



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



OBTENÇÃO DE PRATA NANOESTRUTURADA A PARTIR DA REDUÇÃO  
MECANO-QUÍMICA DE  $Ag_2O$

Aluna: Meg Caroliny dos Santos Bezerra  
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS – AM  
2017

**Meg Caroliny dos Santos Bezerra**

OBTENÇÃO DE PRATA NANOESTRUTURADA A PARTIR DA REDUÇÃO  
MECANO-QUÍMICA DE  $Ag_2O$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS – AM

2017

### Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B574o Bezerra, Meg Caroliny dos Santos  
Obtenção de Prata Nanoestruturada a Partir da Redução  
Mecano-Química de Ag<sub>2</sub>O / Meg Caroliny dos Santos Bezerra.  
2017  
66 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal do Amazonas.

1. Síntese Verde. 2. Mecano-química. 3. Difração de raios X. 4.  
Método de Rietveld. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade  
Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado da aluna  
**MEG CAROLINY DOS SANTOS BEZERRA**, do Curso de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
realizada no dia 16 de janeiro de 2017.

Às 10h do dia 16 de janeiro de 2017 no Auditório do Bloco do Grupo de Geotecnia, na Faculdade de Tecnologia, situada no Campus Universitário da UFAM – Setor Norte, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado da discente **MEG CAROLINY DOS SANTOS BEZERRA**, intitulada “*Obtenção de Prata Nanoestruturada a partir da Redução Mecano-Química de  $Ag_2O$* ”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches (PPGCEM) e Prof. Dr. Raimundo Humberto Cavalcante de Lima (Membro Externo - UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pela aluna ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito Aprovada (aprovado/não-aprovado). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 16 de janeiro de 2017.



**Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente)**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



**Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



**Prof. Dr. Raimundo Humberto Cavalcante Lima**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Membro Externo)

## AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao meu Deus Pai, por me conceder a vida, pela provisão em todos os momentos, pelo cuidado e amor em todo o tempo, que não me desampara e sem seu amor para comigo nada disso seria possível.
- ❖ A minha família, em especial meus esposo Emanuel Bezerra e minha mãe Seleida Santos, meus grandes incentivadores, maiores apoiadores nessa jornada, meus melhores amigos e minha vitória também é de vocês.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Sérgio Michielon, obrigada é pouco para demonstrar meu agradecimento, pois se não tivesse acreditado e me apoiado desde o primeiro PIBIC, não teria chegado até aqui. Obrigada por todos os incentivos e as críticas. Obrigada por contribuir para que me torne uma profissional melhor.
- ❖ Aos colegas do LabMat, pelos momentos de discussão científica, que contribuiu muito em minha formação e claro pelos momentos de descontração. Obrigado em especial a minha querida Querem Hapuque, que em poucos momentos de discussão contribuiu grandemente, obrigada por ser essa pessoa maravilhosa, que está sempre disposta a ajudar. E a minha linda amiga Joelma Maria, em que em todos os momentos alegres e tristes estive ao meu lado me motivando e me alegrando, sempre com seu bom humor, sem contar os momentos em que tínhamos nossas conversas científicas de grande produtividade. A querida Dayane, por sua grande ajuda nas medidas de FTIR e instruções.
- ❖ Ao professor Lizandro Manzato, por compartilhar conosco esse trabalho e disponibilizar o Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN IFAM).
- ❖ Ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) – Faculdade de Tecnologia/UFAM, pelas medidas de DSC e TG, ao Laboratório de Técnicas Mineralógicas (LABTECMIN) – Instituto de Ciências Exatas/UFAM, pelas micrografias e ao Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN) – Instituto de Ciências Exatas/UFAM, pelas medidas de FTIR.
- ❖ A FAPEAM pela bolsa concedida.
- ❖ Ao PPGCEM e a UFAM, pelo apoio concedido.

## RESUMO

A partir da mistura do elemento precursor  $\text{Ag}_2\text{O}$  com três diferentes agentes de controle de processo (carbono, glicerina e polietileno), cada mistura chamada de rota 1, rota 2 e rota 3 respectivamente, foram sintetizados usando a técnica de mecano – química. Em todas as rotas de síntese o óxido de prata foi reduzido em prata, porém uma rota com maior eficiência que outra. A evolução estrutural das amostras para as rotas dos agentes de controle de processo (ACP) foram estudadas através da técnica de difração de raios X (DRX). Cada intervalo de tempo do processo mecano - químico uma medida de DRX foi realizada e a partir dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld, usando o software GSAS, estimou-se os tamanhos médios de cristalitos das rotas 1, rota 2 e rota 3, onde o tamanho médio de cristalito para cada rota ao final da síntese foi de 13 nm, de 22 nm e 12nm, respectivamente. A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em todas as amostras para análise da estabilidade térmica. Um tratamento térmico foi realizado durante uma hora a  $300^\circ\text{C}$  sob atmosfera inerte, revelando a dissipação do carbonato de prata. As morfologias das amostras foram investigadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A amostras não tratadas e tratadas termicamente, da rota 1 apresenta uma morfologia em forma de folhas e a rota 2 em forma de flocos, ambas com tamanhos de grãos irregulares. A técnica de FTIR foi aplicada para identificar se ainda havia compostos orgânicos na prata nanoestruturada.

Palavras-chave: Síntese verde, Mecano-química, Difração de raios X e Método de Rietveld.

## **ABSTRACT**

The mixture of the precursor element Ag<sub>2</sub>O with three different process control agents (carbon, glycerine and polyethylene), each mixture called route 1, route 2 and route 3 respectively, were synthesized using the mechanochemical technique. In all synthesis routes the silver oxide was reduced in silver, but one route with greater efficiency than another. The evolution of the structural properties of the samples for the routes of the process control agents (PCA) was studied by the X - ray diffraction (XRD) technique, at each time interval of mechanochemical synthesis a measurement of XRD was performed. The presence of silver carbonate (contaminant) in all ACP routes was identified, with increasing milling time there is a decrease but not dissipation. From the structural refinements by the Rietveld method using the GSAS software, the average crystallite size of routes 1, route 2 and route 3 was estimated, where the mean crystallite size for each route at the end of the synthesis was 13 nm, 22 nm and 12 nm, respectively. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis was performed on all samples for thermal stability analysis. The heat treatment was carried out for one hour at 300 ° C under inert atmosphere, the XRD measurement was performed on the residue, which revealed dissipation of the silver carbonate. The morphology of the synthesized samples was investigated using scanning electron microscopy (SEM), the technique was applied in the untreated and thermally treated samples, route 1 shows a leaf shape morphology and the flake shape route 2, both with size of irregular grains. The FTIR technique was applied to identify if there were still organic compounds in nanostructured silver. Keywords: Green synthesis, Mecano-chemical, diffraction X-ray and Rietveld method.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Carbono 99,9% de pureza (Nacional grafite).	15
Figura 2: Fórmula estrutural plana da glicerina.	16
Figura 3: Representação estrutural da molécula do polietileno, onde as esferas pretas são os átomos de carbono e as brancas são átomos de hidrogênio (56).	17
Figura 4: Moinho SPEX 8000 e vaso de moagem.	22
Figura 5: Moinho de bolas planetário Pulverisette7.	23
Figura 6: Esquema geométrico da lei de Bragg.	25
Figura 7: Difratorômetro na geometria Bragg-Bretano do laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais do IFAM.	26
Figura 8: DRX da amostra moída após 60 min (linha preta), ajuste Rietveld (linha vermelha) e a diferença entre os difratogramas experimental e refinado (linha verde).	29
Figura 9: Pico de difração e sua largura a meia altura.	30
Figura 10: Modelo simplificado de uma célula de DSC(114).	32
Figura 11: Cella unitária do $\text{Ag}_2\text{O}$ .	37
Figura 12 : Evolução estrutural de diferentes tempos de moagem. Rota 1 - carbono/ $\text{Ag}_2\text{O}$ .	38
Figura 13: Evolução estrutural de diferentes tempos de moagem. Rota 2 - glicerina/ $\text{Ag}_2\text{O}$ .	39
Figura 14: Evolução estrutural de diferentes tempos de moagem. Rota 3 –	39
Figura 15: Padrões DRX experimentais e ajuste Rietveld, (a) $\text{Ag}_2\text{O}$ (b) para a rota 1 em 60 min, (c) rota 2 em 15 min e (d) rota 3 em 195 min.	42
Figura 16: Alargamento dos picos de difração para cada ACP utilizado. Carbono - 60 min, glicerina - 15 min e polietileno - 195 min.	43
Figura 17: (a) Curva de DSC da rota 1 e (b) curva termogravimétrica e sua derivada.	47
Figura 18: (a) Curva de DSC da rota 2 e (b) curva termogravimétrica e sua derivada.	48
Figura 19: (a) Curva de DSC da rota 3 e (b) curva termogravimétrica e sua derivada.	49
Figura 20: Padrões de DRX após os tratamentos térmicos para cada rota de moagem, (a) rota 1, (b) rota 2 e (c) rota 3.	50
Figura 21: Amostras moídas.	51

Figura 22: Amostras tratadas termicamente.	51
Figura 23: Espectros de FTIR das amostras moídas e tratadas (a) rota 1, (b) rota 2 e (c) rota 3.	52
Figura 24: Imagens de MEV da rota 1 com aproximações: (a) 896x e (b) 6111x.	53
Figura 25: Imagens de MEV da rota 2 com aproximações: (a) 2000x e (b) 10000x.	53
Figura 26: (a) rota 1 e (b) rota 2 tratadas térmicamente.	54

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
	2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	14
	2.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA .....	14
	2.3 CARBONO .....	15
	2.4 GLICERINA .....	16
	2.5 POLIETILENO .....	17
<b>3</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>19</b>
	3.1 OBJETIVO GERAL .....	19
	3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
	4.1 MECANO-QUÍMICA .....	20
	4.1.1 Agente controlador de processo .....	21
	4.1.2 Tipos de moinhos .....	21
	4.1.3 Moinho SPEX.....	22
	4.1.4 Moinho de bolas planetário .....	22
	4.1.5 Razão entre a massa das esferas e a massa do pó (BPR).....	23
	4.1.6 Tempo de moagem .....	23
	4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	24
	4.2.1 Lei de Bragg .....	24
	4.3 MÉTODO DE RIETVELD .....	27
	4.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG)	31
	4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	32
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>34</b>
	5.1 SÍNTESE .....	34
	5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	34
	5.3 ANÁLISES TÉRMICAS .....	35

5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	35
5.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	36
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
6.1	ANÁLISE POR DRX.....	37
6.2	ANÁLISES TÉRMICAS .....	45
6.2.1	Análise das Curvas de TG/DTG e DSC .....	45
6.2.2	Tratamento térmico em forno elétrico tubular horizontal .....	49
6.3	ANÁLISE POR FTIR.....	51
6.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	52
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>56</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>57</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas tem atraído grande atenção nos últimos anos, devido principalmente às suas propriedades e aplicações em diversas áreas, como a óptica, catálise, eletrônicos, cosméticos e biotecnologia (1). Nanopartículas de prata (Ag) e cobre (Cu) têm mostrado grande potencial em diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades elétricas e térmicas resultando alta demanda no mercado.

Diminuindo de tamanho, à escala nanométrica mostrou nítida melhoria nestas propriedades inerentes devido à maior relação superfície-volume. Quando comparadas com o material na forma massiva (bulk), as nanopartículas de Ag e Cu mostraram maior reatividade superficial, e assim podem ser utilizadas para melhorar processos catalíticos (2). Estas aplicações são fortemente dependentes do tamanho e forma das nanopartículas. Consequentemente, a síntese controlada de nanopartículas metálicas em diferentes tamanhos e formas tornam-se notável e importante no desenvolvimento da nanotecnologia atual.

Em geral, a técnica de síntese de redução química consiste em três elementos, i) material precursor; ii) o agente redutor (solventes), e iii) estabilizador ou agentes surfactantes. Alguns são inflamáveis, tais como o terebintina usado para tintas finas, enquanto outros podem ser tóxicos ou cancerígenos tais como o benzeno. Na verdade, solventes a granel são utilizados em toda a indústria química e por isso configuram uma grande preocupação ambiental e de segurança.

Como alternativa a ingredientes químicos tem se desenvolvido novas técnicas e maneiras de se introduzir energia para ativar reações, dentre as quais se destacam a sonoquímica (líquidos em vibrações ultrassônicas) e mecano-química. As duas fornece energia às reações via mecânica, porém a mecano-química é mais versátil podendo ser

aplicada também em reações de estado sólido. A síntese mecano-química consiste em ativar transformações químicas por meios mecânicos, tais como a compressão, corte ou fricção, deslizamento ou deformação plástica, etc. em meios reativos. A moagem de alta energia por exemplo, acompanham muitas formas de ação mecânica e com muita eficiência. Por este método, colisões esfera+esfera e esfera+parede na síntese e um material ou amostra podem substituir agentes tóxicos. Desta forma a mecano-química adiciona a vantagem de poder ser classificada como química verde. Estudos da redução de agentes precursores de prata em nanopartículas/ e ou nanoestruturas de prata vem sido estudado pela comunidade científica, principalmente usando alternativas verdes.

Utilizando o processo de mecano-química Khayati *et al.* (2011) (3) mostraram que Ag nanoestruturada pode ser obtida através da na moagem de alta energia de Ag<sub>2</sub>O com grafite com 22 horas de processamento em um moinho de bolas do tipo planetário. Os tamanhos médios de cristalitos foram obtidos por DRX girando em torno 28 nm. Contudo, em outros dois trabalhos (4,5), Khayati *et al* (2013) mostraram que sem qualquer agente de redução é necessário um total de 95 horas de processamento para alcança Ag nanoestruturada, usando o mesmo moinho. O carbono apresenta, portanto um importante ACP de mecano-química.

Outras fontes de carbono também vêm sendo investigadas. Um recente trabalho do Mojgan Goudarzi *et al* (2016) (6) relatam a síntese térmica de nanopartículas de prata utilizando extrato da casca de romã a 300 °C.

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático da produção de prata nanoestruturada por mecano-química utilizando três diferentes fontes de carbono, 1) grafite, 2) glicerol e 3) polietileno em moinho vibratório de alta energia. A cinética da transformação foi acompanhada por medidas de difração de raios X e análise por método de Rietveld (7).

Sua estabilidade térmica foi investigada por medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e suas morfologias por MEV.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Materiais Nanoestruturados**

O estudo de materiais nanoestruturados (MN) aumenta progressivamente na comunidade científica, devido à possibilidade de melhoria das suas diversas propriedades, tais como resistência a corrosão, dureza, ductilidade, melhor condutividade, magnetização, difusividade, calor específico (8–13), etc. As aplicações dos MN têm aumentado nas últimas décadas em materiais de alto desempenho, saúde, produtos de consumo, tecnologia e energia (14). Podemos citar o uso dos nanomateriais em energia sustentável, células solares e células de combustíveis (15), fotocatalise, implantes dentários e ortopédicos (16), sensores de gases. (17,18), membranas nanoestruturadas para a purificação de água (19) e na indústria farmacêutica (20,21).

