

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MÉTODO SIMPLIFICADO PARA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE  
PRATA EM SUPERFÍCIE DE ESPUMA DE VIDRO VIA SONOQUÍMICA**

**ANA CAROLINE DIAS DE SOUZA**

**DOURADOS-MS  
FEVEREIRO/2018**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MÉTODO SIMPLIFICADO PARA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE  
PRATA EM SUPERFÍCIE DE ESPUMA DE VIDRO VIA SONOQUÍMICA**

**ANA CAROLINE DIAS DE SOUZA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Thiago Sequinel

**DOURADOS-MS  
Fevereiro/2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S729m Souza, Ana Caroline Dias De

Método simplificado para deposição de partículas de óxido de prata em superfície de espuma de vidro via sonoquímica [recurso eletrônico] / Ana Caroline Dias De Souza. -- 2019.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Thiago Sequinel .

Coorientador: Luiz Fernando Gorup.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Espuma de vidro. 2. Superfície. 3. Óxido de prata. 4. Ultrassom. I. Sequinel, Thiago. II. Gorup, Luiz Fernando. III. Título.

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

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Método Simplificado para Deposição de Partículas de Óxido de Prata em Superfície de Espuma de Vidro Via Sonoquímica", de autoria de Ana Caroline Dias de Souza, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Thiago Sequinel (Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora

Profa. Dra. Patrícia Hatsue Suegama  
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Ederson Carlos de Aguiar  
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 28 de fevereiro de 2019.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Thiago Sequinel, uma pessoa que admiro muito por sua paciência. Obrigada pelo apoio, confiança, dedicação e compreensão durante os trabalhos.

Ao professor Luiz Fernando Gorup, meu coorientador, fundamental no desenvolvimento deste projeto

Ao LIEC - Departamento de Química da UFSCar e o Departamento de Engenharia de produção, UTFPR-Campus Ponta Grossa pelo apoio no processo de caracterização das amostras.

Aos meus pais, Neri e Donizete, sou grata por todo o apoio nas mais diferentes formas ao longo de toda minha formação.

Ao meu namorado, Luiz, pela ajuda e motivação nos momentos difíceis durante os dois anos do mestrado.

A CAPES e PROPP/UFGD pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa e a Universidade Federal da Grande Dourados pelo apoio e estrutura.

A todos, muito obrigada.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

EPD: Método de deposição eletroforética;

DRX: Difração de raios X;

EDS: Microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X;

FRX: Fluorescência de raios X;

FEG-MEV: Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Combinações das variáveis estudadas na deposição do óxido de prata;

**Tabela 2** - Combinações utilizadas no planejamento fatorial;

**Tabela 3** - Resultado das análises da composição química das espumas de vidro obtidas pela técnica de FRX após deposição de óxido de prata;

**Tabela 4** - Resultado das análises da composição química das espumas de vidro obtidas pela técnica de EDS após deposição de óxido de prata.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Difratoograma de raios X padrão de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).
- Figura 2** – Difratoograma de raios X da amostra de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) recuperado.
- Figura 3**- Imagens do MEV com diferentes magnificações da superfície do  $\text{Ag}_2\text{O}$  sem recuperação, bem como o histograma indicando o tamanho médio das partículas.
- Figura 4**- Imagem do MEV da superfície do óxido de prata recuperado, bem como os histogramas com o tamanho médio das partículas maiores e menores.
- Figura 5**- Imagem da espuma de vidro antes da deposição (esquerda) e após deposição (direita).
- Figura 6**- Difratoograma de raios X das espumas de vidro após deposição de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- Figura 7**- Imagem por FEG-MEV e mapeamento por EDS dos elementos Ag, O, Ca e Si da região externa da superfície da amostra A-30.
- Figura 8**- Imagem por FEG-MEV das regiões **(a)** externa e **(b)** interna da amostra A-30 e regiões **(c)** externa e **(d)** interna da amostra ATU-30.
- Figura 9**- Gráfico de probabilidade normal mostrando os efeitos dos parâmetros sendo mostrado em **a)** Efeitos da agitação e em **b)** Efeitos da sonoquímica. Dados: massa (M); temperatura (T); agitação (A) e ultrassom-agitação (UA).
- Figura 10**- Superfície de resposta avaliada em fluorescência / % para em relações de ultrassom vs massa **(A)**, ultrassom vs temperatura **(B)** e massa vs temperatura **(C)**.

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a deposição de óxido de prata em espumas de vidro utilizando banho ultrassônico. Para atender aos objetivos, foram estudadas as condições adequadas para favorecer a adição das partículas do óxido na matriz de espuma. Os parâmetros indicativos de deposição foram determinados por análise de difração de raios X (DRX), microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X (EDS), fluorescência de raios X (FRX), e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV). Um planejamento fatorial foi utilizado para determinar as melhores condições de deposição. As análises realizadas mostraram que o uso da sonoquímica no método permitiu a deposição do óxido de prata nas superfícies externas e internas das espumas de vidro. Os resultados obtidos no planejamento fatorial indicam que a temperatura e a massa de óxido de prata influenciam diretamente na deposição. Avaliando os resultados da superfície de resposta determinou-se que as melhores condições para deposição foram: temperatura entre 50 a 59 °C, massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  acima de 0,04 g e tempo de ultrassom de 30 minutos. Estes resultados atendem ao objetivo do trabalho e reforçam a aplicação das espumas, uma vez que o uso do método de deposições atribuiu novas propriedades às espumas de vidro.

