a quantidade de flocos analisados), são algumas das ações que podem ser tomadas para validar o procedimento de caracterização de grafeno por AFM e espectroscopia Raman aplicado nesta comparação interlaboratorial. A validação desse procedimento experimental permite que o mesmo seja proposto como uma norma brasileira para caracterização de grafenos obtidos por esfoliação em fase líquida.

Alguns desafios de comparações interlaboratoriais são vistos no trabalho de (BLUM et al., 2014). Este estudo de comparação interlaboratorial avaliou questões espectrais em medidas TERS (*Tip-enhanced Raman Spectroscopy*) realizadas em amostras equivalentes por laboratórios distintos e reportou diferenças em posições de pico que podem ser atribuídas a diferentes calibrações do espectrômetro, além de variações em intensidade, entre outros. No entanto, foi observado que, embora utilizando diferentes configurações, o mesmo padrão espectral foi obtido entre os laboratórios. Isso foi um avanço na nanometrologia e mostrou que o TERS pode ser utilizado como uma ferramenta nanoanalítica química para identificação de substâncias, embora ainda necessite progredir quanto à disponibilidade de uma amostra referência, um procedimento de medição e um método de calibração padronizado.

Posto isto, o estudo interlaboratorial pode ser uma etapa do processo de desenvolvimento da nanometrologia, permitindo a identificação de desafios e limitações que precisam ser superados para alcançar a validação de um procedimento operacional. A identificação prática de tais desafios e limitações tem potencial para gerar *insights* que resultarão em avanços no processo de desenvolvimento. Neste trabalho, sobretudo, os

procedimentos empregados contribuíram para uma visão sobre a variabilidade e eficácia do método e, após alguns ajustes e aprimoramentos, poderão ser utilizados para construção de procedimentos de medição robustos para caracterização e qualificação do grafeno.

8. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os estudos realizados neste trabalho identificaram fatores que influenciam os resultados de uma comparação interlaboratorial. Dentre os fatores, a homogeneidade do material foi o que mais contribuiu para a obtenção de resultados similares. Como as amostras de grafeno analisadas são obtidas por esfoliação em fase líquida e esse processo gera, naturalmente, materiais com diferentes tamanhos, as amostras centrifugadas em maiores forças de centrifugação, apresentaram maior separação por tamanho e, conseqüentemente, maior homogeneidade, o que refletiu nos resultados dessas amostras. Dessa forma, é possível concluir que a qualidade da amostra é um requisito fundamental para resultados reprodutíveis.

Influências intrínsecas dos diferentes equipamentos também foram observadas nos resultados obtidos. Além disso, os estudos interlaboratoriais apontaram a necessidade de uma comparação entre a distribuição dos dados ao invés de um único valor como média ou mediana, por exemplo. A avaliação dos resultados de forma isolada pode gerar conclusões indevidas. Para validação dos dados, uma análise estatística vigorosa se faz necessária.

Os procedimentos utilizados neste estudo interlaboratorial permitiram a obtenção de informações importantes acerca de número de camadas e tamanho lateral (AFM), bem como quantificação de defeitos e número de camadas acopladas (espectroscopia Raman). De maneira rápida todas as informações foram fornecidas através da análise no *software* customizado. Informações estas que contribuem para um controle de qualidade do grafeno e podem ser consideradas requisitos fundamentais para conhecimento do material em análise. A aplicação desses procedimentos em outros laboratórios, que não UFMG e INMETRO, e com amostras de grafeno de outros fornecedores, pode corroborar com o estudo aqui proposto.

Diante disso, intende-se apresentar os procedimentos utilizados e os respectivos resultados dos estudos interlaboratoriais para o GT 4 da Comissão de Estudo Especial da ABNT, para o tema Nanotecnologia, a fim de discutir aspectos imprescindíveis na caracterização do grafeno. Ademais, pretende-se que os resultados sejam considerados nas discussões do grupo de trabalho envolvendo o grafeno, de forma a contribuir para construção de uma norma brasileira para este material.

Tem-se como perspectivas futuras a análise estatística dos dados obtidos no estudo interlaboratorial entre UFMG e INMETRO para interpretar melhor os resultados e gerar compreensões que possam ser utilizadas em grupos de estudo que discutem a normalização do grafeno, como os grupos existentes na ABNT e ISO, objetivando aprimorar e acelerar o desenvolvimento das normas. Para esse fim, toda a indústria se beneficiaria com os padrões de forma a contribuir com o progresso da tecnologia.