### **2.2 Nanopartículas de Prata**

A prata é um metal valioso e indispensável. O seu uso vai da indústria a decorações, tecnologia, fotografia e medicina, tornou-se insubstituível no mercado devido suas propriedades de força, maleabilidade, refletividade e condutividade.

As propriedades da prata podem ser ajustadas ou melhoradas por meio do controle de síntese e produção. Suas propriedades são sensíveis as dimensões e formas que suas partículas e cristais assumem. Propriedades como condutividade térmica, condutividade elétrica, catalítica, atividade antibacteriana, estabilidade química, fotossensibilidade e propriedades ópticas podem ser modificadas quando em escala nanométrica. Nanopartículas de prata (NPs-Ag) podem ser encontradas em diversas aplicações, como catalizadores, condutores, contatos elétricos, na indústria têxtil e em fármacos (22)(23)(24)(25). Pode-se

encontrar NPs-Ag como objeto de interesse atual em diversas áreas de pesquisa. Nhu Thy Ho *et al* (2016) relatam alto desempenho de célula com inserção de s NPs-Ag enquanto que Sovan Lal Banerjee *et al* (2016) (26) confirmaram forte atividade antibacteriana contra bactérias gram positivas e gram negativas em colóides baseados em NPs-Ag.

### 2.3 Carbono

O carbono é um elemento extremamente abundante, base da vida, constante nos mais variados processos de geração de energia (respiração, combustão, etc.), armazenamento de energia (moléculas e substâncias, etc.), ilustrado na Figura 1. Tratando-se em substâncias onde o carbono está puro, dizemos que possui algumas formas de arranjos atômicos (alotropia). As formas alotrópicas do carbono são o grafite, diamante, grafeno, fulereno, nanotubos e o carbono amorfo. As duas formas alotrópicas mais conhecidas são o grafite e o

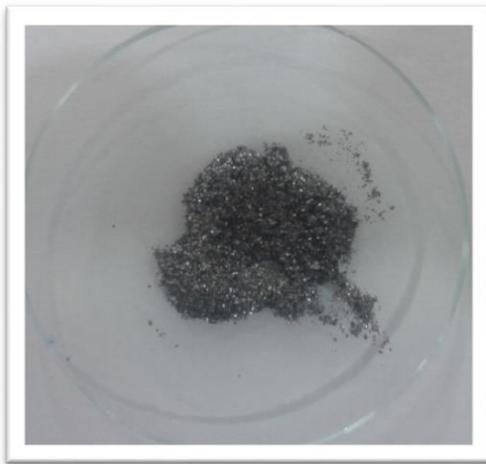


Figura 1: Carbono 99,9% de pureza  
(Nacional grafite).

diamante, onde o grafite é um material flexível possuindo ligações covalentes e van Der Waals e o diamante é um dos materiais mais duros do mundo com ligações predominantemente covalentes. Devido as suas formas alotrópicas o carbono se torna um dos temas mais interessantes na ciência e na pesquisa em materiais, e prometem uma

infinitude de aplicações, como por exemplo, em eletrônica, medicina e nanotecnologia (27)(28).

O grafite é usado em lápis, em catodo de pilhas, no revestimento de fornos industriais, em concretos refratários, o uso de grafite na redução da resistência a fadiga em propriedades mecânicas (29–31). Filmes de diamante são muito usados revestimento anti-reflexo para

ótica e na proteção de superfície, usado também em usinagem e perfurações de corte (32–35). Carbono nanoestruturado para biomedicina em transporte de moléculas (36). Filmes de nanotubos de carbono auto-organizados em revestimento de lentes anti-reflexo e aplicação de nanotubos de carbono em circuitos integrados (37,38).

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás natural produzido por quase todas as formas de combustão associado ao oxigênio. Estas formas de combustão incluem a queima de combustíveis fósseis, tais como petróleo e gás. É essencial para a vida, pois é um dos principais compostos para a realização da fotossíntese. Quando o nível de CO<sub>2</sub> aumenta significativamente, contribui para o efeito estufa e aquecimento global (39,40) (41,42).

## 2.4 Glicerol

Glicerol, também denominada como glicerina, são verbetes que designam o 1,2,3 – propanotriol é uma substância orgânica com fórmula molecular C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, como na Figura 2. É um material biodegradável, incolor, não tóxico, inodoro, transparente e líquido viscoso (43,44).

O glicerol tem uma vasta diversidade de aplicações em alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, industriais e biodiesel devido as suas propriedades (45). Devido a sua alta solubilidade em água é amplamente usada em formulações farmacêutica (46). O

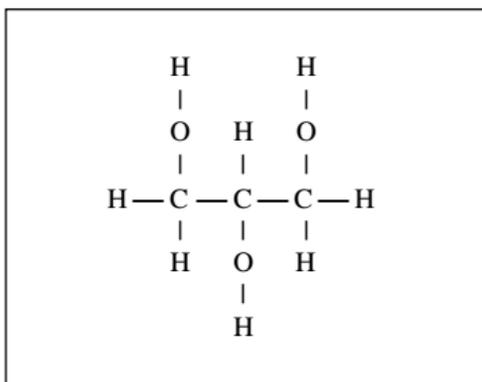


Figura 2: Fórmula estrutural plana da glicerina.

glicerol é muito utilizada como aditivo alimentar devido suas propriedades estabilizantes (47). Apresenta um importante papel na produção de vinho é muito utilizado devido a sua viscosidade, sendo o terceiro composto mais abundante nos

vinhos (48). É aplicado na produção de resinas e poliéster devido a sua reatividade polifuncional (49,50).

Durante a última década o crescimento exponencial de investimento na produção de biodiesel como nova alternativa de combustíveis altamente poluentes, aumenta produção do glicerol por ser o principal subproduto gerado na produção de biodiesel. O glicerol corresponde a cerca de 10% do volume do biodiesel gerado. Tem despertado a atenção de diversos pesquisadores como matéria prima para gerar produtos de valor agregado. Com a crescente produção do glicerol, tem-se observado a queda do seu custo (51–53).

## 2.5 Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero com estrutura parcialmente cristalina, ou seja, apresenta uma área amorfa onde sua estrutura polimérica é desordenada e uma área cristalina que possui estrutura organizada. O PE possui uma estrutura mais simples entre os hidrocarbonetos poliméricos, com uma estrutura em forma de zig-zag (Figura 3), é formado pela repetição do monômero  $-(CH_2)_n-$  (54).

O PE é parcialmente solúvel em vários tipos de solventes, em condições normais, não é tóxico e tem excelentes propriedades mecânicas (55).

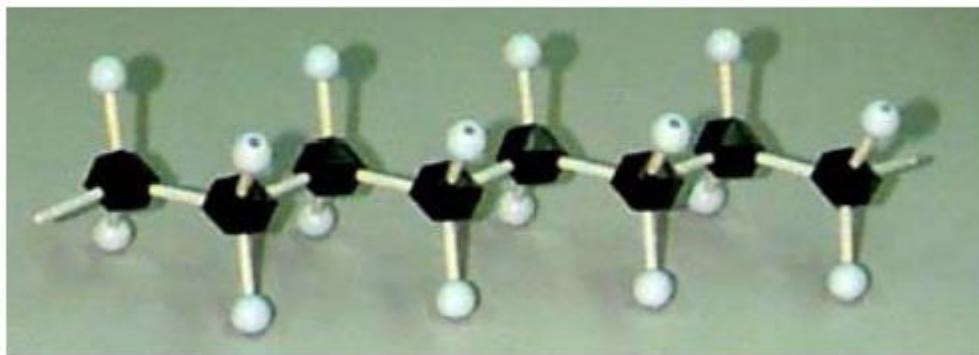


Figura 3: Representação estrutural da molécula do polietileno, onde as esferas pretas são os átomos de carbono e as brancas são átomos de hidrogênio (56).

Diversos trabalhos tem estudado o uso do polietileno, como o estudo do efeito abiótico e biótico na degradação da estrutura e comportamento mecânico do PE (57); o uso em materiais ortopédicos para melhorar a resistência mecânica e resistência ao desgaste (58); o estudo das propriedades mecânicas de anti-desgaste e desgaste (59); nanocompósitos magnéticos (50); em misturas antibacterianas (60). Além disso, a degradação térmica do PE tem sido muito estudada, onde é investigada a utilização de catalizadores na eficiência de processos e rendimentos (61,62); o estudo dos resíduos poliméricos gerados durante a pirólise (como a transformam resíduos plásticos em óleo, em resíduos de biomassa, etc.) (63,64).

### **3 OBJETIVO**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Obter prata nanoestruturada a partir da redução do óxido de prata por mecano – química usando carbono, glicerol e polietileno.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Obtenção de prata nanoestruturada por síntese mecano-química;
- Determinar parâmetros estruturais tais como parâmetros de rede e posições atômicas em função do tempo de processamento;
- Determinar tamanho de cristalito e microdeformação estrutural;
- Estudar a estabilidade térmica das amostras por calorimetria diferencial de varredura;
- Analisar a morfologia das amostras em pó por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar medidas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) – para investigar contaminantes minoritários de composição orgânicos.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 Mecano-química

Uma reação mecano-química é induzida pela absorção direta de energia mecânica, como por exemplo cisalhamento, alongamento e moagem (43). Este é um processo muito antigo e a primeira publicação tem registro em 1894. Recentemente, a síntese mecano-química tem sido extensivamente utilizada para a síntese de pós. A ativação mecano-química é um método de transformação de estado sólido em pó, que envolve reações químicas em uma mistura de pós a temperatura ambiente em um moinho (65–67). As aplicações mecano-química incluem reações de troca, reações de redução/oxidação, decomposição de compostos e fase de transformação (65,68–70).

Do ponto de vista prático, a moagem mecânica consiste, basicamente, em adicionar um ou mais elementos químicos, na forma de pó, em um recipiente de um determinado material, juntamente com esferas de preferência do mesmo material. Algumas características são bem conhecidas como a porcentagem e peso de cada elemento. Outros parâmetros no processo de moagem são importantes, como o tipo de moinho, o diâmetro das esferas, as dimensões do vaso, a relação de massas esferas/pós, o tipo do material da esfera e do vaso. O uso de uma atmosfera inerte para evitar/minimizar a oxidação direta durante a moagem, ou agente de controle de processo (APC) é usado para evitar a soldagem a frio em excesso entre as partículas. O cilindro é lacrado e acoplado em um moinho. Há três tipos principais de moinhos, o de bolas planetário, o moinho de atrito e o moinho vibratório. Neste trabalho utilizou-se o moinho vibratório SPEX modelo 8000, também conhecido como moinho de alta energia (65,71).

#### **4.1.1 Agente controlador de processo**

Durante o processo de moagem, as partículas de pós sofrem diversas colisões que causam deformação plástica, repetidas fraturas e soldagem a frio. Com o objetivo de atingir o equilíbrio entre a fratura e a soldadura, a introdução de um material orgânico adequado modifica a superfície das partículas deformadas atingido o equilíbrio, esse material orgânico é denominado como agente tensioativos ou agente de controle de processo (ACP). O uso de materiais orgânicos é indispensável quando os materiais moídos são dúcteis.

Nouri *et al* (2009) (72), investigam a influência de diferentes quantidades e tipos de agentes de controle de processo durante a moagem mecânica. Revelaram que com a variação do teor de ACP houve mudanças na morfologia e distribuição do tamanho das partículas.

A quantidade de agente de controle de processo usado durante a moagem depende basicamente de (i) a estabilidade química e térmica do ACP, (ii) quantidade de pó e do moinho utilizado, (iii) o tamanho inicial das partículas e (iv) o tempo de moagem (73).

Os ACPs podem ser sólidos, líquidos ou gasosos (65,74,75). Há vários tipos de ACPs, como o ácido esteárico, hexano, metanol, etanol e polietileno glicol (76–80).

#### **4.1.2 Tipos de moinhos**

Existem vários tipos de moinho, aos quais diferem essencialmente na capacidade, eficiência e energia fornecida a amostra. Dentre os quais, citamos os dois principais, que são moinhos do tipo planetário e do tipo vibratório. Podem ser citados, moinhos do tipo SPEX, Planetário e o de atrito (65).

#### 4.1.3 Moinho SPEX

O moinho do tipo SPEX (Figura 4), pode ser utilizado uma razoável quantidade de amostra, cerca de 10-20 g de cada vez. O moinho possui um movimento de vibração em que o cilindro realiza movimentos em forma de “8”. A combinação da amplitude de vibração (~ 5 cm) com velocidade de rotação (1200 rpm) atribuem altas velocidades (~ 5 m/s) às esferas no interior do recipiente e, conseqüentemente, a força de impacto das esferas também é grande. Portanto, esse moinho pode ser considerado de alta energia.

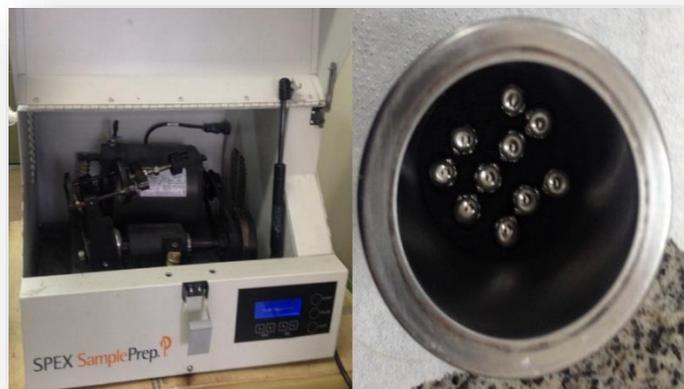


Figura 4: Moinho SPEX 8000 e vaso de moagem.

#### 4.1.4 Moinho de bolas planetário

O moinho de bolas planetário (Fritsch Pulverisette) realiza o movimento de planeta com seus vasos, Figura 5. Os vasos de moagem estão acoplados a um disco de suporte rotativo, enquanto um mecanismo faz o movimento de rotação em torno do seu próprio eixo simultaneamente. No moinho planetário a frequência de impacto é menor que no moinho SPEX, assim o moinho planetário é considerado como moinho de energia mais baixo (65,81).

Em um moinho há ao menos dois vasos de moagens com capacidades diferentes, no moinho do tipo Pulverisette 7 (P7) sua capacidade é de até 80 ml. O diâmetro das esferas

utilizadas pode ser de 5 a 20 mm. Com uma velocidade máxima de 1100 rpm e tempo de até 999 min com pausa de 99 min (82).

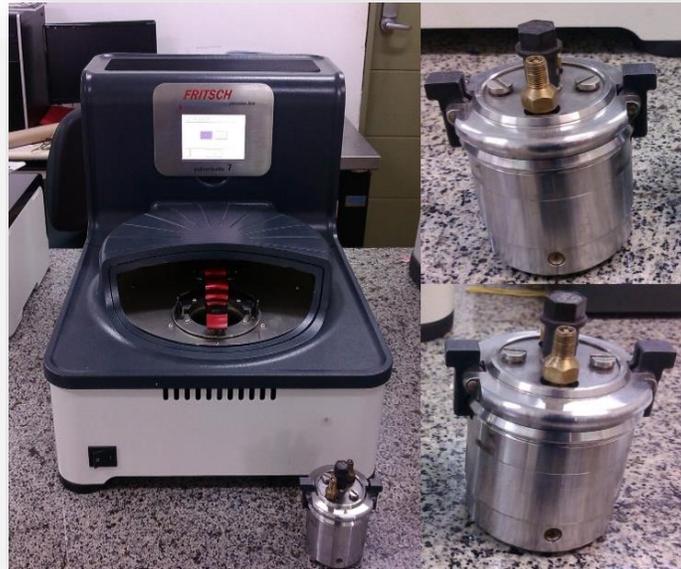


Figura 5: Moinho de bolas planetário Pulverisette7.