**Palavras-chaves:** Espuma de vidro; Superfície; Óxido de prata; Ultrassom.

## **ABSTRACT**

In this work a study is presented on the deposition of silver oxide in glass foams using ultrasonic bath. To meet the objectives, the appropriate conditions were studied to favor the addition of the oxide particles in the foam matrix. The parameters indicative of deposition were determined by X-ray diffraction analysis (XRD), chemical microanalysis by X-ray dispersive energy levels (EDS), X-ray fluorescence (FRX) and field emission scanning electron microscopy (FEG-MEV). The determination of the best deposition conditions was performed through factorial planning and surface response analysis. The analyzes carried out showed that the use of sonochemical allowed the deposition of silver oxide on the external and internal surfaces of glass foams. The results obtained in the factorial design indicate that the temperature and the mass of silver oxide directly influence the deposition. Evaluating the results of the response surface, it was determined that the best conditions for deposition were: temperature between 50 to 59 °C, mass of Ag<sub>2</sub>O above 0,04 g and ultrasound time of 30 minutes. These results meet the objective of the work and reinforce the application of the foams, since the use of the deposition method attributed new advanced properties to glass foams.

**Keywords:** Glass foam; Surface; Silver Oxide; Ultrasound.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	6
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	8
2.1. Objetivo Geral .....	8
2.2. Objetivos Específicos .....	8
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	9
3.1. Espuma de vidro .....	9
3.2. Técnicas de deposição em espuma de vidro .....	10
3.3. Sonoquímica .....	11
3.4. Óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).....	12
3.5. Planejamento fatorial completo .....	13
3.6. Superfície de resposta.....	14
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	15
4.1. Síntese do $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	15
4.2. Deposição sonoquímica em superfície de espuma de vidro .....	15
4.3. Caracterizações das espumas .....	16
4.4. Planejamento fatorial completo .....	16
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	18
5.1. Caracterização do $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	18
5.2. Caracterização do $\text{Ag}_2\text{O}$ recuperado .....	18
5.3. Caracterização das amostras de espuma de vidro após o procedimento de deposição .....	21
5.3.1. Difração de raio X.....	21
5.3.2. Fluorescência de raio X.....	23
5.3.3. Microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X ...	24
5.4. Otimização do método de deposição .....	26
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	30

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>31</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>35</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao rápido crescimento da população mundial e sua industrialização, as preocupações com as consequências ambientais do manuseio de resíduos veem sendo abordado nos dias atuais. Uma alternativa para reduzir os impactos ambientais negativos é a reciclagem desses resíduos, reutilizando-os como matérias-primas em outros processos industriais [1,2]. Neste cenário, a reciclagem de vidro residual para a refabricação de artigos de vidro representa uma excelente oportunidade de minimizar os impactos ambientais [2]. Contudo, a fabricação desses artigos é limitada, uma vez que o vidro descartado é constituído por diferentes composições, sendo difícil a separação. Assim, as espumas de vidro são consideradas como uma maneira ideal de reciclar, pois sua fabricação não requer um rigor na composição do vidro [3].

As espumas de vidro são importantes materiais inorgânicos porosos formados por uma fase dispersa (presente no interior dos poros) e um meio de dispersão (matriz de vidro) [4]. São conhecidas por suas vastas propriedades, como baixa densidade, alta resistência química, isolante térmico e acústico, incombustibilidade, entre outras [3,5,6]. Tais propriedades governam à espuma de vidro uma possibilidade de aplicação em diversos campos, incluindo materiais de isolamento térmico e acústico, separação de fluídos, construção civil e implantes biomédicos [7–10].

A utilização das espumas de vidro em diversas áreas é promissora. No entanto, a deposição de determinados materiais na superfície destas pode ampliar o campo de aplicações e atribuir maior valor comercial ao produto final. Diante disso, o material a ser depositado deve apresentar propriedades que auxiliem o desempenho das espumas, somando a elas novas propriedades. Nesse contexto, podemos destacar os óxidos inorgânicos, como o óxido de prata.

O óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) é um semicondutor do tipo *p* e têm atraído interesse dos pesquisadores devido à sua ampla área de aplicações importantes [11,12]. Dentre essas destaca-se sua eficácia antimicrobiana contra uma grande variedade de bactérias, vírus e outros microrganismos eucarióticos [13]. O mecanismo de penetração do  $\text{Ag}_2\text{O}$  não foi claramente compreendido. No

entanto, acredita-se que ao penetrar nas bactérias, o óxido interage fortemente com moléculas que apresentam grupos de enxofre e fósforo em sua estrutura, tal como o DNA, que perde sua capacidade de replicação. Outra razão é a liberação de prata metálica e grupos iônicos  $\text{Ag}^+$  que promovem a formação de peróxido de hidrogênio e outros radicais livres, tornando as enzimas bacterianas inativas, causando a morte celular [14].

