

Ensaio de proficiência como ferramenta para garantia da qualidade de medições de propriedades de nanopartículas

V S Oliveira¹, S M Landi¹ e T O Araujo²

¹Laboratório de Propriedades Termofísicas e Espectroscopias, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Duque de Caxias, 25250-020, Brasil

²Laboratório de Análises Inorgânicas, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Duque de Caxias, 25250-020, Brasil

vsdeoliveira@colaborador.inmetro.gov.br

Resumo. Medições em níveis nanométricos vêm ganhando importância em função do avanço do setor nanotecnológico. Áreas importantes como a de fármacos, cosméticos, meio ambiente, materiais, química, demandam por técnicas de medição capazes de fornecer resultados de medidas dimensionais com a precisão e exatidão requeridas por estes setores. Assim, a comparação de resultados com uma referência externa, através de programas de ensaios de proficiência, permite que laboratórios demonstrem suas competências e capacidade metrológica para o atendimento das demandas de produção, pesquisa em nanotecnologia e exigências normativas. A realização de um ensaio de proficiência para o setor de nanotecnologia visa, sobretudo, contribuir para a disseminação de métodos padronizados de medição, uma vez que existem poucos métodos disponíveis nessa área, para a garantia da qualidade e da consistência dos resultados, entre outros.

1. Desafios das medições na escala nanométrica

A nanotecnologia é um campo da ciência inovador e abrangente, voltado para a compreensão, controle e aplicação das propriedades da matéria em escala nanométrica (faixa de 1 a 100 nanômetros). Materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões nessa escala, são denominados nanomateriais. Quando as três dimensões externas do nanomaterial estão compreendidas na escala nanométrica, ele é classificado como uma nanopartícula [1]. O tamanho reduzido confere aos nanomateriais propriedades físicas, químicas, ópticas, magnéticas e mecânicas únicas e distintas quando comparadas com suas contrapartes de tamanho macroscópico. Essas propriedades são amplamente exploradas em várias aplicações tecnológicas e industriais. Entre os nanomateriais, as nanopartículas (NP) metálicas têm sido utilizadas em um grande número de produtos [2]. Nanopartículas de ouro (AuNP), especialmente, são interessantes para produção e pesquisa, dada a sua facilidade de manipulação e sua biocompatibilidade.

O avanço significativo da nanotecnologia torna as medições na nanoescala cada vez mais relevantes. O conhecimento das propriedades dimensionais das nanopartículas, como o tamanho médio e a distribuição de tamanho é importante para inúmeras aplicações, visto que estas propriedades têm relação direta com o desempenho de materiais, além de ser essencial para entender os efeitos toxicológicos das nanopartículas na saúde e no meio ambiente e para o controle de qualidade da produção. Técnicas convencionais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão

(MET), espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) podem ser empregadas para determinação das propriedades dimensionais de NP.

Além dos parâmetros dimensionais, é importante que se saiba a concentração em número de nanopartículas. A Recomendação da Comissão Europeia nº 2022/C229/01[3], destaca a importância de apresentar a distribuição de tamanho de um material com base nesse parâmetro, para fins regulatórios, visto que partículas de tamanho nanométrico podem ter efeitos diferentes dependendo de sua concentração em número, independentemente de sua massa ou superfície. Uma das técnicas que podem ser usadas para a determinação da concentração em número de nanopartículas é a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado para partícula única (spICP-MS). Essa técnica, além de possibilitar a determinação da concentração em número de partículas, fornece o tamanho médio, a distribuição de tamanho e a concentração de metal dissolvido na amostra de forma simultânea.

No entanto, medições na escala nano apresentam desafios específicos, como o preparo adequado, homogeneidade e estabilidade das amostras, aquisição de sinais analíticos, presença de matrizes complexas (nanopartículas em cosméticos e materiais biológicos, por exemplo), o que requer, muitas vezes, que métodos de medição já consolidados sejam modificados ou que novas metodologias sejam desenvolvidas. A exemplo disto, laboratórios e institutos nacionais de metrologia (INM) vêm aprimorando a técnica de spICP-MS [4]. Desenvolvida inicialmente por Degueldre e colaboradores [5], o spICP-MS tem grande potencial para se tornar o método padrão para a caracterização de nanopartículas metálicas suspensas em meio líquido (suspensões coloidais) [5], dada a facilidade no preparo de amostras, pequeno volume de amostra necessário para análise e rapidez dos resultados, quando comparada às técnicas de microscopia, por exemplo. Porém ainda são necessários aprimoramentos e estudos comparativos a fim de garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados, o que é especialmente importante quando se tratam de métodos novos. Nesse sentido, esforços vêm sendo empregados a fim de se avaliar a consistência de resultados obtidos por diferentes técnicas e por diferentes laboratórios, através de comparações interlaboratoriais e programas de ensaios para atestar a competência dos laboratórios nessas medições.