#### 4.1.5 Razão entre a massa das esferas e a massa do pó (BPR)

A BPR (ball-to-powder weight ratio) é uma importante variável no processo de moagem. São utilizados diversos valores, tanto baixos 1:1 quanto valores altos 220:1. Em moinhos de produção de baixa escala, como no caso do SPEX, os valores da BPR variam de 4:1 a 30:1 que geralmente são utilizados. Quanto maior for a BPR, mais curto será o tempo necessário, porque aumenta o número de colisões por unidade de tempo, e conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas do material na forma de pó (83,84).

#### 4.1.6 Tempo de moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes. Normalmente, o tempo é escolhido de modo a alcançar um estado estacionário entre os mecanismos de fratura e

solda-a-frio das partículas de pós. O tempo requerido varia dependendo do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da BPR e da temperatura da moagem. Escolher o tempo de moagem para cada sistema (mistura de pós) combinado e os parâmetros mencionados acima é uma tarefa difícil. Além disso, não é trivial saber acima de que tempo de moagem o nível de contaminação pode se tornar preocupante. Logo, é importante o estudos estruturais em função do tempo de moagem para analisar o comportamento da formação de fases do material e se há ou não impurezas (83).

## **4.2 Difração de raios X**

A difração de raios X (DRX) é sem dúvida uma das técnicas mais poderosas e bem fundamentadas para a caracterização estrutural de materiais, sendo muito utilizada em diversas áreas científicas tal como a física, química, biotecnologia, biologia e ciência dos materiais (85–88).

A difração de raios X por pó é a melhor técnica para identificação de fases cristalinas, distinção entre estados cristalinos e amorfos, identificação de soluções sólidas, análise de microestrutura (tamanho médio de cristalito, tensões, falha de empilhamento, etc.). É de grande utilidade na análise quantitativa de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetros de rede e expansão térmica, orientação preferencial, acompanhamento de reações de estado sólido, estudos *in situ* de materiais em condições de temperatura e pressão.

### **4.2.1 Lei de Bragg**

William Henry Bragg apresentou uma simples explicação para os feixes de raios X difratados por um cristal. Supondo que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos do cristal,

sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, ilustrado na Figura 6. O pico de difração é observado quando há interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos planos atômicos em um cristal. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar  $d$  (89).

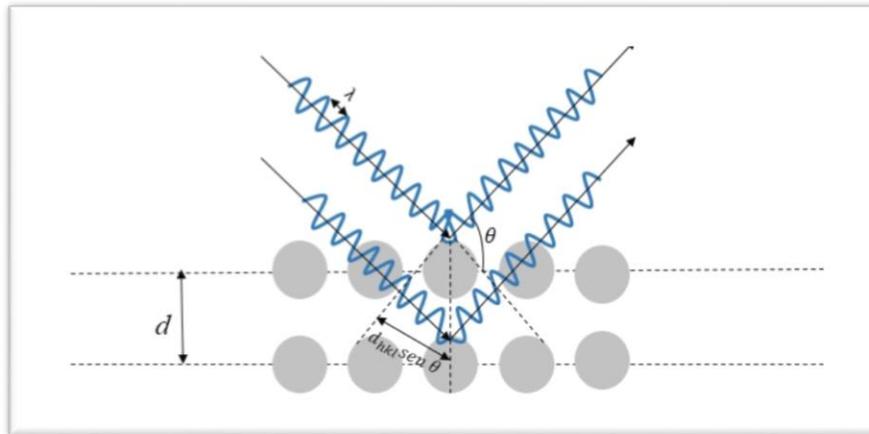


Figura 6: Esquema geométrico da lei de Bragg.

A diferença de caminho  $2d_{hkl} \text{sen}\theta$  para os feixes incidentes e difratados, onde  $\theta$  é o ângulo medido a partir do plano de átomos e  $d_{hkl}$  são os espaçamentos dos planos cristalinos com  $h k l$  chamados de índices de Miller. A interferência construtivamente ocorre quando a diferença de caminho é igual a um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$ , escrita da seguinte forma:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

A equação (1) representa a lei de Bragg. Portanto, a lei de Bragg é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

Para que ocorra interferência construtiva evidente em um material é necessário que ele seja cristalino, ou seja, seus átomos ou moléculas devem estar arranjados de maneira organizada, que a sua dimensão seja da mesma ordem do comprimento de onda dos raios X, que produzam interferência construtiva após a interação dos feixes de raios X com a amostra produzindo feixes intensos (picos) e satisfaça a Lei de Bragg. Os métodos experimentais de difratometria que são utilizados no estudo de estruturas cristalinas são projetados para que esta condição seja satisfeita, tal como o difratômetro operando no modo  $\theta - 2\theta$ , Figura 7.

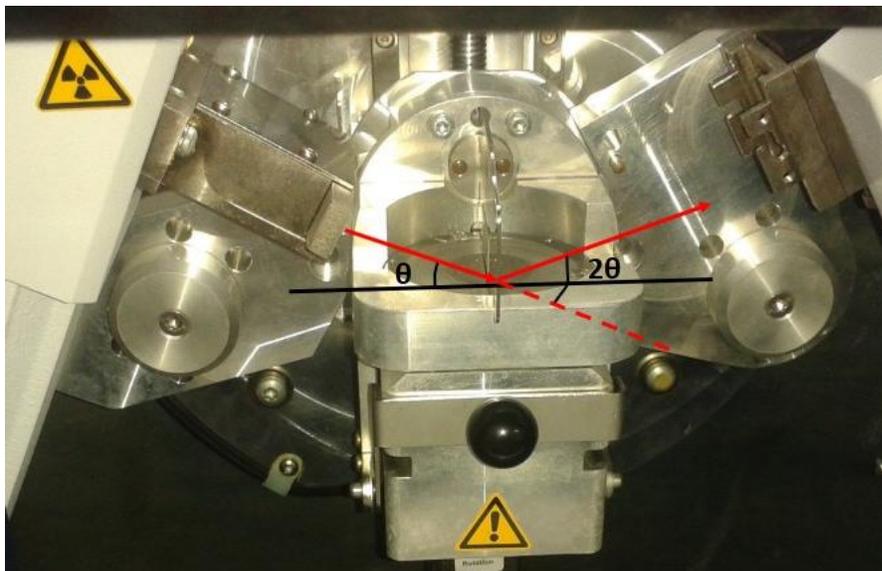


Figura 7: Difratômetro na geometria Bragg-Brentano do laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais do IFAM.

A lei de Bragg informa somente a condição de difração, o que resolve para a determinação de distâncias interplanares e parâmetros de rede (caso o sistema cristalográfico seja conhecido). Entretanto, os picos de Bragg fornecem também informações sobre a microestrutura dos materiais. A largura de linha, ou largura à meia altura (Full Width Half

Maximum - FWHM), revelam características dos cristalitos tais como seu tamanho médio e percentual de microdeformações. Análises mais sofisticada revelam anisotropias tanto para a componente de defeitos, como para a cristalina.

Dentre os principais métodos para se extrair os valores de posição de pico, e largura de linha, se encontra o método de Rietveld.

### **4.3 Método de Rietveld**

O método de Rietveld (MR) é um método de refinamento de estruturas cristalinas, largamente reconhecido como uma ferramenta importante para análises estruturais de materiais cristalinos sob forma de policristais (90). Inicialmente aplicado para difração de nêutrons, e posteriormente para difração de raios X. Foi criado por Hugo Rietveld (1967, 1969) (91,92). É utilizado para obter informações cristalográficas de estruturas cristalinas através de refinamentos e/ou ajustes a partir de modelos teóricos (um para cada fase identificada) e padrões experimentais. O MR permite caracterizar quantitativamente frações de fases cristalinas, refinar parâmetros estruturais de célula unitária, deslocamentos atômicos (vibração térmica), posições de coordenadas atômicas, etc. Permite ainda determinar orientações preferenciais, tamanho médio de cristalito e microdeformação estrutural.

O termo pelo MR refere-se ao processo de ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado para que seja mais próximo do experimental, levando sempre em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições do ruído de fundo (background). O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $2\theta$  constante (7).

Nessa dissertação, o programa que fizemos uso para análise por MR foi o GSAS (General Structure Analysis System) e EXPEGUI, onde é um software gratuito.

O refinamento dos parâmetros pelo MR ocorre em todo o difratograma, ponto a ponto, onde as diferenças são ajustadas utilizando o método de mínimos quadrados até obter a melhor concordância possível do padrão calculado com o experimental. A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos, escrita como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (2)$$

onde  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade observada no  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ic}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto,  $i$  é a soma sobre todos os pontos.

O MR ajustará os parâmetros de forma a minimizar a quantidade  $S_y$ , e para isso, é necessário estabelecer os parâmetros para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Essas quantidades monitoradas durante o refinamento são  $\chi^2$  e R - perfil ponderado ( $R_{wp}$ ), R - esperado ( $R_{exp}$ ) e (93,94).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum_i w_i (y_{obs})^2}} \quad (3)$$

O  $R_{wp}$  (equação 3) é o fator estatisticamente mais significativo e reflete o melhor progresso do refinamento, pois nele é usada a função minimizada durante um refinamento Rietveld.

A Figura 8 representa um ajuste típico. A linha vermelha corresponde ao refinamento estrutural realizado pelo MR, enquanto a linha preta representa o padrão experimental. A

curva abaixo (na cor verde) corresponde à diferença entre os dados experimentais e o refinado. Esta curva, quão próximo de uma linha reta estiver melhor é a qualidade do refinamento. Desta forma, a combinação dos valores dos fatores de qualidade, com a análise da curva diferença é a melhor maneira de verificar a qualidade do ajuste.

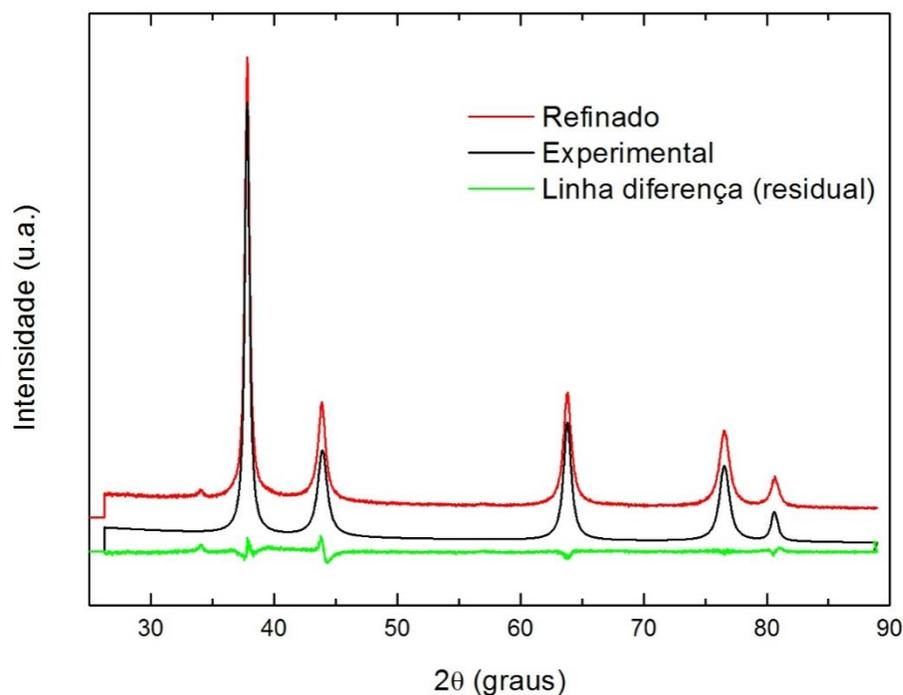


Figura 8: DRX da amostra moída após 60 min (linha preta), ajuste Rietveld (linha vermelha) e a diferença entre os difratogramas experimental e refinado (linha verde).

Os ajustes por método de Rietveld revelam também, valores confiáveis de largura de linha (largura a meia altura), de onde pode ser estudada a microestrutura tais como mapas de microtensões e tamanhos de cristalito (grão).

Um padrão de DRX apropriado para o MR é aquele que possui uma varredura com passos  $\Delta 2\theta$  constantes e pelo menos 10 pontos de medida acima da largura de linha total a meia altura do pico (FWHM – Full Width at Half Maximum). A expressão da largura de linha total a meia altura,  $H_k$ , como função do ângulo de contagem é dado por:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4)$$

Onde os parâmetros da expressão (4) U, V e W são os chamados parâmetros de largura a meia altura. A largura total à meia altura do pico,  $H_k$ , varia com  $2\theta$  devido as condições experimentais e pelas características físicas da amostra: tamanho de cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento. A Figura 9 mostra a largura a meia altura do pico de difração.

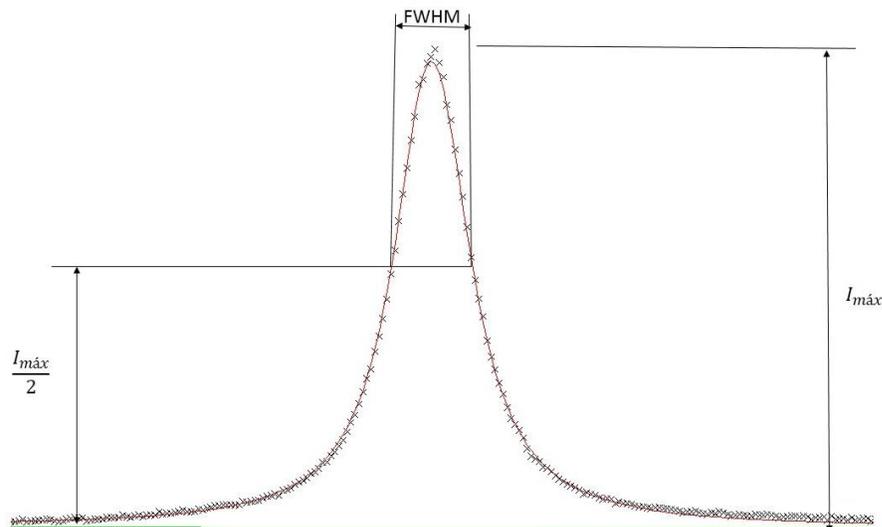


Figura 9: Pico de difração e sua largura a meia altura.

Defeitos no cristal desarrumam a estrutura cristalina ao longo de um plano de duas dimensões. Estes defeitos efetivamente exterminam a ordem cristalográfica do cristal. Desta forma, pra uma análise de DRX têm-se praticamente dois cristais diferentes separados pelo defeito. O tamanho de cristalito é então a medida estimada dos intervalos entre estes defeitos, ou seja, o tamanho da região de ordem de longo alcance da amostra.