De acordo com o que foi exposto acima, este presente trabalho tem o objetivo de desenvolver uma metodologia simples e barata para deposição de partículas de óxido de prata em uma matriz de espuma de vidro a partir do uso de banho ultrassônico.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Estudar o método de deposição de partículas de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) em superfície de uma matriz de espuma de vidro por meio da utilização de banho ultrassônico, a fim de desenvolver um planejamento fatorial para determinar as melhores condições e combinações das variáveis massa de óxido de prata, temperatura e tempo de agitação e ultrassom.

### 2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Verificar, por meio de algumas análises testes, se o emprego do banho ultrassônico favorece a deposição do óxido de prata, variando as combinações de temperatura, banho ultrassônico e agitação;
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos via difração de raios X (DRX), microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X (EDS), fluorescência de raios X (FRX), e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV);
- ✓ Realizar um planejamento fatorial para determinar as melhores condições de deposição, variando temperatura, massa de óxido de prata presente na dispersão e tempo de agitação e ultrassom;
- ✓ Identificar as melhores condições para melhor desempenho da deposição de óxido de prata na superfície da espuma de vidro por meio da análise da superfície resposta.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1. Espuma de vidro**

Atualmente a preocupação com o meio ambiente devido a rápida industrialização, decorrente do crescimento populacional, se tornou objeto de muitos estudos [1,2]. Essa rápida industrialização produziu uma grande quantidade de resíduos sólidos, que resultam em sérios problemas ambientais e desperdício de recursos [15]. Entre os resíduos sólidos descartados, destaca-se os compostos de vidro que apresentam grande potencial para reciclagem. O processamento destes é uma tarefa indispensável, não apenas do ponto de vista da proteção ambiental, mas também de suma importância no cenário da economia dos recursos naturais [16].

Toneladas de resíduos de vidro são gerados anualmente, provenientes das sobras no processo de fabricação do vidro (produtos rejeitados ou quebrados) e descartes domésticos e/ou comerciais de artigos contendo vidro em sua composição (garrafas e frascos, utensílios de vidro partido e lâmpadas, entre outros) [3,17]. Muitas indústrias começaram a investir na otimização de sistemas de gestão de resíduos sólidos, sendo que os materiais considerados apropriados para serem reciclados são reutilizados como matérias-primas primárias ou secundárias em outros processos [1]. No entanto, nem todos estes resíduos podem ser reciclados, uma vez que a composição do vidro apresenta diferentes aspectos químicos e físicos, dificultando a separação destes, especialmente no caso de pequenas frações [16]. Diante destas dificuldades, as espumas de vidro são consideradas como uma excelente alternativa de reciclagem, pois sua fabricação não requer um rigor na composição [3].

As espumas de vidro são importantes materiais inorgânicos porosos formados por uma fase dispersa (presente no interior dos poros) e um meio de dispersão (matriz de vidro) [4]. Dependendo das características dos poros, as espumas apresentam uma série de propriedades, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta área superficial, permeabilidade, estabilidade química e térmica [18]. Várias rotas de síntese estão disponíveis para produção dessa classe de materiais, como, por exemplo, métodos sol-gel, espumação direta, pirólise de aditivos orgânicos e método de esponja polimérica, sendo que a escolha do método depende da estrutura desejada. A rota mais utilizada para

a fabricação é a formação direta usando resíduos de vidro em pó com agente espumante. A mistura contendo o pó de vidro e o agente espumante é aquecida a uma temperatura no qual ocorra a fusão do vidro e a liberação de gás pelo agente espumante. O gás liberado ocasiona a formação de diversas bolhas no interior do vidro fundido e, devido ao aumento da pressão, estas expandem-se formando, assim, os poros da espuma de vidro após resfriamento [3,19].

Decorrente da variedade de propriedades, as espumas tem atraído atenção para diversas aplicações tecnológicas, sendo aplicadas como materiais de isolamento térmico e acústico, filtros para metais fundidos e gases quentes, construção civil e implantes biomédicos [7–10] . No entanto, é possível ampliar ainda mais essas áreas de aplicação com a junção de diversas propriedades a partir da adição de diferentes materiais em sua superfície.

A adição de materiais com propriedades avançadas, além de ampliar suas aplicações, permite agregar valores ao produto final. Esses materiais podem ser adicionados na matriz de produção da espuma como, por exemplo, adição de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) na matriz de produção para aumentar a resistência mecânica [20]. No entanto, é necessária uma maior quantidade de material a ser adicionado, acarretando, assim, o aumento do custo de produção da espuma. Outra forma de adição de materiais é a deposição na superfície das espumas. Na literatura são reportadas diversos métodos de deposição, tais como: métodos sol-gel, deposição eletroforética (EPD) e radiação ultrassônica [21–24]. Nesse cenário, o método de deposição assistido por ultrassonografia demonstrou ser uma técnica interessante devido a sua praticidade e baixo custo [21,23].

### **3.2. Técnicas de deposição em espuma de vidro**

O método EPD é um processo utilizado para deposição em superfícies de espumas, onde as partículas na forma de pós, carregadas eletricamente, são dispersas ou suspensas em um meio líquido, e se movem devido a influência de um campo elétrico. As espumas são colocadas na área contendo um eletrodo de carga elétrica oposta ao material depositante. Aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos, as partículas do material depositante movem-se

em direção ao eletrodo de carga oposta (onde está fixado o substrato de espuma de vidro), resultado em sua deposição na superfície do substrato [25].