A trajetória percorrida ao longo deste trabalho despertou o interesse da autora em investigar novas técnicas de caracterização e aplicá-las na caracterização de grafeno e materiais contendo grafeno. Tendo como exemplo o uso da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para caracterizar grafenos funcionalizados. Por conseguinte, almeja-se em um futuro próximo utilizar outras técnicas para o desenvolvimento de novos protocolos de qualificação do nanomaterial grafeno e relacioná-las com as técnicas já utilizadas neste trabalho.

É importante ressaltar que o desenvolvimento de instrumentação científica com foco na área de nanotecnologia pode contribuir para avanços na caracterização de grafeno e, conseqüentemente, na construção de normas para controle de qualidade para esse material. Por exemplo, a espectroscopia Raman com aumento de campo local (TERS) é uma técnica que surgiu nos anos 2000 e permite a caracterização da amostra pela obtenção de informação química e estrutural com resolução nanométrica (COSTA; JORIO, 2017). Avanços em TERS possibilitaram o acesso a propriedades de materiais que antes eram inacessíveis com técnicas convencionais (CAMPOS et al., 2018; RABELO et al., 2020; RABELO; MIRANDA; JORIO, 2019). Pretende-se no futuro implementar protocolos de medidas de grafenos baseados nessa técnica.

REFERÊNCIAS

ABNT. **Normas Publicadas.**

ABNT - DIRETIVA 3. **Adoção de Documentos Técnicos Internacionais.**

ARTHUR, D. et al. Carbon nanomaterial commercialization: Lessons for graphene from carbon nanotubes. **MRS Bulletin**, v. 37, n. 12, p. 1297–1306, 2012.

BACKES, C. et al. Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 243–255, 2017.

BACKES, C. et al. Production and processing of graphene and related materials. **2D Materials**, v. 15, p. 564–589, 2020.

BAE, S.; LEE, S.-K.; PARK, M. Large-Scale Graphene Production Techniques for Practical Applications. **Applied Science and Convergence Technology**, v. 27, n. 5, p. 79–85, 2018.

BILISIK, K.; AKTER, M. Graphene nanocomposites: A review on processes, properties, and applications. **Journal of Industrial Textiles**, v. 51, n. 3_suppl, p. 3718S-3766S, 2022.

BLIND, K. Driving forces for standardization at standardization development organizations. **Applied Economics**, v. 34, n. 16, p. 1985–1998, 2002.

BLIND, K.; MANGELSDORF, A. Alliance formation of smes: Empirical evidence from standardization committees. **IEEE Transactions on Engineering Management**, v. 60, n. 1, p. 148–156, 2013.

BLIND, K.; THUMM, N. Interrelation between patenting and standardisation strategies: Empirical evidence and policy implications. **Research Policy**, v. 33, n. 10, p. 1583–1598, 2004.

BLOEMEN, M. Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles. **Ku Leuven**, n. May, p. 1–157, 2015.

BLUM, C. et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy - An interlaboratory reproducibility and comparison study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, n. 1, p. 22–31, 2014.

BOGUE, R. Nanometrology: A critical discipline for the twenty-first century. **Sensor Review**, v. 27, n. 3, p. 189–196, 2007.

BRASIL. **Lei nº 10.973.** , 2004.

BRASIL. **DECRETO Nº 9.283.**

BRASIL. **Parecer nº 01/2019/CPCTI/PGF/AGU.** Disponível em: <<https://www.gov.br/agu/pt-br/composicao/procuradoria-geral-federal-1/consultoria-juridica/camara-permanente-da-ciencia-tecnologia-e-inovacao-1/acordo-de-parceria-para-pesquisa-desenvolvimento-e-inovacao-2013-appd-i>>. Acesso em: 22 dez. 2022.

CAMPOS, J. L. E. et al. Applications of Raman spectroscopy in graphene-related materials and the development of parameterized PCA for large-scale data analysis. **Journal of Raman**

Spectroscopy, v. 49, n. 1, p. 54–65, 2018.

CANÇADO, L. G. et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Materials**, v. 4, n. 2, 2017.

CHACHAM, H. et al. Controlling the Morphology of Nanoflakes Obtained by Liquid-Phase Exfoliation: Implications for the Mass Production of 2D Materials. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 12, p. 12095–12105, 2020.

CHANG, J. J.; HUNG, K. P.; LIN, M. J. J. Knowledge creation and new product performance: The role of creativity. **R and D Management**, v. 44, n. 2, p. 107–123, 2014.

CHOUNG, J. Y.; HAMEED, T.; JI, I. Catch-up in ICT standards: Policy, implementation and standards-setting in South Korea. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 79, n. 4, p. 771–788, 2012.

CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. DE A.; IAMASHITA, C. O. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 993–1003, 2004.

CLIFFORD, C. A. et al. The importance of international standards for the graphene community. **Nature Reviews Physics**, v. 3, n. 4, p. 233–235, 2021.