A microdeformação é a medida de quanto o cristal está deformado em relação a sua forma ideal. Um conceito comum em engenharia de materiais, nesta área a deformação de uma estrutura é calculada como a porcentagem do tamanho de uma estrutura que se alterou devido à aplicação de uma tensão. Da mesma maneira, um material nanocristalino formado por mecano-química, devido aos choques constantes e ao empilhamento sofrido durante o processo fica tensionado e fraturado, o que lhe proporciona uma deformação em relação ao cristal.

#### **4.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG)**

Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) é uma técnica termoanalítica que mede a diferença de energia necessária à substância e a um material de referência, ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura, de forma que tanto a amostra quanto a referência são mantidas em condições isotérmicas.

Medidas de DSC fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas da amostra, como: transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversões de estruturas cristalinas), desidratação, dissociação, decomposição, oxidação, pureza, relaxações térmicas, entalpias e outros (95). Comumente desidratações, reduções, transições de fase e algumas decomposições produzem picos endotérmicos, enquanto que, oxidações, cristalizações e outras decomposições produzem picos exotérmicos.

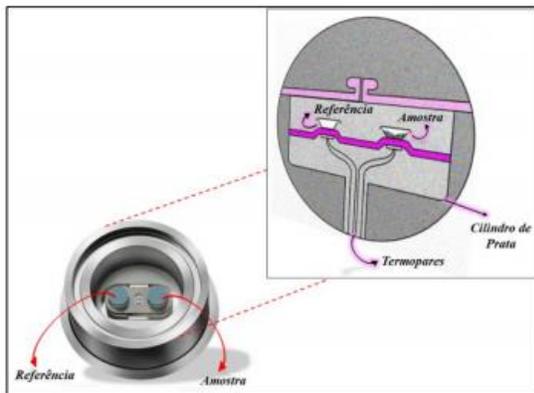


Figura 10: Modelo simplificado de uma célula de DSC(114).

A célula de DSC é formada por um cilindro de prata, onde é o próprio forno, os termopares acoplados transfere energia para a amostra e referência, monitorando diretamente a temperatura da amostra, conforme a Figura 10.

Um gás inerte é usado com o objetivo de evitar oxidação.

A termogravimetria é uma técnica de detalhamento de alterações que o aquecimento pode provocar sobre a substância, com o objetivo de estabelecer a que temperatura iniciam os processos na amostra. As curvas de variação massa em função da temperatura, que na sua maioria revela mais perda do que ganho de massa, possibilita a análise da estabilidade térmica da amostra, sobre a decomposição, como também reações de desidratação, oxidação decomposição, etc. Para a visualização e esclarecimento das curvas de TG foi aplicado a derivada da primeira, ou seja a termogravimetria derivada (DTG), onde os degraus da curva de TG são substituídos por picos em que demarca áreas proporcionais as variações de massa.

#### 4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada em diversas áreas de conhecimento: física, ciência e engenharia de materiais, geologia, eletrônica, ciências biológicas, dentre outros. É capaz de produzir imagens de alta resolução, que desejam observar a imagem de superfície de um determinado material, onde fornece detalhes da morfologia da amostra, ou seja, uma imagem de fácil interpretação.

A utilização da técnica de MEV é cada vez mais frequente devido ao aumento de até 300.000 vezes e assim permitir informações de detalhes. A imagem produzida pelo MEV é

produzida pela incidência de elétrons na amostra sob vácuo. A interação do feixe de elétrons sobre o material promove a emissão de elétrons secundários, que mostram as características topográficas da amostra, são mais comumente usados. Elétrons retroespalhados que são geralmente usados para evidenciar variações de composições. Muitos trabalhos que envolvem a técnica fazem mais o uso de imagens de elétrons secundários ou retroespalhados, porém há outros tipos de imagens, tal como corrente absorvida, contraste magnético, carga e corrente, difração de retroespalhamento de elétrons e imagens Auger (96).

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1 Síntese

O reagente em pó de alta pureza de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Alfa Aesa, 99%) foi misturado com três diferentes agentes de controle de processo, que são: carbono (Nacional de Grafite, 99,6%), glicerol (Nuclear, 99,5%) e polietileno (Sigma, 99%). Para cada ACP denominou-se de rota 1 (carbono/ $\text{Ag}_2\text{O}$ ), rota 2 (glicerol/ $\text{Ag}_2\text{O}$ ) e rota 3 (polietileno/ $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Em todas as rotas foram lacrados em um cilindro de aço inoxidável juntamente com esferas também de aço inoxidável em atmosfera ambiente de oxigênio. A relação entre a massa das esferas para a massa total da mistura (BPR) foi de 7:1 (97,98). O cilindro foi então acoplado em um moinho vibratório de alta energia do tipo SPEX modelo 8000. A moagem foi realizada em diferentes intervalos de tempo para cada rota até atingir a estabilidade estrutural.

O processo de síntese para a rota 1 foi interrompido em 15 min, 30 min, 45 min e 60 min, para a rota 2 a interrupção foi em intervalos de 5 min, 10 min e 15 min e para a rota 3 os intervalos de interrupção foi de 15 min até 75 min a partir daí os intervalos foram de 30 min até 195 min.

### 5.2 Difração de raios X (DRX)

Após cada intervalo de tempo, para cada rota uma pequena quantidade de amostra foi retirada e caracterizada por DRX, utilizando o difratômetro Bruker, modelo D2 phaser, operando na geometria  $2\theta$  usando radiação  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 0,154056$  nm).

Os difratogramas experimentais para todos os tempos de moagem foram analisados através da evolução estrutural, uma fase cristalográfica diferente da Ag foi observada. Para a identificação das fases cristalinas utilizou-se o banco de dados *Inorganic Crystal Structure*

*Database* – ICSD (99). O refinamento dos parâmetros estruturais dos padrões de raios X pelo método de Rietveld foi realizado através do programa GSAS.

O processo de síntese análise de DRX foi realizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) – IFAM.

### **5.3 Análises térmicas**

As medidas de estabilidade térmica de DSC foram realizadas no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) – Faculdade de Tecnologia/UFAM. O equipamento utilizado foi o SDT Q600 (TA Instruments), sob fluxo de nitrogênio, operando entre uma temperatura ambiente a 600° C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

O tratamento térmico das amostras ocorreu simultaneamente em um forno elétrico tubular horizontal, modelo T1200/H (Fornos INTI), sob atmosfera de argônio, durante uma hora a uma temperatura constante de 300° C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, seguido por resfriamento natural até a temperatura ambiente.

### **5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das amostras sintetizadas foi obtida com microscópio eletrônico de varredura da marca Fei Company, modelo Quanta 250, no Laboratório de Técnicas Mineralógicas (LABTECMIN) – Instituto de Ciências Exatas/UFAM. As amostras foram depositadas em fita de carbono e as imagens da morfologia da superfície das amostras moídas e tratadas termicamente foram obtidas em temperatura ambiente.

O gás utilizado no processo foi o gás nitrogênio 5.0 Analítico da White Martins.

### **5.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de FT-IR das amostras foram obtidos em um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (IRTracer-100) da SHIMADZU, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN)– Instituto de Ciências Exatas/UFAM.

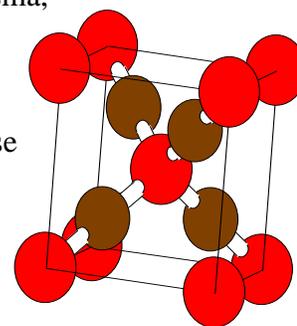
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Análise por DRX

Nesta seção, as análises por difração de raios X das três rotas é apresentada simultaneamente, onde o óxido de prata foi moído com grafite (rota 1), com glicerina (rota 2) e com polietileno (rota 3).

As figuras 12, 13 e 14 mostram, portanto, a evolução do material inicial, identificado como  $\text{Ag}_2\text{O}$  cúbico (curva cinza), grupo espacial PN-3S com parâmetro de rede em torno de 4.76 Å, cartão ICSD nº 35540 (100) para todas as 3 rotas. Vale observar que este padrão de DRX também apresenta boa concordância com o  $\text{Ag}_2\text{O}$  também cúbico, porém com grupo espacial PN-3MS e parâmetro de rede similar (cartão ICSD nº 31058). Apesar da diferença nos grupos espaciais, a representação da cela unitária é a mesma,

apresentando um cubo com os 5 sítios de oxigênio, um localizado no centro do cubo e os outros quatro nos vértices. Os átomos de prata se situam no meio da diagonal entre os vértices e o centro, conforme ilustra a Figura 11. Em vermelho os átomos de oxigênio e em marrom



os átomo de prata.

Figura 11: Cela unitária do  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Nas três figuras podemos ver que bastaram 15 minutos para que praticamente todos os picos intensos do  $\text{Ag}_2\text{O}$  sumissem, dando lugar os outros picos intensos, com diferentes posições angulares. Dentre os principais picos que apareceram, os mais intensos foram identificados como as reflexões dos planos da prata também cúbica (indicados por estrelas), de grupo espacial Fm-3m, parâmetro de rede em torno de 4.09 Å, cartão ICSD nº 44387 (101). Em princípio, todas as três rotas mostraram alta eficiência na oxirredução dos cristais de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dando lugar a cristais de Ag. Entretanto, com uma análise mais cuidadosa, podemos ver que o pico principal do  $\text{Ag}_2\text{O}$  (indicado por uma circunferência preta) em  $2\theta = 32^\circ$ ,

persiste por diferentes tempos nas diferentes rotas. No detalhe das figuras, ampliamos a região de interesse para verificação do oxirredução completa do  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Enquanto que para a rota 1 foram necessários 60 minutos de processamento, para a rota 2 e 3 foram 15 e 135 minutos respectivamente. Vemos assim que a glicerina (rota 2), promoveu a mais rápida transformação de  $\text{Ag}_2\text{O}$  em Ag.

Além disso, identificou-se a presença minoritária de picos associados ao carbonato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) monoclinico (ICSD nº 8011) (102) e que ao fim da síntese de cada rota o mesmo não se dispersou na matriz com modesta diminuição dessa fase.

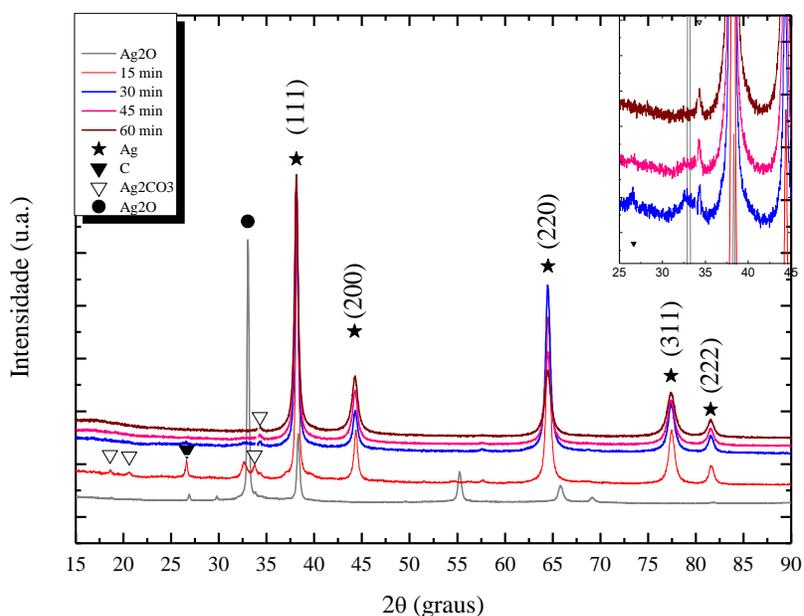


Figura 12 : Evolução estrutural de diferentes tempos de moagem. Rota 1 - carbono/ $\text{Ag}_2\text{O}$ .

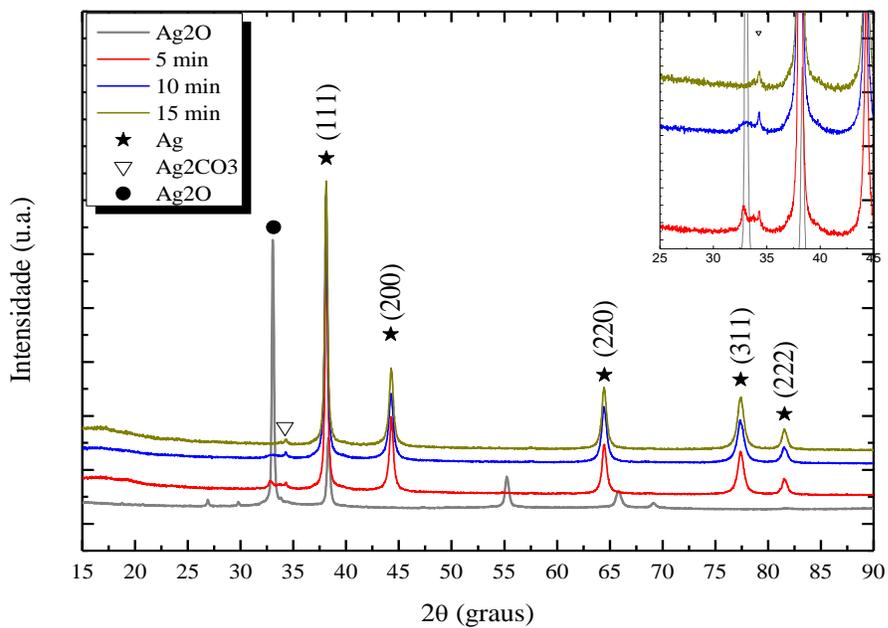


Figura 13: Evolução estrutural de diferentes tempos de moagem. Rota 2 - glicerina/Ag<sub>2</sub>O.