A técnica sol-gel é bem conhecida para depositar revestimentos inorgânicos a partir de precursores orgânicos e consiste em mergulhar a espuma de vidro em uma suspensão contendo o material desejado [22]. Contudo, ambas as técnicas, sol-gel e EPD, permitem apenas a deposição no material nos poros presentes na superfície externa da espuma, dificultando a penetração nos poros internos.

A atividade de irradiação de ultrassom afeta as mudanças químicas e tem se mostrado como um método eficaz para síntese de materiais [26], bem quanto à deposição de várias nanopartículas diferentes em uma variedade de substratos [23,27–30]. O método de deposição por irradiação de ultrassom ocorre devido ao fenômeno de cavitação. Em resumo, quando o meio contém o material desejado, a irradiação de ultrassom proporciona a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas na solução, sendo que esses colapsos permitem um choque das partículas em alta velocidade na superfície da espuma e permite, assim, a interação das partículas [29].

Lee *et al.* [21] e Alfaro *et al.* [23] realizaram a deposição de nanocompósitos de Ag-TiO<sub>2</sub> em tiras de espumas de vidro via sonoquímica. Os autores avaliaram alguns parâmetros para determinar as melhores condições de deposição. Os resultados indicaram que várias partículas de Ag-TiO<sub>2</sub> foram observadas ligadas a superfície da espuma, indicando a eficácia da técnica e, conforme a variação dos parâmetros, descobriram que a quantidade de compostos depositados aumentou. Portanto, realizar um estudo de deposição de Ag<sub>2</sub>O em superfície de espumas de vidro via sonoquímica, bem como avaliar as melhores condições de deposição, pode ser considerado viável.

### **3.3. Sonoquímica**

A sonoquímica estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O ultrassom é uma forma de energia que pode ser transmitida a qualquer tipo de meio físico, gerando grande quantidade de bolhas. Os efeitos causados pelos ultrassons podem ser atribuídos a três fenômenos diferentes:

rápido movimento de fluido causado pela variação da pressão sónica, que sujeita o líquido a períodos de compressão e rarefação; a cavitação e o transporte acústico devido à existência de uma grande quantidade de energia vibracional num pequeno volume [31,32].

Na cavitação ocorre a interação de uma energia mecânica com fluidos, por meio de ondas de compressão e expansão, ocasionando a produção de microbolhas. As ondas ultrassônicas se propagam através de um líquido em ciclos alternados. Durante a etapa de expansão, caso a onda acústica tenha pressão suficientemente alta, é possível que as mesmas vençam as forças intermoleculares em determinado ponto, criando uma cavidade e permitindo a difusão dos gases e vapores presentes no líquido. Na etapa de compressão os gases e vapores não retornam completamente para o líquido, ocasionando o aumento do tamanho da cavidade durante os ciclos de compressão e expansão até que se atinja um diâmetro crítico, entrando em violento colapso. O colapso das bolhas provoca a liberação de uma grande quantidade de energia, ocasionando o aumento das temperaturas locais (5200 K) e altas pressões [32–34].

### **3.4. Óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )**

A interação da prata com o oxigênio permite a formação de fases mais estáveis ( $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{AgO}$ ) e menos estáveis ( $\text{Ag}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ) [11,35,36]. Estes óxidos apresentam uma variedade de propriedades, tais como eletroquímicas, físico-químicas, ópticas e eletrônicas, devido a diferentes estruturas cristalinas [35]. Devido a isto, os óxidos de prata têm sido amplamente estudados devido à sua série de aplicações importantes, sendo o  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{AgO}$  utilizados em tecnologias de bateria [37,38] e aplicações antibacterianas [13,14,39–41]. O  $\text{Ag}_2\text{O}$  também é usado em tecnologias de sensores [42,43], memórias ópticas [34,44], catálise orgânica [45], oxidação de aldeídos por oxigênio molecular [11] e em fotografia (como eletrodo) [46]. Os óxidos  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  tiveram menos atenção na literatura quando comparados aos demais, provavelmente devido à fraca estabilidade.

Devido à eficácia antimicrobiana contra uma grande variedade de bactérias, vírus e outros microrganismos eucarióticos o óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )

tem atraído a atenção de pesquisadores [14]. O mecanismo de penetração do  $\text{Ag}_2\text{O}$  não foi claramente compreendido. No entanto, acredita-se que ao penetrar nas bactérias, o óxido interage fortemente com moléculas que apresentam grupos de enxofre e fósforo em sua estrutura, tal como o DNA, que perde sua capacidade de replicação. Outra razão é a liberação de prata metálica e grupos iônicos  $\text{Ag}^+$  que promovem a formação de peróxido de hidrogênio e outros radicais livres, tornando as enzimas bacterianas inativas, causando a morte celular [14].