2. Comparações interlaboratoriais e ensaios de proficiência na área de nanotecnologia

As comparações interlaboratoriais são de extrema relevância para garantir a qualidade, confiabilidade e segurança das pesquisas e aplicações de produtos, seja qual for a escala de medição. Desempenham um papel importante no estabelecimento de padrões, segurança dos produtos e avanço do conhecimento científico. Quando se tratam de nanomateriais essas práticas são fundamentais para o desenvolvimento sustentável e seguro das aplicações baseadas em nanotecnologia. A fim de avaliar a consistência das medições de diferentes laboratórios, validar e aprimorar atividades laboratoriais, garantindo a produção de resultados precisos e confiáveis, promover o desenvolvimento científico e tecnológico em diversas áreas do conhecimento, entre outros, é que são organizadas as comparações interlaboratoriais por diversas instituições no âmbito nacional e internacional.

Um estudo aplicado pelo centro de pesquisa *Joint Research Center, Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM JRC), em 2014, avaliou os resultados da determinação do tamanho de partículas, concentração em massa e concentração em número de nanopartículas de prata (AgNP), determinados por spICP-MS, por diferentes laboratórios [5]. Os resultados mostraram uma baixa reprodutibilidade do método, apontando a necessidade de melhorias. Já em 2015, uma série de comparações interlaboratoriais utilizando material de referência de AuNP foi organizada pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), a fim de avaliar alguns parâmetros de desempenho do método, como reprodutibilidade, recuperação e precisão para tamanho de AuNP utilizando a técnica de spICP-MS. Os resultados entre os laboratórios foram consistentes, mas foi identificada dificuldade em se determinar concentração do número de AuNP pelo método [4]. Em 2017, o grupo de trabalho de análises inorgânicas (*Inorganic Analysis Working Group, IAWG*) do Comitê Consultivo de Quantidade de substância: Metrologia Química e Biologia, (CCQM) iniciou as discussões sobre as necessidades metrologicas para nanopartículas. Um estudo piloto internacional foi organizado (CCQM-P194:

Concentração numérica de nanopartículas coloidais em suspensão líquida) [4], coordenado pelo Laboratório de Química do Governo (LGC), no Reino Unido. O objetivo foi avaliar a comparabilidade dos resultados das medições de concentração em número partículas de AuNP por spICP-MS com os resultados de outras técnicas fornecidas pelo Grupo de Trabalho Análise de Superfície (SAWG). Os resultados obtidos concordaram bem com várias outras técnicas, muitas das quais são bem estabelecidas, conforme mostra a figura 1[4]. A próxima comparação organizada pelo IAWG para nanopartículas se dará através do CCQM-K166/P210 (Concentração numérica de nanopartículas coloidais em suspensão líquida), na qual o Brasil será representado pelo Inmetro, através do Laboratório de Análises Inorgânicas (Labin), da Divisão de Metrologia Química (Dquim). O objetivo é demonstrar a comparabilidade formalmente e habilitar solicitações de Capacidade de Medição e Calibração (CMC).