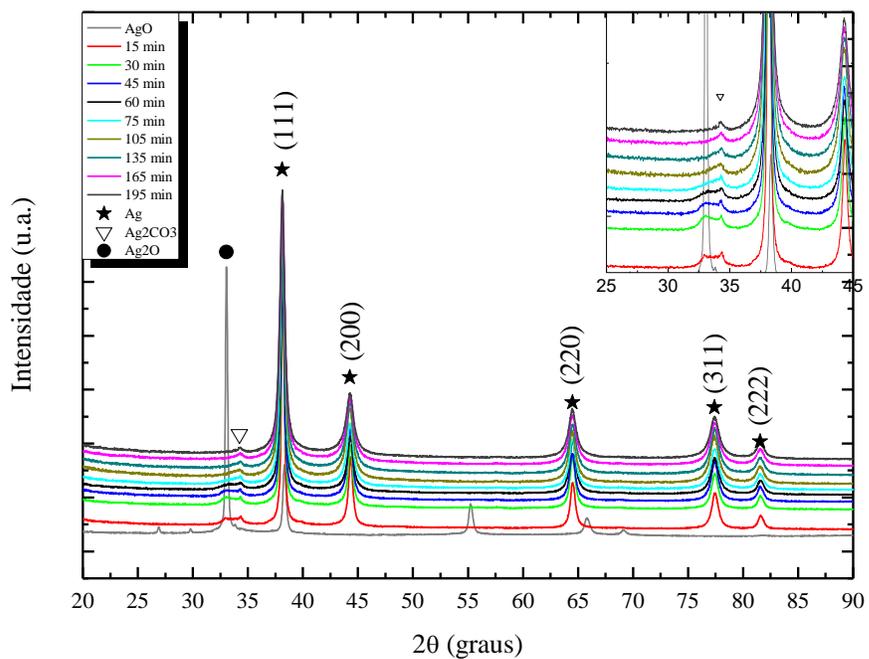


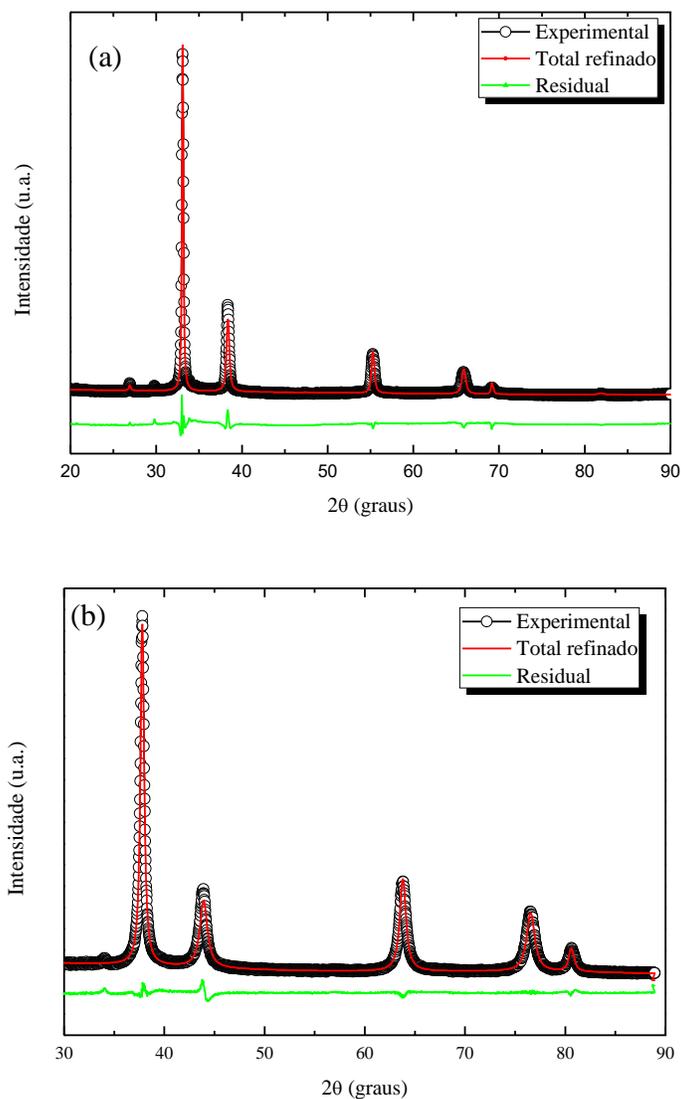
Figura 14: Evolução estrutural de diferentes tempos de moagem. Rota 3 – Polietileno/Ag<sub>2</sub>O.

A formação destas fases pode ser explicada através do diagrama de fases Ag-C-O determinada por cálculos quânticos de primeiros princípios (*ab-initio*) (115) onde constam também as energias de formação. As energias de formação, ou calor de mistura, ou mesmo entalpia de formação, dá uma noção da quantidade de energia minimizada assim que uma nucleação de fase acontece. Quanto mais negativo, maior em módulo, mais favorável que aconteça. Os autores mostram que a energia de formação de CO<sub>2</sub> é -1.540 eV/átomo enquanto que para o Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é -0.946 eV/átomo. Ao que se segue, portanto, a moagem na presença do carbono desprende os átomos de oxigênio do Ag<sub>2</sub>O de maneira a formar moléculas de CO<sub>2</sub> na forma gasosa rapidamente. Entretanto, o calor de mistura do carbonato de prata também possui valor alto em módulo, que, quando pressionado pelas colisões das esferas com partículas ricas em carbono com o Ag<sub>2</sub>O acaba por induzir a nucleação do Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

É importante ressaltar que os picos de difração em  $2\theta = 44$  e  $64^\circ$ , que correspondem aos planos (2 0 0) e (2 2 0) respectivamente, apresentam orientações preferenciais, devido as intensidades do difratograma experimental divergir da intensidade do difratograma do banco de dados do ICSD Ag #44387 (Figura 12), evidenciando que os cristalitos tendem a se orientar preferencialmente nesses planos. Porém, na literatura este comportamento de orientação preferencial é observado em DRX na deposição de prata de filmes finos (103,104) na direção (1 1 1). Tal comportamento de orientação preferencial pode estar relacionado ao processo de moagem e ao processo de compactação no porta amostra, favorecendo os planos apontados, a morfologia das amostras revelam formas de flocos (fig. 24 à 26) o que favorece essa orientação no porta amostra. Todos os picos da prata mostraram-se alargados, o que indica que os cristalitos possuem dimensões nanométricas.

A fim de quantificar os parâmetros estruturais, o método de Rietveld foi aplicado sistematicamente. Dos ajustes Rietveld, a concordância entre os padrões experimentais e

totais refinado são satisfatórios como podemos ver na Figura 15. As curvas nas cores pretas representam os difratogramas experimentais, assim como as curvas nas cores vermelhas representam os refinamentos estruturais realizados pelo MR através do programa GSAS. As linhas verdes correspondem à diferença entre os dados experimentais refinados.



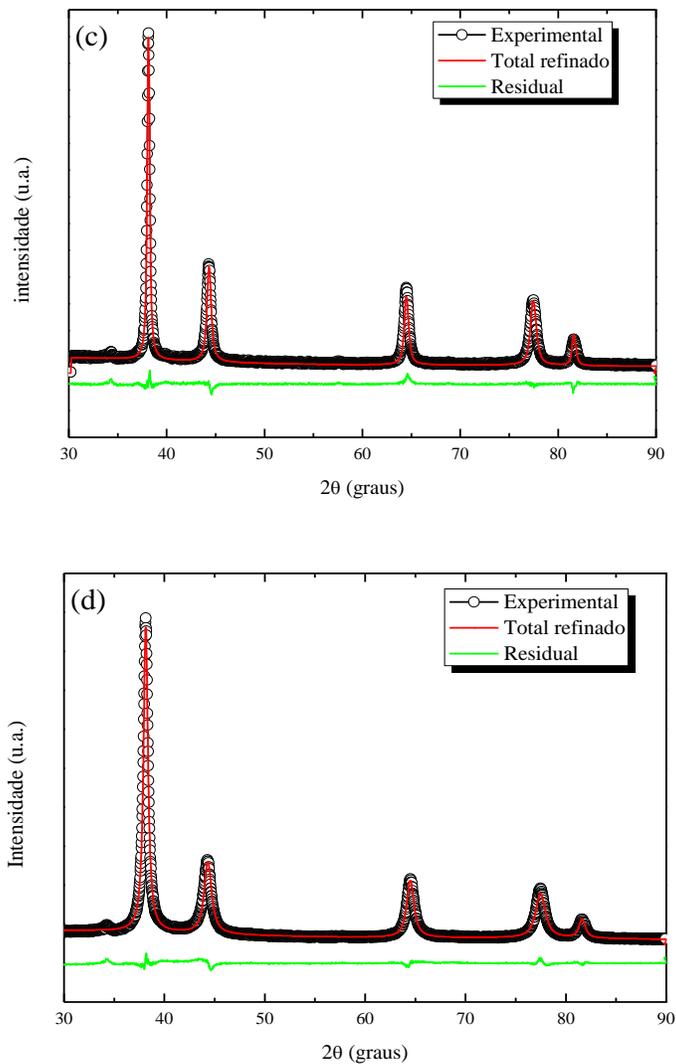


Figura 15: Padrões DRX experimentais e ajuste Rietveld, (a)  $\text{Ag}_2\text{O}$  (b) para a rota 1 em 60 min, (c) rota 2 em 15 min e (d) rota 3 em 195 min.

Parâmetros de rede e volumes da rota 1 apresentam um leve aumento em comparação aos da rota 2 e rota 3. Os parâmetros de confiabilidade e qualidade dos ajustes também constam na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros estruturais obtido da análise de Rietveld para cada ACP utilizado e seus tempos finais de síntese.

	ACP:	Carbono	Glicerina	Polietileno
<b>Ag</b> <b>(F m -3 m)</b> <b>Cúbico</b>	Tempo (min)	60	15	195
	$a = b = c$ (Å)	4.1317	4.0867	4.0863
	$V$ (Å <sup>3</sup> )	70.532	68.252	68.234
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	10.158	10.498	10.500
	$R_{wp}$	5.91	6.82	6.14
	$R_p$	4.36	5.17	4.66
	$\chi^2$	3.197	2.986	4.114

Na Figura 16 os 3 difratogramas sobrepostos das amostras finais, nas três diferentes rotas. Ver – se claramente que quanto maior o tempo de moagem, mais alargados são os picos, que por sua vez indicam cristalitas menores e mais tensionados estruturalmente.

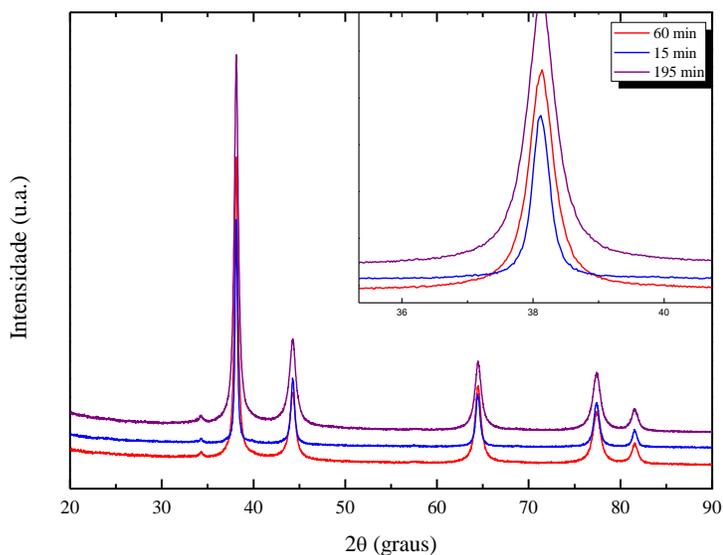


Figura 16: Alargamento dos picos de difração para cada ACP utilizado. Carbono - 60 min, glicerina - 15 min e polietileno - 195 min.

Para estimativa, portanto, dos tamanhos de cristalitos e microdeformações aplicamos o método da linha única (single-line), nos 5 mais bem fitados picos do DRX da prata, que são eles os planos (111), (200), (220), (311) e (222).

Para este método de linha única consideramos que a função usada para o ajuste Rietveld que é descrita por uma convolução Gaussiana (G) e Lorentziana (L). No método de linha única assume que a componente Lorentziana está relacionada ao tamanho médio de cristalito e a componente Gaussiana está relacionada a microdeformação (105,106). Para os tamanhos médios de cristalito (D) usa-se a equação de Scherrer (equação 5):

$$D = \frac{0.91 \lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (5)$$

e para o cálculo da microdeformação (equação 6) é usado as larguras de linha G e L da linha simulada de difração de raios X (107), respectivamente.

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan\theta} \quad (6)$$

A função pseudo-Voigt usada neste trabalho, obtemos as larguras  $\beta_G$  e  $\beta_L$  utilizando a largura total a meia-altura ( $\Gamma$ ) e o coeficiente de mistura ( $\eta$ ) (108), definidos como:

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \left[ \frac{\pi (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)}{\ln 2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

e

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3) \quad (8)$$

Os parâmetros  $\eta$  e  $\Gamma$  são obtidos diretamente do refinamento Rietveld. Então o tamanho médio de cristalito e microdeformação foram estimados. Estes valores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Tamanho médio de cristalito (D) e microdeformação ( $\epsilon$ ) com tempo inicial e final para cada rota moagem.

Composição	Tempo (i) (min)	D (nm)	$\epsilon$ (%)	Tempo (f) (min)	D (nm)	$\epsilon$ (%)
Rota 1: Carbono/Ag <sub>2</sub> O	15	22 ± 7	0.11	60	14 ± 4	0.17
Rota 2: Glicerina/Ag <sub>2</sub> O	5	24 ± 8	0.10	15	22 ± 7	0.11
Rota 3: Polietileno/Ag <sub>2</sub> O	15	21 ± 6	0.11	195	12 ± 3	0.20

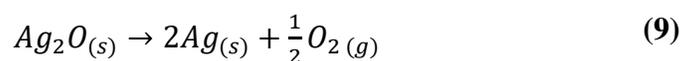
Pela tabela 2 podemos notar que o percentual de deformação apresentou ligeira variação, permanecendo em valores relativamente baixos, dado o método de produção. O baixo acúmulo de tensões deve-se ao fato da prata ser uma material dúctil fazendo do processo de moagem um processo contínuo de fratura e restauração estrutural. Por outro lado, vemos que os cristalitos são sensíveis ao processo, sobretudo quanto ao tempo de moagem. As amostras com 5 e 15 minutos de moagem possuem cristalitos em torno de 20 nm enquanto que depois de 60 min esse valor se reduz a quase metade. Em ambas as situações, podemos afirmar que os materiais obtidos configuram materiais nanoestruturados.

## 6.2 Análises Térmicas

### 6.2.1 Análise das Curvas de TG/DTG e DSC

As figuras 17, 18 e 19 mostram as análises térmicas das amostras rota 1, rota 2 e rota 3 respectivamente. As figuras a esquerda correspondem às medidas DSC realizadas simultaneamente com as medidas de TG/DTG à direita. Na Figura 17, referente à rota 1, onde

o óxido de prata foi processado com carbono puro, é possível observar ao menos 3 processos, um endotérmico centrado em 42° seguido de dois exotérmicos. O primeiro processo exotérmico de baixa intensidade ocorre em 166° seguido de uma larga banda exotérmica entre 180 e 377 graus, com máximo em 288°. Quando confrontada com sua respectiva curva TG/DTG, á direita, verifica-se que tanto o pico endotérmico, como o segundo pico, exotérmico correspondem à perda de massa. Enquanto o pico endotérmico corresponde à perda de aproximadamente 2,0 % da massa total, a larga banda exotérmica indica uma perda de 1,3 %. Desta forma, dada à baixa temperatura que ocorre a primeira perda de massa, endotermicamente, corresponde a evaporação de umidade. É sabido que nas condições normais de temperatura e pressão a água evapora a 100 graus Celsius. Por outro lado, a baixa temperatura em que a evaporação da umidade acontece, é um indicativo que a interação entre as moléculas de água e as partículas da amostra é fraca (baixa molhabilidade) tornando assim, pequena a energia necessária para desprendê-la da mesma. Quanto à perda de massa por processo exotérmico, quando comparado com a literatura (109), verificou-se um bom acordo com a degradação térmica do *Ag<sub>2</sub>O-grafite* mecanicamente ativado, conforme a equação 9:



Nesta equação vemos que o calor promove a liberação dos átomos oxigênio na forma gasosa.