Apesar das várias aplicações do óxido de prata, pouca atenção se tem dado a metodologia que é utilizada na síntese. Os métodos mais aplicados são o processamento sol-gel [47] e o método dos precursores poliméricos (Pechini) [48]. No entanto, esses métodos, apesar de apresentarem baixo custo, são considerados lentos e utilizam altas temperaturas [49,50]. Outros métodos foram desenvolvidos com o intuito de suprimir tais desvantagens, entre eles podemos destacar a sonoquímica, sendo esta metodologia utilizada na obtenção do óxido de prata nesse trabalho [51].

### **3.5. Planejamento fatorial completo**

Planejamentos fatoriais completos ou fracionários consistem na variação de fatores simultaneamente a um limitado número de níveis (normalmente dois) para cada variável. Esses planejamentos apresentam grande importância no início de um estudo experimental, pois permitem verificar as variáveis mais significativas e quantificar suas interações, levando a uma grande economia de experimentos e, conseqüentemente, de tempo e custos [52].

Inicialmente, na elaboração do planejamento fatorial completo, determina-se a quantidade de combinações que serão realizadas por meio da relação estabelecida pela quantidade de níveis e fatores avaliados. A relação mais aplicada é  $2^n$ , onde  $n$  é o número de fatores avaliados e o número 2 indica os níveis para cada fator, um máximo (+1, valor codificado) e um mínimo (-1, valor codificado). O valor codificado para os níveis +1 e -1 depende dos fatores a

serem analisadas, ou seja, fica a critério do especialista para defini-la, conforme as condições disponíveis para efetuar a análise [53,54].

Para realização do planejamento fatorial completo, inicialmente, são selecionadas as variáveis a serem estudadas e os parâmetros dos diferentes níveis. Em seguida, são realizados os experimentos, com repetições, de acordo com as combinações dos níveis selecionados [54]. Os dados obtidos a partir das respostas médias são aplicados na matriz de contraste e os efeitos da coluna são dados por cálculos estatísticos. Para a aplicação e interpretações dos resultados, existem diversos softwares disponíveis gratuitamente na internet que realizam estas tarefas. Entre estes, citam-se Octave, R [55], planilhas eletrônicas [56], além de vídeos didáticos e livros demonstrando os processos quimiométricos envolvidos [57,58]. O planejamento apresenta uma série de vantagens, tais como a realização de poucos experimentos com resultados mais eficientes em termos de efeitos e interações envolvidas, redução de custos relacionada e redução de ensaios, obtenção das variáveis mais significantes no processo e um grau de confiabilidade estatística, principalmente, para análises quantitativas [54].

### **3.6. Superfície de resposta**

A metodologia de superfície de resposta equivale a um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas para desenvolvimento, melhora e otimização de processos [59]. Consiste na variação simultânea de vários fatores (variáveis independentes), previamente selecionados por sua influência nas propriedades do processo (variáveis dependentes ou respostas). Estes fatores são selecionados e aplicados em uma metodologia de resposta, com o objetivo de obter a sensibilidade da variável em alguns pontos de máxima influência [60]. Para obtenção da superfície resposta são necessários o uso de softwares, sendo que nesse trabalho utilizou-se o STATISTIC [61].

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntese do Ag<sub>2</sub>O

O óxido de prata foi obtido através da reação de precipitação química. Os parâmetros utilizados para síntese foram determinados a partir de trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa. Inicialmente preparou-se uma solução de sulfato de prata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, onde, 31,18 gramas foram diluídos em 1000 mL de água destilada e ±100 mL de ácido nítrico (68-71%) em um sistema com aquecimento e agitação. O ácido nítrico foi adicionado à solução até atingir pH 1 e, assim, aumentar a solubilidade do sal em água. Em seguida, uma alíquota de 40 mL da solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de prata foi transferida para um béquer de 500 mL e adicionou-se cerca de 370 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para ajuste de pH da solução em 13-14, resultando assim em um precipitado marrom, característico do hidróxido de prata (AgOH).

Após ajuste do pH a solução contendo o precipitado de hidróxido de prata (AgOH) foi submetido ao banho ultrassônico com agitação mecânica por 45 minutos. O precipitado obtido passou por um processo de lavagem com etanol e água destilada com a finalidade de remover as substâncias contaminantes. O produto final foi coletado e seco em estufa a 80 °C durante 24 horas e submetidos à caracterização por DRX, para determinar a fase obtida.

### 4.2. Deposição sonoquímica em superfície de espuma de vidro

A espuma de vidro foi fornecida pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, sintetizada e caracterizada conforme descrito por Bento *et al.* [62]. Antes da deposição as espumas de vidro foram pré-tratadas lavando-as com etanol (76%) na presença da frequência de ultrassom por 2 horas, a fim de remover qualquer impureza, e secas em estufa a 80 °C por 24 horas. Então, foi preparado em um béquer de 100 mL, uma suspensão contendo 30,0 mL etanol (76%) e 0,05 g de Ag<sub>2</sub>O. As espumas, com aproximadamente 0,3 cm de altura e 1 cm de comprimento, foram imersas na suspensão e revestidas através do processo sonoquímico com agitação mecânica proveniente de um agitador montado pelo grupo de pesquisa. Com o objetivo de estudar se realmente houve a deposição e se as condições de agitação, temperatura e radiação de ultrassom interferem

no processo, diferentes condições foram realizadas, sendo estas observadas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Combinações das variáveis estudadas na deposição do óxido de prata.