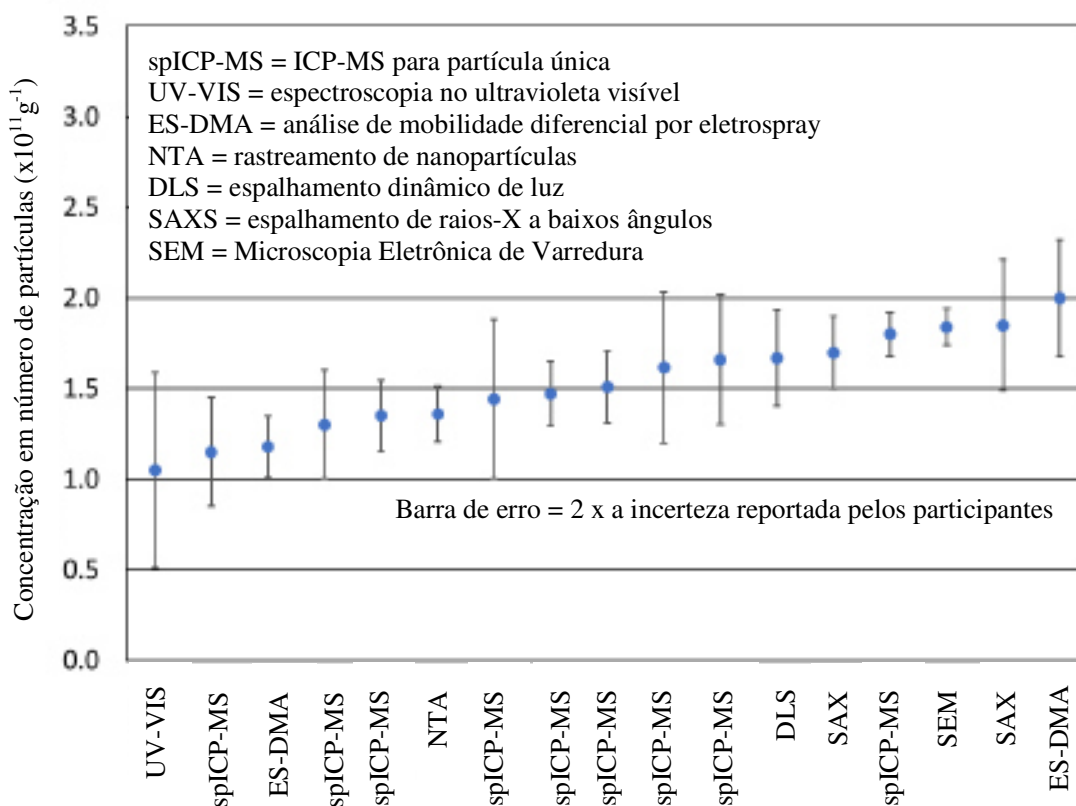


Figura 1. Comparação entre os resultados da concentração em número de partículas com diversas técnicas já consolidadas. Os dados foram extraídos do documento: *CCQM Working Group on Inorganic Analysis (IAWG) Strategy for 2021-2030*, de dezembro de 2020[4]. É possível observar a concordância dos resultados das medições por spICP-MS informadas pelos laboratórios, quando comparados a resultados utilizando outras técnicas.

Por outra parte, é fundamental que laboratórios de ensaio e calibração tenham sua competência comprovada para medições em sua área, seja qual for a escala de medição, a fim de garantir a qualidade adequada aos fins a que se destinam. Uma maneira de demonstrar essa competência e garantir a confiabilidade e a qualidade dos resultados analíticos é por meio da participação dos laboratórios de ensaio e calibração em ensaios de proficiência (EP). Ensaios de proficiência consistem na avaliação do



desempenho do participante através de comparações de resultados obtidos por diferentes laboratórios, com base em critérios preestabelecidos [6]. Essas comparações possibilitam avaliar a competência técnica e capacidade metrológica de laboratórios para o atendimento das demandas de produção e pesquisa. Além disso, permitem avaliar a qualidade das medições, identificar possíveis discrepâncias, estimular o aprimoramento das técnicas empregadas, possibilitam o reconhecimento de resultados de ensaios em nível nacional e internacional, entre outros.

A norma ISO/IEC 17043 é a norma internacionalmente reconhecida para o ensaio de proficiência. No Brasil, foi adotada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como a NBR ISO/IEC 17043 [6]. Essa norma estabelece os requisitos gerais para a competência de provedores de ensaios de proficiência e abrange aspectos como a seleção e recrutamento de participantes, o desenvolvimento dos itens de ensaio, a implementação dos ensaios, a análise dos resultados e a divulgação dos relatórios de proficiência. Ao seguir essa norma, os provedores de EP garantem que suas atividades são realizadas de forma imparcial, confiável e consistente, atendendo aos critérios de qualidade e de competência estabelecidos internacionalmente.

2.1. Mecanismos para a realização de um ensaio de proficiência

De acordo com a NBR ISO/IEC 17043, o provedor do ensaio de proficiência deve planejar o programa de ensaio de proficiência (PEP), identificar os processos que afetam diretamente a qualidade do programa, e documentar um plano de trabalho antes do seu início que aborde os objetivos, a finalidade e o projeto básico do EP. Informações como critérios a serem atendidos para a participação, número e tipos de participantes esperados no EP, seleção do(s) mensurando(s) ou característica(s) de interesse, descrição da faixa de valores ou características que podem ser esperados para os itens de ensaio de proficiência, análises estatísticas a serem usadas, critérios para a avaliação de desempenho dos participantes, entre outros. O modelo de planejamento de um EP envolve várias etapas e considerações importantes, incluindo:

2.1.1. Objetivos do ensaio de proficiência: é essencial estabelecer claramente os objetivos do EP, identificando os parâmetros e as características a serem avaliados. Esses objetivos podem variar dependendo do campo de aplicação e dos requisitos específicos dos participantes.