CO-NANOMET. Introductory Guide to Nanometrology. n. September 2015, 2010.

CODEMGE. **MGgrafeno**. Disponível em:
<<http://www.codemge.com.br/investidores/mggrafeno/>>. Acesso em: 22 dez. 2022.

COSTA, M. D. D. Desenvolvimento de instrumentação científica em nanotecnologia: inferências para nanoespectroscopia Raman a partir de Technology Roadmapping retrospectivo adaptado de duas tecnologias consolidadas. 2021.

COSTA, M. D. D.; JORIO, A. Espectroscopia Raman com Aumento de Campo Local: categorização da técnica no campo da instrumentação. **Delfos 2017: Multidisciplinaridade em inovação - futuro de mestres e doutores**, p. 22, 2017.

DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. **Global Nanotechnology Market - Industry Trends and Forecast to 2029**. Disponível em:
<<https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-nanotechnology-market>>.

DI SIA, P. Nanotechnology Among Innovation, Health and Risks. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 237, n. June 2016, p. 1076–1080, 2017.

DÖSCHER, H.; REISS, T. Graphene Roadmap Briefs (No. 1): innovation interfaces of the Graphene Flagship. **2D Materials**, v. 8, n. 2, 2021.

ETZKOWITZ, H. Research groups as “quasi-firms”: The invention of the entrepreneurial university. **Research Policy**, v. 32, n. 1, p. 109–121, 2003.

FERNANDES, T. F. D. et al. A semi-automated general statistical treatment of graphene systems. **2D Materials**, v. 7, n. 2, 2020.

GAO, X. A latecomer’s strategy to promote a technology standard: The case of Datang and TD-SCDMA. **Research Policy**, v. 43, n. 3, p. 597–607, 2014.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GRAPHENE-INFO. **Graphene: structure and shape**. Disponível em: <<https://www.graphene-info.com/graphene-structure-and-shape>>. Acesso em: 1 maio. 2023.

GRAPHENE USES. **Best Graphene Products 2021-2022**. Disponível em: <<https://www.grapheneuses.org/graphene-products/>>.

HAFIDZ, S. Inovação e ciclos econômicos em Scumpeter e Minsky. p. 32, 2012.

HAUCH, J. A. et al. Standardization as an Instrument to Accelerate the Development of Stable Emerging Photovoltaic Technologies—The IEC TS 62876-2-1:2018—Technical Specification for the Stability Testing of Photovoltaic Devices Enabled by Nanomaterials. **Energy Technology**, v. 8, n. 12, 2020.

IBRAHIM, A. et al. Graphene-based nanocomposites: Synthesis, mechanical properties, and characterizations. **Polymers**, v. 13, n. 17, 2021.

INMETRO. **Portaria Inmetro nº 425**. Disponível em: <<https://www.gov.br/inmetro/pt-br/assuntos/inovacao/apoio-a-inovacao/laboratorios-associados>>.

INMETRO. **Laboratórios Associados**. Disponível em: <<https://www.gov.br/inmetro/pt-br/assuntos/inovacao/apoio-a-inovacao/laboratorios-associados>>. Acesso em: 27 dez. 2022b.

INMETRO. **Apoio à inovação**. Disponível em: <<https://www.gov.br/inmetro/pt-br/assuntos/inovacao/apoio-a-inovacao>>. Acesso em: 22 dez. 2022.

INMETRO. **Divisão de Metrologia de Materiais**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/metmateriais.asp>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

ISO. **Deliverables - The different types of ISO publications**. Disponível em: <<https://www.iso.org/deliverables-all.html>>. Acesso em: 20 dez. 2022.

JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 2, 2021.

KARANA, E.; HEKKERT, P.; KANDACHAR, P. Material Considerations in Product Design : **Materials & Design**, v. 29, n. 6, p. 1081–1089, 2008.

KAULING, A. P. et al. The Worldwide Graphene Flake Production. **Advanced Materials**, v. 30, n. 44, p. 1–6, 2018.

LABNS. **Laboratório de Nanoespectroscopia**. Disponível em: <<https://www.labns.com.br/pt>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

LEACH, R. K. et al. Advances in engineering nanometrology at the National Physical Laboratory. **Measurement Science and Technology**, v. 23, n. 7, 2012.

LEDESMA, A. R. G.; DE ALMEIDA, M. F. L. Nanometrology, standardization and regulation of nanomaterials in Brazil: A proposal for an analytical-prospective model. **Journal of Technology Management and Innovation**, v. 8, n. SPL.ISS.3, p. 39–52, 2013.

LEE, X. J. et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98,

p. 163–180, 2019.