Amostras	Ultrassom / min	Agitação / min	Temperatura / °C
A-30	-	30	25
AT-30	-	30	55
AU-30	30	30	25
TU-30	30	-	55
ATU-30	30	30	55

Após deposição, as espumas foram secas em estufa a 80 °C por 24 horas. Em seguida, foram retiradas e lavadas com água destilada e colocadas novamente em estufa para secar durante 48 horas em temperatura de 100 °C. As amostras obtidas foram encaminhadas para as caracterizações, conforme descrito a seguir.

### 4.3. Caracterizações das espumas

As espumas com a deposição foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) com a finalidade de obter as fases cristalinas das amostras de espumas de vidro após a deposição.

A composição química do material obtido e a quantidade dos elementos contidos nas amostras produzidas neste trabalho foram verificadas pelas técnicas de microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X (EDS) e fluorescência de raios X (FRX). Já a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) foi utilizada para obtenção de imagens de alta resolução da superfície de amostras com a finalidade de verificar a homogeneidade da deposição do Ag<sub>2</sub>O pela matriz de espuma de vidro.

### 4.4. Planejamento fatorial completo

Com o propósito de otimizar o tempo de análise dos parâmetros mais adequados para a deposição foi utilizado o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, estudando,

em duplicata, as seguintes variáveis: agitação, ultrassom, massa e temperatura. As combinações das variáveis podem ser observadas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Combinações utilizadas no planejamento fatorial.

Fatores			Níveis		
			Baixo (-)	Alto (+)	
Ultrassom-Agitação (UA e A) / min			5	30	
Temperatura (T) / °C			25	55	
Massa de Ag <sub>2</sub> O (M) / g			0,01	0,05	

Ensaio	Parâmetros e variações			Ensaio	Parâmetros e variações		
	UA	T	M		A	T	M
U1	-1	-1	-1	A1	-1	-1	-1
U2	-1	-1	1	A2	-1	-1	1
U3	-1	1	-1	A3	-1	1	-1
U4	-1	1	1	A4	-1	1	1
U5	1	-1	-1	A5	1	-1	-1
U6	1	-1	1	A6	1	-1	1
U7	1	1	-1	A7	1	1	-1
U8	1	1	1	A8	1	1	1

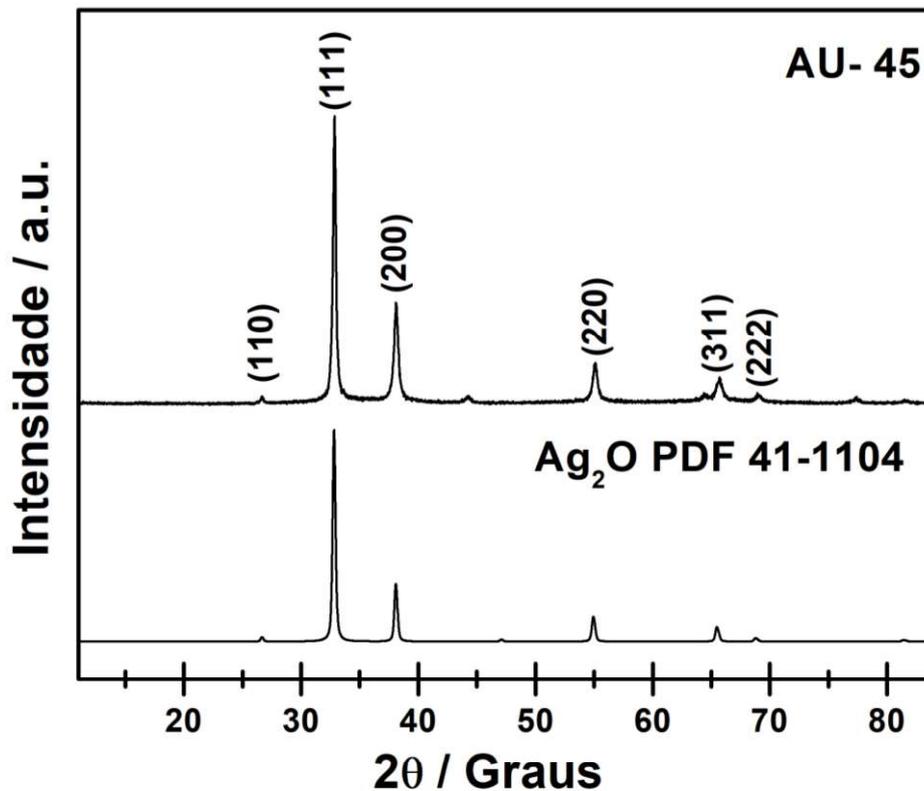
Os valores das porcentagens da composição química da espuma depositada obtidas por análise da fluorescência de raios X (FRX) foram tratados nas planilhas eletrônicas Microsoft Excel 2003 [56] para interpretação dos projetos da experiência [56,63]. A análise do planejamento fatorial foi interpretada pelo Gráfico de Probabilidade Normal [56] e a verificação das melhores condições de deposição foi realizada pelo estudo do método de superfície de resposta.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do $\text{Ag}_2\text{O}$

A amostra de óxido de prata utilizada para a deposição foi submetida a caracterização para avaliar se houve a formação do óxido. Para caracterização, realizou-se a análise por difração de raios X (DRX) e o difratograma obtido como resultado é apresentado a seguir, na Figura 1.