2.1.2. Preparação dos itens de ensaio: os itens de ensaio devem ser preparados de acordo com o descrito no planejamento e em quantidade suficiente para eventual substituição em caso de perda ou dano durante a distribuição, por exemplo. O modelo de planejamento deve incluir critérios para a seleção dos itens de ensaio, levando em consideração a representatividade, a estabilidade e a homogeneidade dos materiais. Os materiais devem ser escolhidos de forma a abranger uma ampla gama de características e condições relevantes para o ensaio.

2.1.3. Definição dos critérios de desempenho: O modelo de planejamento deve estabelecer critérios claros e objetivos para avaliar o desempenho dos participantes no EP. O provedor de ensaio de proficiência deve usar métodos válidos de avaliação de acordo com o propósito do EP. Esses critérios podem incluir limites de aceitação, tolerâncias e outros indicadores de desempenho que permitam a comparação dos resultados obtidos. É uma atividade que não pode ser subcontratada.

2.1.4. Modelo estatístico: O provedor do ensaio de proficiência deve estabelecer um modelo estatístico adequado para analisar os resultados dos participantes do ensaio de proficiência. Esse modelo deve levar em consideração aspectos como a distribuição dos valores de ensaio esperados, a variabilidade dos resultados e as incertezas associadas às medições. A escolha do modelo estatístico correto é crucial para uma interpretação precisa e confiável dos resultados e depende da natureza dos dados (quantitativos ou qualitativos), da estrutura do experimento e de outros requisitos específicos do EP. O modelo estatístico deve ser capaz de identificar resultados discrepantes (outliers), que podem ser causados por erros



sistemáticos, erros aleatórios ou outros fatores. É importante que o provedor do ensaio de proficiência defina critérios claros para identificar e tratar esses resultados, garantindo a integridade dos dados e evitando distorções na avaliação da competência do participante. O provedor do EP é responsável por selecionar e aplicar um modelo estatístico adequado ao contexto do ensaio de proficiência, de acordo com os objetivos do programa. Uma comparação interlaboratorial preliminar pode ser usada na ausência de informações confiáveis e necessárias para elaborar um modelo estatístico.

2.1.5. Determinação do tamanho e composição do grupo de participantes: O modelo de planejamento deve especificar o tamanho adequado do grupo de participantes do EP, considerando a representatividade estatística e a relevância para o campo de aplicação. Deve haver um número mínimo de participantes a fim de garantir que os objetivos do modelo estatístico sejam atendidos. A composição do grupo de participantes deve levar em conta a diversidade de tipos de laboratórios, métodos de ensaio, equipamentos e outras variáveis relevantes.

2.1.6. Estabelecimento do cronograma e dos prazos: O modelo de planejamento deve definir o cronograma do EP, incluindo prazo para inscrição, envio de resultados e emissão de relatórios. Esses prazos devem ser estabelecidos de forma a permitir um tempo adequado para a preparação, execução e análise do(s) ensaio(s).

2.1.7. Documentação dos procedimentos e requisitos: O modelo de planejamento deve garantir que todos os procedimentos e requisitos necessários para a realização do EP sejam documentados de forma clara e completa. Isso inclui detalhes sobre as instruções aos participantes, o método de coleta e análise de resultados, a comunicação de informações relevantes e a avaliação do desempenho.

3. Principais resultados dos ensaios de proficiência para medições de propriedades de nanopartículas realizados no Brasil

Como visto anteriormente, os ensaios de proficiência desempenham um papel fundamental ao fornecer uma avaliação objetiva e comparativa da competência dos laboratórios em realizar medições. No contexto da nanotecnologia, essa abordagem contribui para assegurar a confiabilidade dos resultados, estabelecer padrões de excelência e impulsionar o avanço do setor, proporcionando maior segurança e qualidade nos produtos e processos que fazem uso de nanomateriais.