Não podemos afirmar categoricamente a que processo corresponde pequeno pico exotérmico em 166°, porém, não se trata nem de perda, nem de ganho de massa, tratando-se assim de uma possível transição de fase (amorfo-cristalino, por exemplo). Vale notar, que as medidas de difração desta amostra, figura 12, mostram certo levantamento da linha de base entre os dois picos principais, entre  $2\theta = 30$  e 40 graus.

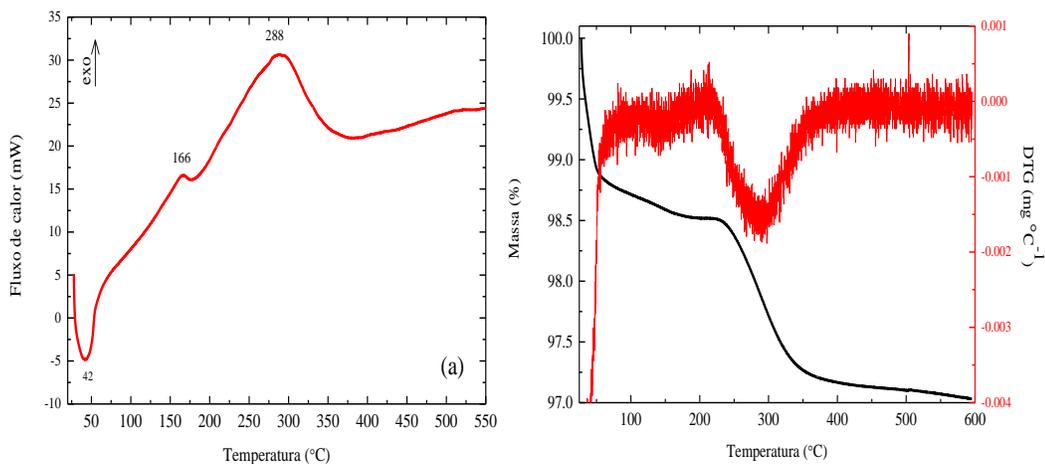


Figura 17: (a) Curva de DSC da rota 1 e (b) curva termogravimétrica e sua derivada.

Nos termogramas para amostra obtida na rota 2, Figura 18, onde o  $\text{Ag}_2\text{O}$  foi moído com glicerol, observou-se uma microestrutura completamente diferente da rota anterior, com carbono puro. Agora vemos três picos endotérmicos, e dois picos exotérmicos parcialmente, sobrepostos. O primeiro processo endotérmico em torno de 49 °C possui duas etapas (detalhe da figura 18a) e, quando comparado com sua DTG, revela perda de massa também em duas etapas, de aproximadamente de 0,5% (figura 18b). Em 79° um segundo pico endotérmico sutil é observado (figura 18 a) em sua TG revela uma perda de massa tão sutil quanto seu comportamento, de 0,1% (figura 18b). Todos esses três processos exotérmicos atribuímos evaporação de água da superfície das partículas de prata nanoestruturada. Os picos exotérmicos parcialmente sobrepostos em torno de 167 e 233 graus (figura 18a) coincide com uma perda de massa de aproximadamente 0,3%. A derivada (em azul) revela um pico largo e assimétrico salientando o processo relativamente lento em duas etapas de fato. O pico endotérmico em 325° (detalhe na figura 18a) não revela perda de massa (figura 18b), e não foi encontrado semelhante comportamento na literatura. Processo endotérmico em que não

há perda de massa pode ser indicativo de fusão, em que o calor promove rompimento de ligações químicas levando estruturas ao estado líquido. Descartamos ser a fusão da prata, pois além de ser de baixa intensidade, a prata funde em aproximadamente 960 °C. Portanto, supor a fusão da prata ou de alguma outra estrutura remanescente precisamos de mais evidências experimentais, tais como difração de raios X in situ.

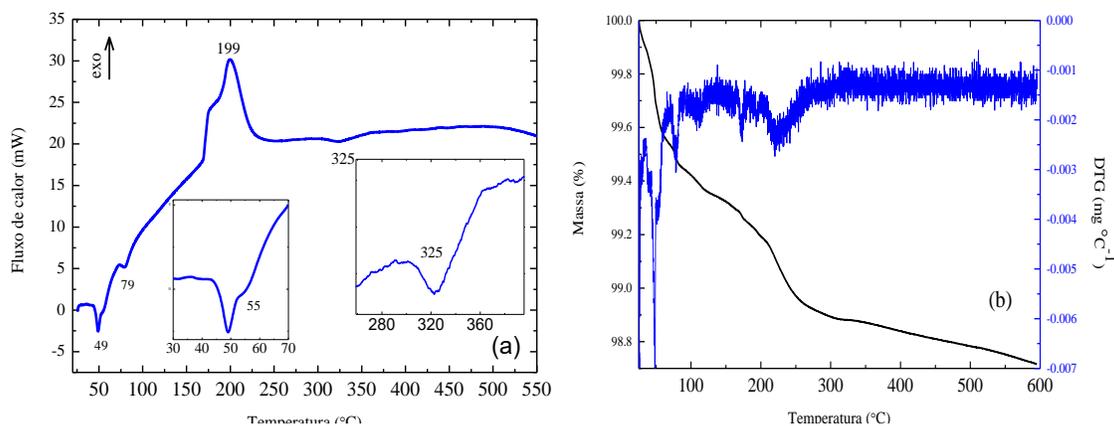


Figura 18: (a) Curva de DSC da rota 2 e (b) curva termogravimétrica e sua derivada.

Os grupos O – H podem ser desprendidos da molécula de glicerol formando água. Logo, durante o processo de moagem o glicerol pode está proporcionando a formação de água e assim surgem várias etapas de liberação de água.

A decomposição do carbonato de prata da rota 2 ocorre em quase 100 °C abaixo que as temperaturas para as rotas 1 e 3. A explicação para isso se deve a maior quantidade de água liberada em 79 °C, que por sua vez, fez com que a temperatura de decomposição térmica do carbonato de prata decaísse, pois já não tem mais água no processo.

Na Figura 19, que representa a rota 3, vemos apenas um pico exotérmico estreito e intenso, com temperatura máxima em 289°, associado a perda de 1,3% de massa, também atribuído a reação da equação 9, em que óxido de prata é transformado em prata e com liberação de oxigênio.

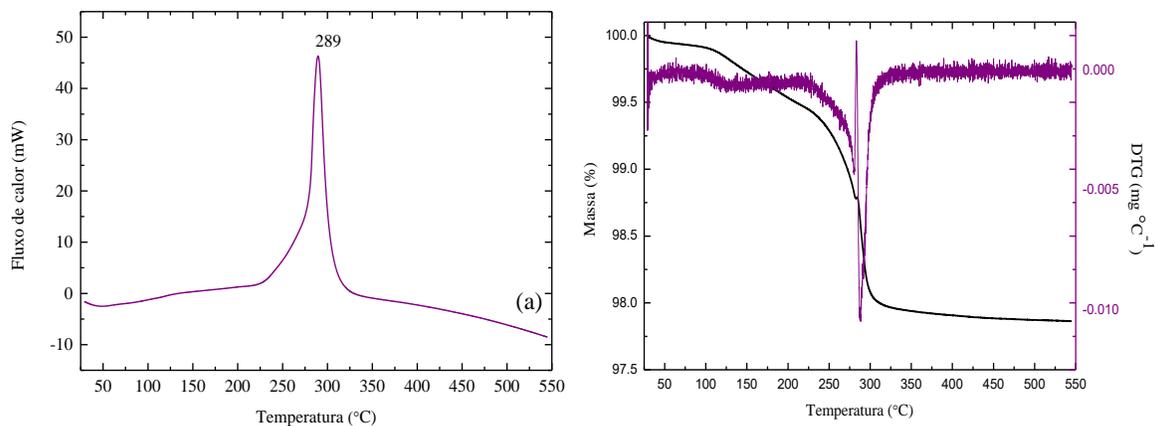


Figura 19: (a) Curva de DSC da rota 3 e (b) curva termogravimétrica e sua derivada.

Embora a difração de raios X para todas as rotas revelam a prata em seus primeiros minutos de moagem (figuras 12, 13 e 14) o DSC é uma técnica mais sensível e revela uma microestrutura diferente.

## 6.2.2 Tratamento térmico em forno elétrico tubular horizontal

Baseando-se nas medidas térmicas anteriores realizou-se procedimentos de tratamento térmico nas 3 amostras, Todas as três amostras foram tratadas termicamente, portanto, em temperatura acima da reação exotérmica, em 300 °C durante uma hora. Nesta temperatura e neste tempo esperávamos confirmar o desaparecimento total do óxido de prata, verificado posteriormente por medidas de difração de raios X.

Os padrões de DRX mostrados na Figura 20 revelam que após o tratamento térmico a 300 °C durante 1h, nenhum pico de difração do óxido de prata mecanicamente ativado ou de outro composto foi nucleado, confirmando as análises térmicas de DSC-TG. Observou-se também que os todos os picos restantes, todos da prata, sofrem estreitamento de suas larguras, que por sua vez indica aumento do tamanho médio de cristalito. Seguindo o mesmo procedimento anterior, após o tratamento térmico o tamanho médio de cristalito para a rota

1 foi de 26 nm, para a rota 2 de 70 nm e para a rota 3 de 37 nm. Apesar do aumento, os cristalitos permanecem com dimensões nanométricas. É evidente que em todas as rotas, após o tratamento térmico apresentaram linhas de base praticamente retas, quando comparadas com os difratogramas antes do tratamento. Esta observação indica que regiões de contorno de grão, de desordem, foram diminuídas aumentando assim também a cristalinidade das amostras.

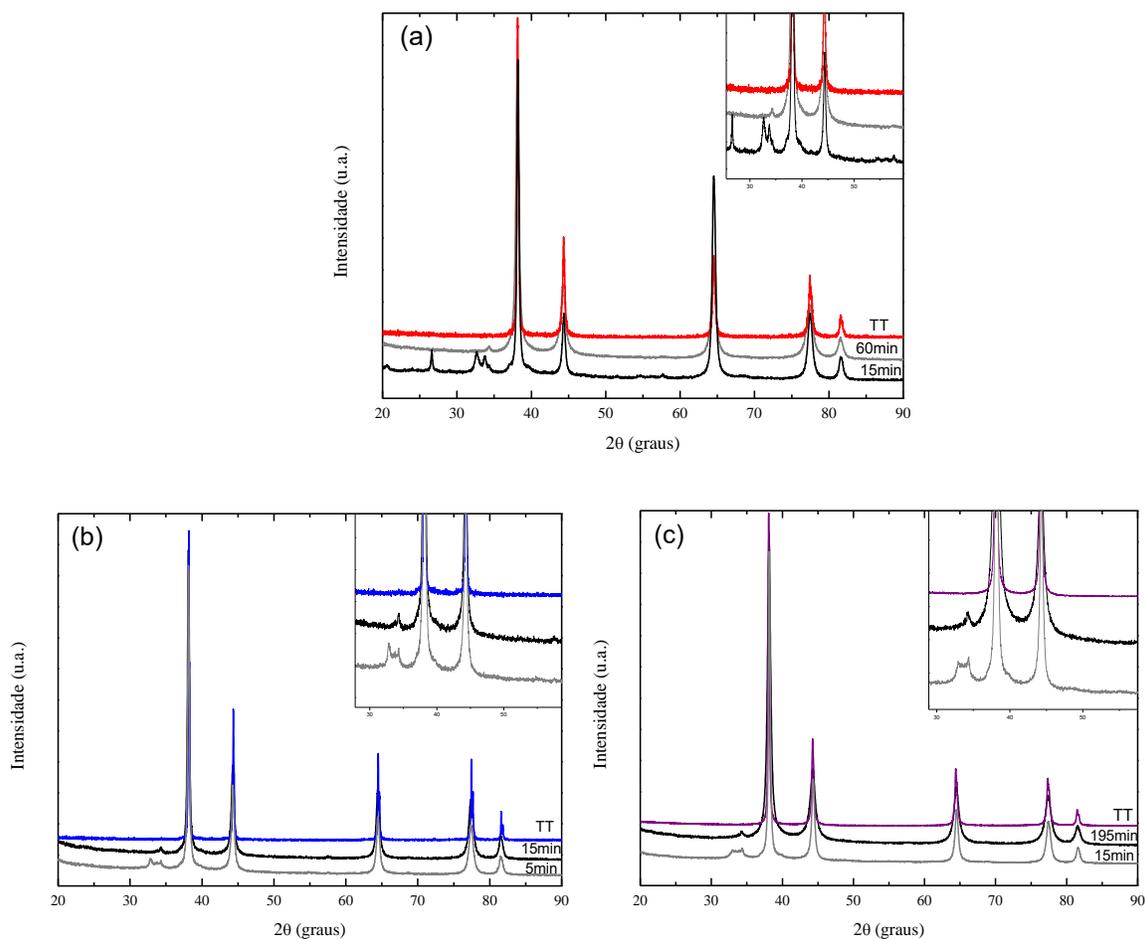


Figura 20: Padrões de DRX após os tratamentos térmicos para cada rota de moagem, (a) rota 1, (b) rota 2 e (c) rota 3.

As Figura 21 e 22 ilustram as amostras em pó, moídas e tratadas termicamente. É evidente a diferença de cor para cada ACP utilizado. Após o tratamento térmico a 300 °C as

amostras possuem tons mais claros do que suas respectivas amostras moídas, o que indica que todo carbono que havia nas amostras foi eliminado.

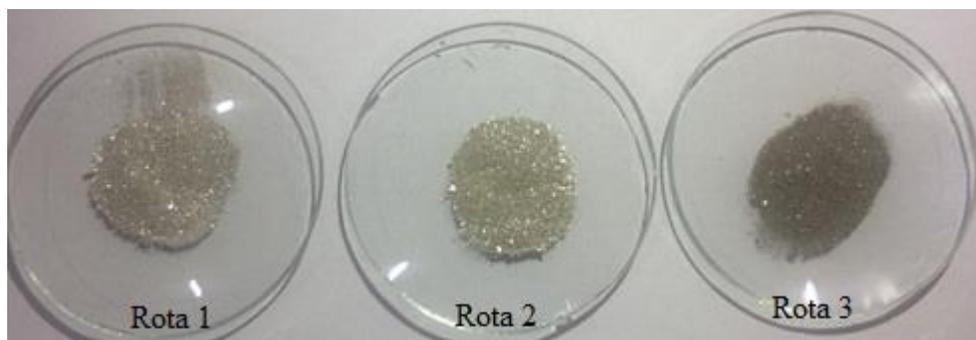


Figura 21: Amostras moídas.