LIU, Z. et al. Lateral Size of Graphene Characterized by Atomic Force Microscope. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 252, n. 2, 2019.

LJUNGBERG, L. Y.; EDWARDS, K. L. Design, materials selection and marketing of successful products. **Materials and Design**, v. 24, n. 7, p. 519–529, 2003.

MEDEIROS, J. C. C. Novo arranjo para inovação nas instituições científicas, tecnológicas e de inovação (ICT): ambiente temático catalisador de inovação (ATCI) e a experiência da UFMG. 2020.

OECD/EUROSTAT. **Oslo Manual 2018: Guidelines for Collecting, Reporting and Using Data on Innovation**.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

PARK, S. The puzzle of graphene commercialization. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 11, p. 1–2, 2016.

POLLARD, A. J. Metrology for graphene and 2D materials. **Measurement Science and Technology**, v. 27, n. 9, p. 92001, 2016.

RABELO, C. et al. Linkage between micro- And nano-raman spectroscopy of defects in graphene. **Physical Review Applied**, v. 14, n. 2, p. 1, 2020.

RABELO, C.; MIRANDA, H.; JORIO, A. Tip-enhanced Raman Spectroscopy of Graphene. **INSCIT 2019 - 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers**, p. 1–6, 2019.

RAMBARAN, T.; SCHIRHAGL, R. Nanotechnology from lab to industry - a look at current trends. **Nanoscale Advances**, p. 3664–3675, 2022.

RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. A decade of graphene research: Production, applications and outlook. **Materials Today**, v. 17, n. 9, p. 426–432, 2014.

RAUEN, C.; TURCHI, L. Apoio à inovação por institutos públicos de pesquisa: limites e possibilidades legais da interação ICT-empresa. **Políticas de Apoio à Inovação Tecnológica no Brasil. Avanços Recentes, Limitações e Propostas de Ações**, 2017.

RIBEIRO, L. DA S.; LIMA, F. R.; DE ALMEIDA ANDRADE, H. M. V. Instituições Científicas E Tecnológicas No Brasil. **P2P E Inovação**, v. 5, n. 2, p. 108–132, 2019.

RUDRAPATI, R. Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries. **Intech**, v. 11, p. 13, 2016.

SANTOS MARTINS, P.; LEOPOLDO, S. **As Normas ISO e as Nanotecnologias: entre a autorregulação e o pluralismo jurídico**.

SCHUMPETER, J. A. Theory of economic development: An inquiry into profits, capital, credit, interest, and the business cycle. **New York: Oxford University**, 1934.

SHAPIRA, P.; GÖK, A.; SALEHI, F. Graphene enterprise: mapping innovation and business

development in a strategic emerging technology. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 9, 2016.

SHARMA, N. et al. Graphene: An overview of its characteristics and applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 2752–2755, 2021.

SHEW, A. Nanotechnology 's Future : Considerations for the Professional 1. p. 127–128, 2009.

SHTEIN, M. et al. Characterization of graphene-nanoplatelets structure via thermogravimetry. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 4076–4080, 2015.

SILVA, D. L. et al. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. **Carbon**, v. 161, p. 181–189, 2020.

SUR, U. K. Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, p. 1–12, 2012.

THE GRAPHENE COUNCIL. **The Graphene Classification Framework**. Disponível em: <<https://www.thegraphenecouncil.org/page/GCF>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

THOMPSON, J. D. **Organizations in action**.

TIWARI, S. K. et al. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 41, n. 4, p. 257–317, 2016.

TURNER, P. et al. International interlaboratory comparison of Raman spectroscopic analysis of CVD-grown graphene. **2D Materials**, v. 9, n. 3, 2022.

UFMG. **RESOLUÇÃO n° 05/2022**. Disponível em: <<https://ufmg.br/comunicacao/publicacoes/boletim/edicao/2115/politica-de-inovacao-e-regulamentada>>. Acesso em: 22 dez. 2022.

WANG, A. P.; HOU, C. E.; HUNG, S. W. Exploration of the evolution of nanotechnology from a patent co-classification perspective. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 3, p. 233–245, 2018.

ZHOU, X.; SHAN, M.; LI, J. R&D strategy and innovation performance: the role of standardization. **Technology Analysis and Strategic Management**, v. 30, n. 7, p. 778–792, 2018.

ZHU, Y. et al. Mass production and industrial applications of graphene materials. **National Science Review**, v. 5, n. 1, p. 90–101, 2018.

ZHU, Y. et al. Graphene standardization: The lesson from the East. **Materials Today**, v. 47, n. August, p. 9–15, 2021.

ZURUTUZA, A.; MARINELLI, C. Challenges and opportunities in graphene commercialization. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 730–734, 2014.