Nesse sentido, o Inmetro coordenou o primeiro ensaio de proficiência do Brasil voltado para medições dimensionais de nanopartículas. A primeira rodada do EP (Dimensão de Nanopartículas de Ouro em Suspensão) ocorreu no período de agosto de 2019 a março de 2020 e visou contribuir para a disseminação de métodos padronizados de medição de tamanho de nanopartículas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espalhamento de luz dinâmico (DLS) [7]. Os métodos de medição escolhidos permitiram avaliar tanto a qualidade da suspensão das NP no meio líquido, como a qualidade de dispersão das mesmas numa superfície. No total, foram dezesseis participantes inscritos (um laboratório informou desistência à coordenação), dos quais, treze submeteram resultados para DLS e dos cinco inscritos para MET, três submeteram resultados destas medições. O EP teve como objetivos: (i) avaliar o desempenho de laboratórios para os ensaios propostos; (ii) identificar eventuais problemas de medição de tamanho de NP por MET e DLS; (iii) contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições de tamanho de NP por MET e DLS nos laboratórios nacionais; (iv) contribuir para a melhoria contínua das técnicas de medição de cada laboratório.

Com relação à técnica de DLS, apenas um dos participantes obteve um resultado discrepante em relação ao valor designado pelo Inmetro e aos resultados dos outros participantes, identificado através da aplicação do teste estatístico de Grubbs (*outlier*).

Já em relação à técnica MET, o resultado apresentado por um participante ficou relativamente discrepante em relação ao valor designado pelo Inmetro. Contudo, o comitê técnico organizador do EP identificou um possível erro de cálculo do diâmetro circular equivalente informado, tendo como base os valores apresentados na planilha de dados complementares enviada pelo participante. Um único participante fez uma avaliação da incerteza de medição e apresentou os valores medidos por dois operadores diferentes e a correspondente contribuição para a incerteza. Porém, o fator de abrangência informado era inconsistente, uma vez que o valor mínimo para o fator de abrangência que pode ser obtido em uma distribuição T para uma probabilidade de abrangência de 95 % é de 1,96, e o valor informado foi de 1,09. Nenhum dos participantes seguiu corretamente o protocolo do EP para a seleção do marco de medição, o que pode introduzir viés (tendência) nos resultados. Um participante usou ferramentas para tratamento de dados que podem impedir uma tendência no resultado. Dois participantes analisaram um número fixo de partículas por grade e o comitê técnico avaliou ser muito improvável obter imagens mantendo um número fixo de partículas, sugerindo-se que esses participantes tenham seguido algum critério de seleção (ou truncamento de dados), o qual não foi explicado, que podem ter provocado um viés no resultado final da sua medição. Outro desvio de protocolo evidenciado pelos organizadores, foi o uso da *função watershed* por dois participantes para separar as partículas em contato, embora tenha sido indicado explicitamente não fazer. O comitê organizador também identificou que as explicações apresentadas no formulário ao clicar nas células para digitar os resultados foram muitas vezes ignoradas e um equívoco em todos os resultados apresentados para o cálculo da moda, onde foi usado o algoritmo do MS Excel® e não o gráfico da distribuição como solicitado pelos organizadores.

De acordo com os resultados do EP, os organizadores concluíram que o estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos participantes. Ressaltaram a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP, que constitui uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições dos laboratórios, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade. O comitê também concluiu que possivelmente algum dos fatores como: insegurança na medição, complexidade do método, indisponibilidade de instrumentos ou falta de interesse do participante, ainda pareceu prevalecer e, que ficara evidente que ainda era necessária uma disseminação mais ativa dos métodos padronizados de medição e das vantagens de se ter os laboratórios com a sua competência evidenciada. Portanto, é de grande relevância disseminar ativamente os métodos padronizados de medição e incentivar a competência dos laboratórios.

4. Próximos ensaios de proficiência na área de nanotecnologia

O ensaio de proficiência é uma ferramenta importante para manter a credibilidade do laboratório junto a clientes e reguladores. Como projetos de EP futuros, sob a coordenação do Inmetro, estão previstas: (i) a segunda rodada para medições dimensionais de nanopartículas para o primeiro semestre de 2024 utilizando a técnica de DLS, que seguirá um planejamento similar ao realizado na primeira rodada; (ii) a primeira rodada para medição de concentração em número de nanopartículas utilizando a técnica de spICP-MS, ainda sem previsão de início. Ambos terão AuNP como item de ensaio. Os esboços dos planos de trabalho dos dois PEP já foram elaborados e estão sendo avaliados internamente pelos comitês organizadores.