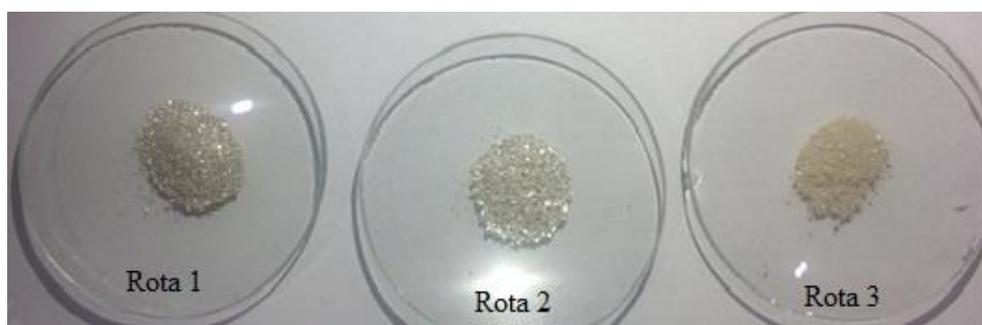


Figura 22: Amostras tratadas termicamente.

### 6.3 Análise por FTIR

A Figura 23 mostra os espectros de FTIR das amostras moídas e tratadas termicamente. É possível observar que não há diferença significativa entre os espectros. A presença de bandas significativas em todas as amostras em  $3426\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes a alongamentos de grupos hidroxilas (-OH), correspondente a estrutura do glicerol (figura 23b) e ao estiramento O-H da água para as rotas 1 e 2 (figura 23a e 23b). A banda em  $1629\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C-H (figura 23b). Na figura 23c a banda de absorção em  $1431\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de ligação C=C, proveniente da estrutura do polietileno. Além disso, a banda de absorção mais fraca em  $548\text{ cm}^{-1}$  representando a presença de ligação Ag-O, presente em todas as rotas tratadas e não tratadas termicamente (6,110–113).

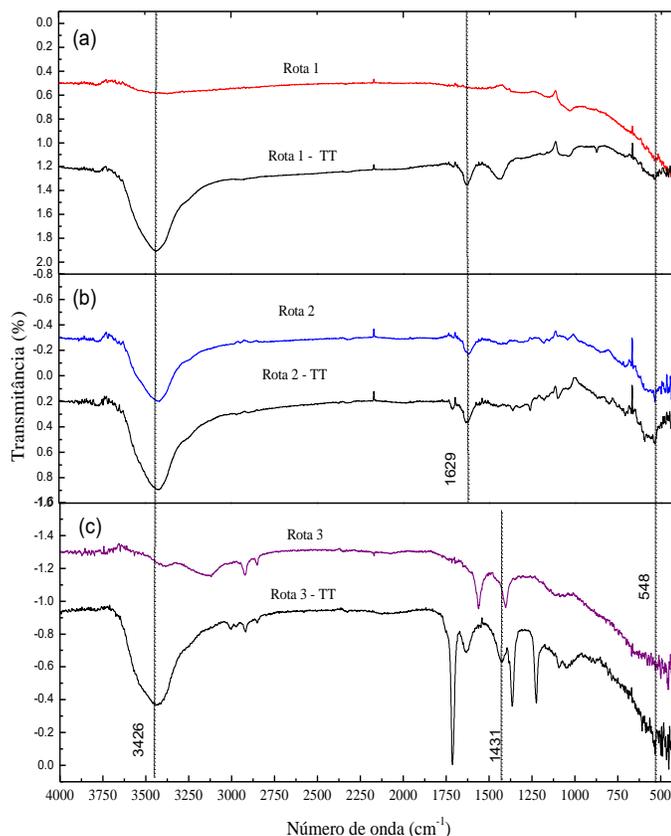


Figura 23: Espectros de FTIR das amostras moídas e tratadas (a) rota 1, (b) rota 2 e (c) rota 3.

#### 6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de identificar a morfologia das amostras em pó não tratadas e tratadas termicamente.

As micrografias da amostra em pó moída da rota 1, mostrada na Figura 24, apresentam uma morfologia em forma de folhas, com distribuição de tamanho de grãos não homogêneo e superfície rugosa. Nota-se que na rota 2 sua morfologia é semelhante a flocos, a superfície é mais rugosa do que apresentado na rota 1, apresenta diversos poros e com diversos tamanhos de grãos, revela também que seus grãos são bem mais agregados do que a rota 1 (Figura 25). As amostras tratadas termicamente (Figura 26) não apresentam tanta

diferença entre suas amostras moídas, a amostra tratada da rota 1 revela uma fratura em sua superfície (figura 26a) e a rota 2 tratada termicamente mostra que seus grãos tendem a se agregar mais com o aumento da temperatura (figura 26b).

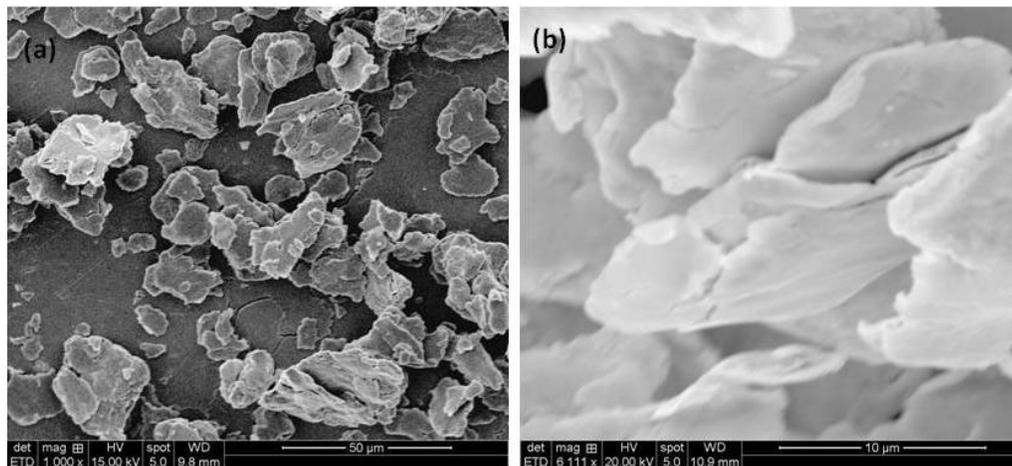


Figura 24: Imagens de MEV da rota 1 com aproximações: (a) 896x e (b) 6111x.

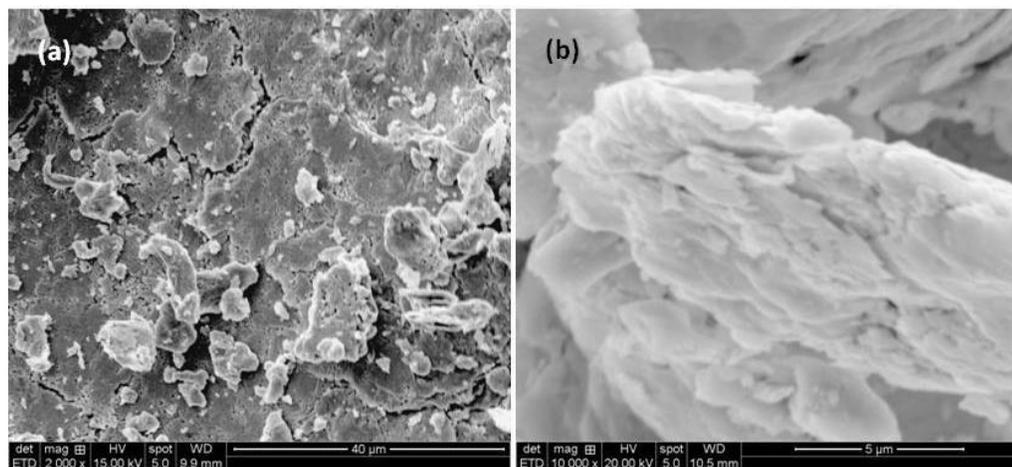


Figura 25: Imagens de MEV da rota 2 com aproximações: (a) 2000x e (b) 10000x.

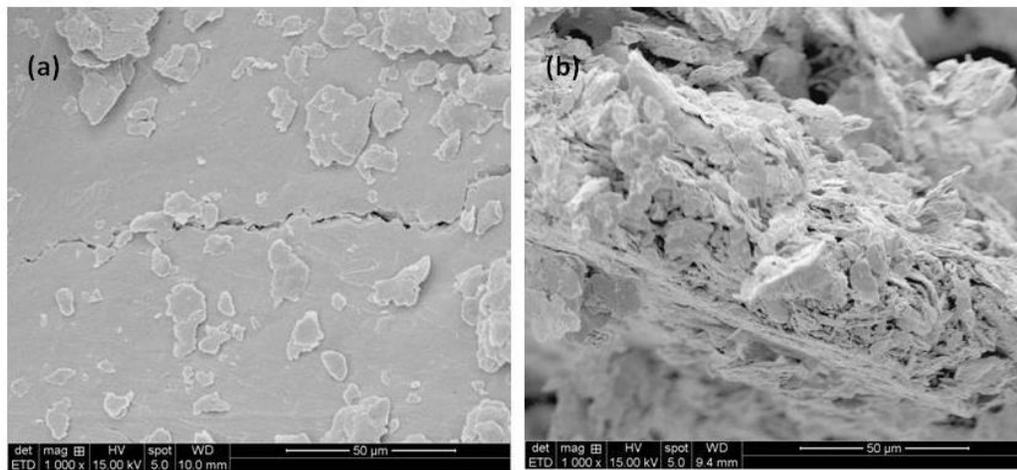


Figura 26: (a) rota 1 e (b) rota 2 tratadas térmicamente.

## 7 CONCLUSÕES

1. Os resultados deste trabalho mostraram a eficiência da mecano-química o na obtenção da prata nanoestruturada. Tal eficácia é revelada em minutos para cada rota de moagem.
2. O acompanhamento da evolução estrutural por DRX, revela que para cada rota a estabilidade é alcançada em 15 min de moagem. Por método de Rietveld quantificou-se os tamanhos médios de cristalito indicando dimensões nanométricas.
3. As medidas de DSC e TG, revelam que a perda de massa é muito pequena em todas as rotas de moagem. Para as três rotas, as curvas de DSC revelam picos exotérmicos característicos, atribuído a decomposição térmica do óxido de prata.
4. A decomposição térmica do óxido de prata mecanicamente ativado com grafite foi confirmada via tratamento térmico em um forno tubular, seguido de medidas de DRX concordando com os processos exotérmicos das curvas de DSC.
5. As medidas de FTIR indicam que há moléculas orgânicas situadas superficialmente nas partículas da prata nanoestruturada.
6. As micrografias apresentam grânulos de diversos tamanhos e espessura, com rugosidade e forma de “folhas” na rota 1 e na rota 2 em forma de flocos.

## **8 TRABALHOS FUTUROS**

Como trabalho futuro, a realização de análises de outras técnicas como, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para confrontar os tamanhos médios de cristalito calculados a partir do método de Rietveld, medidas de condutividade elétrica e térmica. Reproduzir os resultados experimentais usando outras fontes de carbono não convencionais como o piche vegetal e o carvão vegetal.

## 9 REFERÊNCIAS

1. Lines MG. Nanomaterials for practical functional uses. *J Alloys Compd.* 2008;449(February 2006):242–5.
2. Seah K, Kuan T, Cheong Y. Advances of Ag , Cu , and Ag – Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *J Nanopart Res.* 2013;1–29.
3. Khayati GR, Janghorban K. The nanostructure evolution of Ag powder synthesized by high energy ball milling. *Adv Powder Technol.* 2012;23:393–7.
4. Khayati GR, Janghorban K. Preparation of nanostructure silver powders by mechanical decomposing and mechanochemical reduction of silver oxide. *Nonferrous Met Soc China.* 2013;23:1520–4.
5. Khayati GR, Janghorban K. Thermodynamic approach to synthesis of silver nanocrystalline by mechanical milling silver oxide. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2013;23(2):543–7.
6. Goudarzi M, Mir N, Mousavi-kamazani M, Bagheri S. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles prepared from two novel natural precursors by facile thermal decomposition methods. *Nat Publ Gr.* 2016;6:1–13.
7. Young RA. *The Rietveld Method.* 1993.
8. Gleiter H. Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure. *Acta Mater.* 2000;48:1–29.
9. Gleiter H. Nanocrystalline Materials. *Prog Mater Sci.* 1990;33:223–315.
10. Kwak B, Song J, Kim B, Shon I. Mechanical Properties and rapid Sintering of Nanostructured WC and WC – TiAl<sub>3</sub> Hard Materials by the Pulsed Current Activated Heating. *Int J Refract Met Hard Mater.* Elsevier Ltd; 2016;54:244–50.
11. Bousnina MA, Schoenstein F, Smiri LS, Jouini N. Facile Synthesis of Metastable Ni e P Nanostructured Materials by a Novel Bottom-up Strategy. *Solid State Sci.* 2015;40:13–9.

12. Shon I, Jo H, Kwon H. Properties of Nanostructured TiC and TiC – TiAl<sub>3</sub> Hard Materials Rapidly Sintered by the Pulsed Current Activated Heating. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2015;48:187–93.
13. Fitzsimmons MR, Schuller IK. Neutron Scattering — The key Characterization Tool for Nanostructured Magnetic Materials. *J Magn Magn Mater.* Elsevier; 2014;350:199–208.
14. W. L. F. Armarego CC. Chapter 8 Nanomaterials and Nanotechnology. *Purification of Laboratory Chemicals (Seventh Edition).* 2013. p. 908–42.
15. Lund P. . Microelectronic Engineering Nanostructured materials for energy applications. *Microelectron Eng.* 2013;108:84–5.
16. Kheirkhah M, Fathi M, Reza H, Razavi M. Surface Modification of Stainless Steel Implants Using Nanostructured Forsterite ( Mg<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub> ) Coating for Biomaterial Applications. *Surf Coat Technol.* 2015;276:580–6.
17. Manikandan E, Kennedy J, Kavitha G, Kaviyarasu K. Hybrid nanostructured thin- films by PLD for enhanced field emission performance for radiation micro-nano dosimetry applications. *J Alloys Compd.* 2015;647:141–5.
18. Melchionna M, Fornasiero P. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Biochem Pharmacol.* 2014;17:349–57.
19. Bai H, Sun DD. Hierarchical ZnO nanostructured membrane for multifunctional environmental applications. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2012;410:11–7.
20. Mavridis IM, Yannakopoulou K. Anionic cyclodextrins as versatile hosts for pharmaceutical nanotechnology: Synthesis , drug delivery , enantioselectivity , contrast agents for MRI. *Int J Pharm.* 2015;492(1-2):275–90.
21. Chen D, Dougherty CA, Zhu K, Hong H. Theranostic applications of carbon nanomaterials in cancer : Focus on imaging and cargo delivery. *J Control Release.* 2015;210:230–45.
22. Shih S, Chien I. Preparation and characterization of nanostructured silver particles by one-step spray pyrolysis. *Powder Technol [Internet]. Elsevier B.V.;* 2013;237:436–41. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.032>

23. Wang L, Shen Z, Du G, Wang P, Wang P. The thermal stability of silver-based high reflectance coatings. *Thin Solid Films*. 2016;616:122–5.
24. Wiley B, Sun Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Am Chem Soc*. 2007;40(10):1067–76.
25. Ho NT, Tien HN, Jang S, Senthilkumar V, Park YC. Enhancement of recombination process using silver and graphene quantum dot embedded intermediate layer for efficient organic tandem cells. *Sci Rep [Internet]*. 2016;(February):1–8. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1038/srep30327>
26. Lal S, Khamrai M, Sarkar K, Singha NK, Kundu PP. Modified chitosan encapsulated core-shell Ag Nps for superior antimicrobial and anticancer activity. *Int J Biol Macromol*. 2016;85:157–67.
27. Tobergte DR, Curtis S. Chemistry and physics of carbon. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2013. p. 1–3.
28. Krueger A. *Carbon Materials and Nanotechnology*. 2010. 17-30 p.
29. Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *J Power Sources*. 2006;156(2):142–50.
30. Foglio E, Lusuardi D, Pola A, Vecchia GM La, Gelfi M, Lusuardi D, et al. Fatigue design of heavy section ductile irons: influence of chunky graphite. *Mater Desing*. 2016;
31. Masoudifar S, Bavand-vandchali M, Golestani-fard F, Nemati A. Molten salt synthesis of a SiC coating on graphite flakes for application in refractory castables. *Ceram Int*. 2016;42:11951–7.
32. Andrewes CJE, Feng H, Lau WM. Machining of an aluminum / SiC composite using diamond inserts. *J Mater Process Technol*. 2000;102:25–9.
33. Chou YRK, Liu J. CVD diamond tool performance in metal matrix composite machining. *Surf Coat Technol*. 2005;200:1872–8.