**Figura 1** - Difratograma de raios X padrão de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).



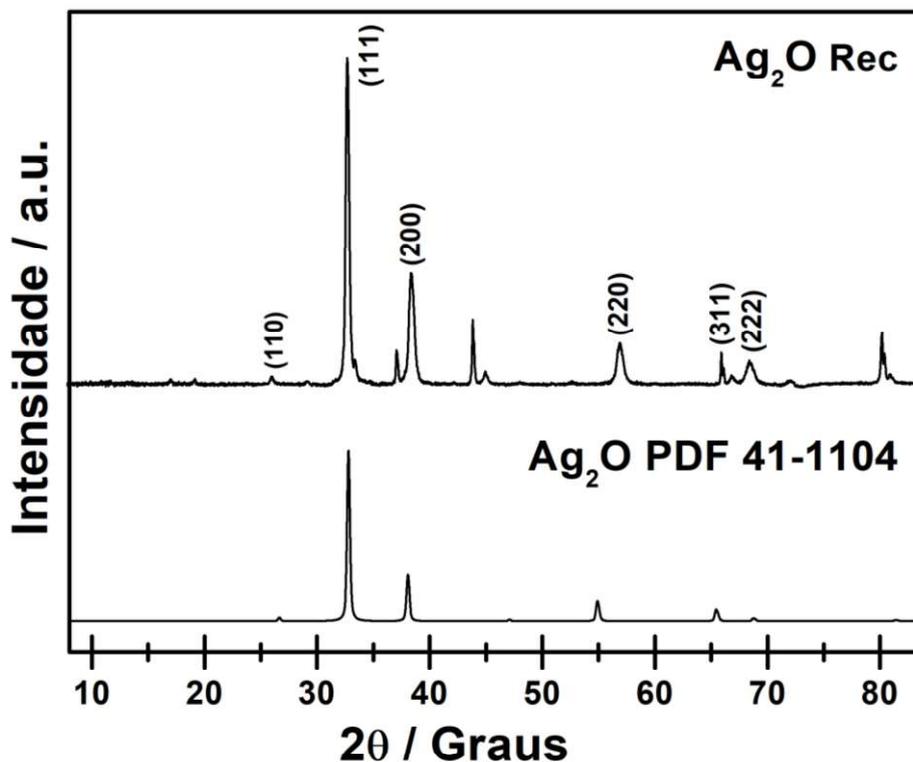
Ao analisar os difratogramas, percebe-se que os picos da amostra em que o óxido de prata foi preparado com banho ultrassônico e agitação mecânica por 45 minutos correspondem ao mesmo da carta padrão (PDF 41-1104), confirmando, assim, a formação do óxido de prata.

### 5.2. Caracterização do $\text{Ag}_2\text{O}$ recuperado

Após realização da deposição, a suspensão contendo álcool 76% e o  $\text{Ag}_2\text{O}$  foi ao processo de secagem do solvente em estufa a 80 °C por 24, para realizar a recuperação do óxido e verificar a possibilidade de reutilização do pó. Esta reutilização permitiria maior economia durante a deposição. Para verificar

se houve alteração na estrutura cristalina, realizou-se análise por difração de raios X (DRX) e o difratograma obtido como resultado é apresentado a seguir, na Figura 2.

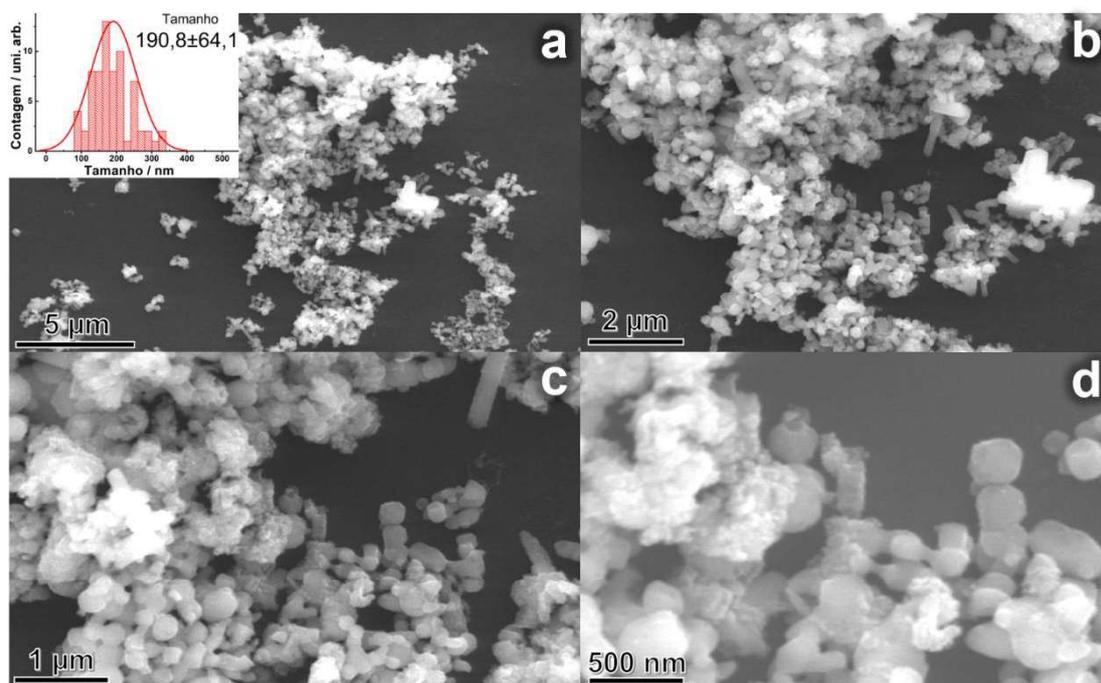
**Figura 2** - Difratograma de raios X da amostra de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) recuperado.