A primeira rodada para medição de concentração em número de AuNP será o primeiro PEP realizado no Brasil voltado para esse segmento. A técnica de spICP-MS foi selecionada dada a sua relevância para a caracterização de nanopartículas. A técnica tem sido cada vez mais usada em laboratórios mundo afora, devido à fatores como alta sensibilidade, especificidade elementar e preparação mínima de amostra necessária. O desenvolvimento e aprimoramento de *hardware* e *software* disponíveis comercialmente favoreceu a adoção mais ampla dessa técnica, antes usada predominantemente por laboratórios

especializados. Contudo, no Brasil, são poucos os laboratórios que dispõem do equipamento, ou do *software* específico para medição de NP com método validado, o que torna a comparação dos resultados obtidos por estes laboratórios extremamente relevante para a garantia da qualidade das edições.

A primeira etapa do desenvolvimento do EP para medição de concentração em número de AuNP consistiu na elaboração do plano de trabalho, que está sendo avaliado internamente pelo comitê organizador, como mencionado. As partes interessadas nessa atividade de EP são os laboratórios que atuam na área de nanotecnologia, acreditados ou não, e o Labin. Como item de ensaio, será distribuído entre os participantes do programa, AuNP com tamanho nominal de 50 nm. O material será sintetizado nas dependências do Inmetro, na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat), que dispõe de uma infraestrutura adequada e pessoal capacitado, tanto para a síntese, quanto para os estudos de homogeneidade e estabilidade do material. A caracterização das amostras para concentração em número de AuNP será conduzida pela equipe do Labin, na Dquim.

A previsão de duração do EP é de oito meses, a contar da aprovação do plano de trabalho até o envio de relatório final aos participantes. Os laboratórios terão cerca de dois meses para submeter seus resultados, de acordo com a data estabelecida no cronograma do programa. Os participantes do EP deverão utilizar seus métodos de medição rotineiros na análise da amostra e toda orientação quanto ao manuseio do item de ensaio, possíveis fontes de erro, preparo e acondicionamento, registro das medições e envio dos resultados serão disponibilizadas no protocolo do EP.

A avaliação do desempenho dos participantes se dará por meio da comparação dos resultados com o valor designado pelo Inmetro. Para a avaliação dos resultados, será utilizado o índice z (z -score), um dos critérios da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011. Esse índice representa uma medida da distância relativa do resultado da medição do laboratório em relação ao valor designado do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado. A incerteza-padrão combinada do valor designado levará em consideração a contribuição da incerteza gerada pela homogeneidade, estabilidade (armazenamento), estabilidade de transporte e caracterização, conforme descrito nos documentos internos da qualidade da Dquim.

Os ensaios de proficiência e as comparações interlaboratoriais promovidos pelo Inmetro, já concluídos e os que estão em andamento, podem ser consultados no endereço eletrônico: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaio-proficiencia/ensaioProficiencia.asp>

Referências

- [1] ISO, International Organization for Standardization. ISO/TS 80004-1: 2015. Nanotechnologies – Vocabulary — Part 1: Core terms and definitions. Geneva. 2015.
- [2] Bazilio, F. et al. Detecção e Quantificação de Nanopartículas de Prata por spICP-MS. Química Nova, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170735>. Acesso em 20 mar. 2021.
- [3] European Commission. Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. Publications Office, 2010. Disponível em: <https://data.europa.eu/doi/10.2788/98686>. Acesso em 15 mar. 2022.
- [4] CCQM, Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology (CCQM) CCQM Working Group on Inorganic Analysis (IAWG) Strategy for 2021-2030. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.bipm.org/documents/20126/57465575/CCQM-IAWG+Strategy+document+2021-2030.pdf/56c8a480-f539-0ea2-b486-7c0fee0e0c1c>. Acesso em: 27 set. 2022.
- [5] Chao, Jing-Bo, *et al.* Accurate Determination and Characterization of Gold Nanoparticles Based on Single Particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry, vol. 48, no 7, julho de 2020, p. 946–54. DOI.org (Crossref), [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(20\)60032-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(20)60032-9).
- [6] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (2011). ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011



- Versão corrigida: 2017 - Avaliação da conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro: ABNT. 46 p.
- [7] INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Ensaio de Proficiência em Medição de Nanopartículas - 1ª Rodada - Dimensão de Nanopartículas de Ouro em Suspensão. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaio-proficiencia/profiNano.asp>>. Acesso em: 27 jul. 2023.