34. Gu J, Huang K, Fang K, Wang X, Li Z, Si Z. Characterization of the interior structure of synthetic diamond particles. *J Cryst Growth*. 2016;451:165–9.
35. Safaie P, Eshaghi A, Bakhshi SR. Optical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films. *J Alloys Compd*. 2016;672:426–32.
36. Oliveira SF, Bisker G, Bakh NA, Gibbs SL, Landry MP, Strano MS. Protein functionalized carbon nanomaterials for biomedical applications. *Car*. 2015;95:767–79.
37. Nicola F De, Hines P, Crescenzi M De, Motta N. Moth-eye effect in hierarchical carbon nanotube anti-reflective coatings. *Carbon N Y*. 2016;108:262–7.
38. Vollebregt S, Ishihara R. The direct growth of carbon nanotubes as vertical interconnects in 3D integrated circuits. *Carbon N Y*. 2016;96:332–8.
39. Yap D, Tatibouët J, Batiot-dupeyrat C. Carbon dioxide dissociation to carbon monoxide by non-thermal plasma. *J CO2 Util*. 2015;12:54–61.
40. Zhao B, Tao W, Zhong M, Su Y, Cui G. Process, performance and modeling of CO<sub>2</sub> capture by chemical absorption using high gravity: A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016;65:44–56.
41. Myriokefalitakis S, Daskalakis N, Fanourgakis GS, Voulgarakis A, Krol MC. Ozone and carbon monoxide budgets over the Eastern Mediterranean. *Sci Environ*. 2016;564:40–52.
42. Toxicity CM, Shen M, Fan D, Zang Y, Chen Y, Zhu K, et al. Neuroprotective effects of methane rich saline on experimental acute carbon monoxide toxicity. *J Neurol Sci*. 2016;
43. Book G. International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology. 2014. 893 p.
44. Dhabhai R, Ahmadifeijani E, Dalai AK, Reaney M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Sep Purif Technol*. 2016;168:101–6.
45. Seretis A, Tsiakaras P. Crude bio-glycerol aqueous phase reforming and

- hydrogenolysis over commercial  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nickel catalyst. *Renew Energy*. 2016;97:373–9.
46. Lexis M, Willenbacher N. Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solutions – The role of continuous phase viscosity and interfacial properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2014;459:177–85.
  47. Afiah A, Zahidi A, Cheong BH, Hung S, Vuong T, Wah O, et al. Glycerol – water sessile drop elongation on PTFE inclines in relation to biochemical applications. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2015;486:21–8.
  48. Maury C, Sarni-manchado P, Poinsaut P, Moutounet M. Influence of polysaccharides and glycerol on proanthocyanidin precipitation by protein fining agents. *Food Hydrocoll*. 2016;60:598–605.
  49. Silva A, Gustavo L, Rubinho D, Contro J, Keinan-adamsky K, Reis R, et al. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. *Jos e Microporous Mesoporous Mater*. 2016;232.
  50. Valerio O, Horvath T, Pond C, Misra M. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Ind Crops Prod*. 2015;78:141–7.
  51. Dasari MA, Kiatsimkul P, Sutterlin WR, Suppes GJ. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Appl Catal A Gen*. 2005;281:225–31.
  52. Abad S, Pérez X, Planas A, Turon X. Rapid monitoring of glycerol in fermentation growth media: Facilitating crude glycerol bioprocess development. *Talanta*. 2014;121:210–4.
  53. Marx S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. *Fuel Process Technol*. 2016;151:139–47.
  54. Bower DI. *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press; 2002.
  55. Coutinho FMB, Mello IL, Maria LCDS. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros Ciência e Tecnol*. 2003;13:1–13.
  56. Wasilkoski CM. Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade Através da

Técnica de Análise Dinâmico-Mecânica por Comparação com a Análise por Impedância Dielétrica. Paraná; 2002.

57. Portillo F, Yashchuk O. Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxo-degradable polyethylene. *Polym Test*. 2016;53:58–69.
58. Reinitz SD, Engler AJ, Carlson EM, Citters DW Van. Equal channel angular extrusion of ultra-high molecular weight polyethylene. *Mater Sci Eng C*. 2016;67:623–8.
59. Liu G, Chen Y, Li H. A study on sliding wear mechanism of ultrahigh molecular weight polyethylene / polypropylene blends. *Wear*. 2004;256:1088–94.
60. Kamalipour J, Masoomi M, Ali H. Preparation and release study of Triclosan in polyethylene / Triclosan anti-bacterial blend. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2016;145:891–8.
61. Seo Y, Lee K, Shin D. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2003;70:383–98.
62. Jo B, Kallo D. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2004;72:235–42.
63. Yang J, Rizkiana J, Bambang W, Karnjanakom S, Kaewpanha M, Hao X, et al. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production. *Energy Conversio Manag*. 2016;120:422–9.
64. Dixit S, Dixit G, Verma V. Thermal degradation of polyethylene waste and jute fiber in oxidative environment and recovery of oil containing phytol and free fatty acids. *Fuel*. 2016;179:368–75.
65. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci*. 2001;46:1–184.
66. Xue JM, Wan DM, Wang J. Functional ceramics of nanocrystallinity by mechanical activation. *Solid State Ionics*. 2002;151:403–12.
67. Hassanzadeh-Tabrizi SA, Davoodi D, Beykzadeh AA, Salahsour S. Fast mechanochemical combustion synthesis of nanostructured. 2015; Recuperado de: doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.144

68. Zdujic M, Mitric M, Jovalekic C, Poleti D, Skala D. Mechanochemical treatment of h-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder in air atmosphere. *Mater Sci Eng A*. 1998;245:109–17.
69. Ebrahimi-kahrizsangi R, Mahabadi MK, Torabi O. Int . Journal of Refractory Metals and Hard Materials An investigation on the mechanochemical behavior of the Ca – C – Cu<sub>2</sub>O – WO<sub>3</sub> quaternary system to synthesize the Cu – WC nanocomposite powder. *Int J Refract Met Hard Mater*. 2015;54:75–81.
70. Krishnamoorthy K, Jae S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Mechanochemical preparation of graphene nanosheets and their supercapacitor applications. *J Ind Eng Chem [Internet]*. 2015; Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.012>
71. Suryanarayana C. RECENT DEVELOPMENTS IN MECHANICAL ALLOYING. *Rev Adv Mater Sci*. 2008;18:203–11.
72. Nouri A, Hodgson PD, Wen CE. Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy. *Acta Biomater*. 2010;6(4):1630–9.
73. Nouri A, Wen C. Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation. *Crit Rev Solid State Mater* .... 2014;39(2):81–108.
74. Juárez R, Sunol JJ, Berlanga R, Bonastre J, Escoda L. The effects of process control agents on mechanical alloying behavior of a Fe – Zr based alloy. *J Alloys Compd*. 2007;435:472–6.
75. Shaw L, Zawrah M, Villegas J, Luo H, Miracle D. Effects of Process-Control Agents on Mechanical Alloying of Nanostructured Aluminum Alloys. *Metall Mater Trans A*. 2003;34(January).
76. Canakci A, Varol T, Ozsahin S. Measurement Analysis of the effect of a new process control agent technique on the mechanical milling process using a neural network model : Measurement and modeling. *Measurement*. 2013;46:1818–27.
77. Liu XJ, Xu ZZ, Xiao H, Park DK, Kim KW, Kim YC, et al. The effect of process control agents and ball to powder rations on the electrochemical characteristics of mechanically alloyed SnS<sub>2</sub> anode materials. *Powder Technol*. 2014;259:117–24.

78. Adamek G. Influence of Type of Alcohol as the Process Control Agent on Ti-20Ta-20Nb Alloy Preparation by Mechanical Alloying. *Acta Phys Pol A*. 2014;126:98–101.
79. Pilar M, Sun JJ, Bonastre J, Escoda L. Influence of process control agents in the development of a metastable Fe – Zr based alloy. *J Non Cryst Solids*. 2007;353:848–50.
80. Zhang YF, Lu L, Yap SM. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling. *J Mater Process Technol*. 1999;90:260–5.
81. C. F. Burmeister AK. Process Engineering With Planetary Ball Mills. *Chem Soc Rev*. 2013;42:7660–7.
82. Gmbh F. *Pulverisette 7*. 2007. p. 1–44.
83. Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling*. 2004.
84. Lv Y, Su J, Long Y, Cui X, Lv X, Wen Y. Effects of ball-to-powder weight ratio on the performance of LiFePO<sub>4</sub> / C prepared by wet-milling assisted carbothermal reduction. *Powder*. 2014;253:467–73.
85. Xu D, Shi X, Thompson F, Weber WS, Mou Q, Yarger JL. Protein Secondary Structure of Green Lynx spider Dragline Silk Investigated by solid-state NMR and X-Ray Diffraction. *Int J Biol Macromol*. 2015;81:171–9.
86. Smith AL, Colle J, Raison PE, Beneš O, Konings RJM. Thermodynamic Investigation of Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Using Knudsen Effusion Mass Spectrometry and High Temperature X-Ray Diffraction. *J Chem Thermodyn*. 2015;90:199–208.
87. Saito M, Fujishita H, Okamoto H, Kobayashi Y, Sato M. X-Ray Diffraction Study of Spontaneous Strain in The Iron-Based Superconductor Sr<sub>4</sub>V<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Phys C Supercond its Appl* [Internet]. 2015;Manuscript. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2015.08.014>
88. Takagi S, Kyono A, Mitani S, Sugano N, Nakamoto Y. X-Ray Diffraction Study of the Icosahedral AlCuFe Quasicrystal at Megabar Pressures. *Mater Lett*. 2015;161:13–6.
89. Cullity BD. *Elements of X-Ray Diffraction*. 1977 p.

90. Ibáñez J, Font O, Moreno N, Elvira JJ, Alvarez S, Querol X. Quantitative Rietveld Analysis of the Crystalline and Amorphous Phases in coal fly ashes. *Fuel*. 2013;105:314–7.
91. Paiva-Santos CO. Aplicações do Método de Rietveld. Universidade Estadual Paulista; 2001.
92. Santini TC. Processing Application of the Rietveld Refinement Method for Quantification of Mineral Concentrations in Bauxite Residues ( alumina refining tailings ). *Int J Miner Process*. 2015;139:1–10.
93. David WIF. Powder Diffraction : Least-Squares and Beyond. *J Res Natl Inst Stand Technol*. 2004;109(1):107–23.
94. Jansen BYE, Fer WSCH, Will G. R Values in Analysis of Powder Diffraction Data using Rietveld Refinement. *J Appl Cryst*. 1994;2:492–6.
95. Giolito MII. Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. 2004.
96. Reed SJB. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. 2005. 41 - 77 p.
97. Souza SM, Trichês DM, Lima JC De, Grandi TA, Campos CEM. Mechanical alloying of Co and P : Structural and photoacoustic studies Mechanical alloying of Co and P : Structural and photoacoustic studies. *J Appl Phys*. 2007;102(2007):063523–063523 – 4.
98. Poffo CM, Souza SM, Trichê DM, Lima JC De, Grandi TA, Polian A, et al. Structural and optical studies of FeSb<sub>2</sub> under high pressure. *Phys B*. 2012;407:4686–94.
99. Hellenbrandt M. THE INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE ( ICSD ) – PRESENT AND FUTURE. *Crystallogr Rev*. 2004;10:17–22.
100. Wyckoff RWG. The crystal structure of silver oxide (Ag<sub>2</sub>O). *American Journal of Science*. 1922. p. 184–8.

101. Spreadborough, J.; Christian JW. Hightemperature X-ray diffractometer. *J Sci Instrum.* 1959;36:116–8.
102. Masse R, Guitel JC, Durif A. Structure du carbonate d'argent. *Acta Crystallogr Sect B.* 1979;35:1428–9.
103. Piedade AP, Vieira MT, Martins A, Silva F. In vitro behaviour of nanocrystalline silver-sputtered thin films. *IOPScience.* 2007;105103:1–5.
104. Feng T, Jiang B, Zhuo S, Wang X. Study on the orientation of silver films by ion-beam assisted deposition. 2008;254:1565–8.
105. Yadav TP, Mukhopadhyay NK, Tiwari RS, Srivastava ON. Studies on the formation and stability of nano-crystalline Al 50 Cu 28 Fe 22 alloy synthesized through high-energy ball milling. *Mater Sci Eng A.* 2005;393:366–73.
106. Mittemeijer EJ, Welzel U. The “ state of the art ” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Z Kristallogr.* 2008;223:552–60.
107. Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening. *J Appl Cryst.* 1982;15:308–14.
108. Souza SM De, Ordozgoith H, Ghosh A, Chaudhuri P, Silva M, Gusmao S, et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. *J Appl Crystallogr.* 2016;49:213–21.
109. Shahcheraghi SH, Khayati GR. Arrhenius Parameters Determination in non-isothermal Conditions for Mechanically Activated Ag<sub>2</sub>O–graphite Mixture. *Trans Nonferrous Met Soc China. The Nonferrous Metals Society of China;* 2014;24(12):3994–4003.
110. Hosseinpour-mashkani SM, Ramezani M. Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition. *Material Lett.* 2014;130:259–62.
111. Tang C, Hu D, Cao Q, Yan W, Xing B. Silver nanoparticles-loaded activated carbon fibers using chitosan as binding agent: Preparation , mechanism , and their antibacterial activity. *Appl Surf Sci.* 2017;394:457–65.

112. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. 2004.
113. Lampman P, Vyvyan K, Pavia DL, Kriz GS. Introduction to Spectroscopy. 2009.
114. Borges ZV. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA LIGA NANOESTRUTURADA SnSe<sub>2</sub> PRODUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING. Universidade Federal do Amazonas; 2015.
115. Open Quantum Materials Database. Acesso em 23 nov 2016. Disponível em: <http://oqmd.org/materials/composition/Ag-C-O>