Analisando a Figura 2, nota-se que os picos da amostra de  $\text{Ag}_2\text{O}$  recuperados condizem com os picos do difratograma da carta padrão (PDF 41-1104), confirmando, assim, a reutilização do óxido de prata recuperado, uma vez que sua estrutura cristalina não foi alterada.

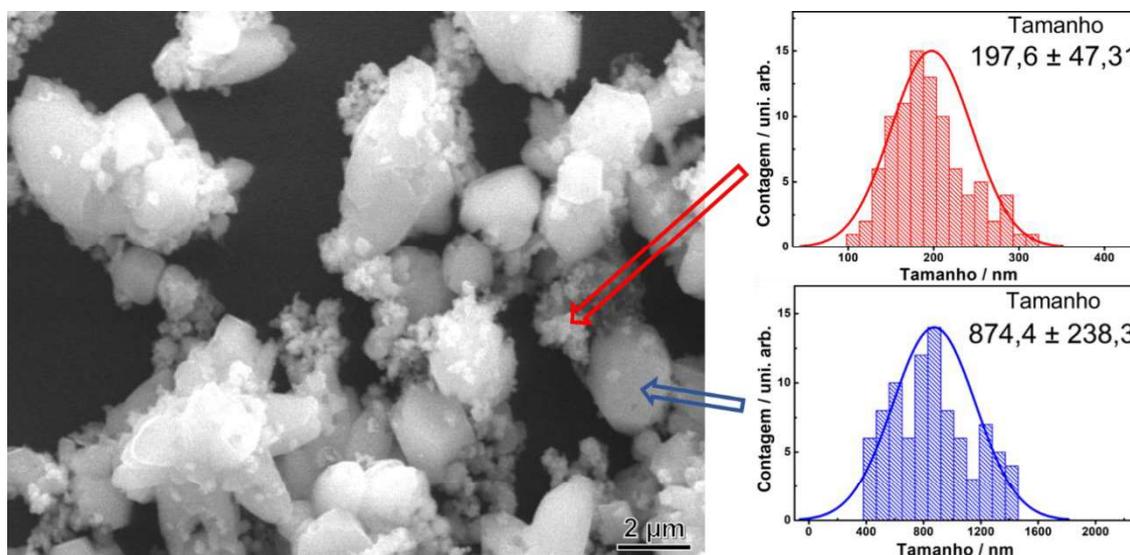
Para avaliar se houve variações na morfologia dos óxidos recuperados e o sem recuperação, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV). Na Figura 3, é apresentado o mapeamento do  $\text{Ag}_2\text{O}$  sem recuperação, bem como a distribuição de tamanho representado pelo histograma. É possível ver detalhes da morfologia das partículas, indicando que estas apresentam, relativamente, um formato esférico e homogêneo. Com relação ao tamanho nota-se partículas com tamanho em média de 190,8 nm.

**Figura 3** – Imagens do MEV com diferentes magnificações da superfície do  $\text{Ag}_2\text{O}$  sem recuperação, bem como o histograma indicando o tamanho médio das partículas.



Na Figura 4, é apresentado o mapeamento realizado do  $\text{Ag}_2\text{O}$  com recuperação, bem como a distribuição de tamanho representado pelo histograma. Nota-se a heterogeneidade, indicando que houve aumento do tamanho de algumas partículas, sendo observado que as partículas menores apresentaram o tamanho médio de 197,6 nm, pouca variação quando comparado ao histograma das amostras de  $\text{Ag}_2\text{O}$  sem recuperação, Figura 2, e as partículas maiores apresentaram tamanho médio de 874,4 nm.

**Figura 4** – Imagem do MEV da superfície do óxido de prata recuperado, bem como os histogramas com o tamanho médio das partículas maiores e menores.



O aumento no tamanho das partículas está relacionado com pouca solubilidade do  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Durante a radiação ultrassônica, as partículas do  $\text{Ag}_2\text{O}$  sofrem inúmeras colisões, envolvendo simultaneamente milhares de partículas. Tais colisões produzem agrupamentos momentâneos com certo grau de coordenação. Dependendo do raio do tal agrupamento este pode se redissolver e vir a evoluir em novas partículas [64]. Assim, analisando este resultado, pode-se verificar que não seria possível a reutilização do  $\text{Ag}_2\text{O}$ , uma vez que houve modificações na morfologia.

### 5.3. Caracterização das amostras de espuma de vidro após o procedimento de deposição

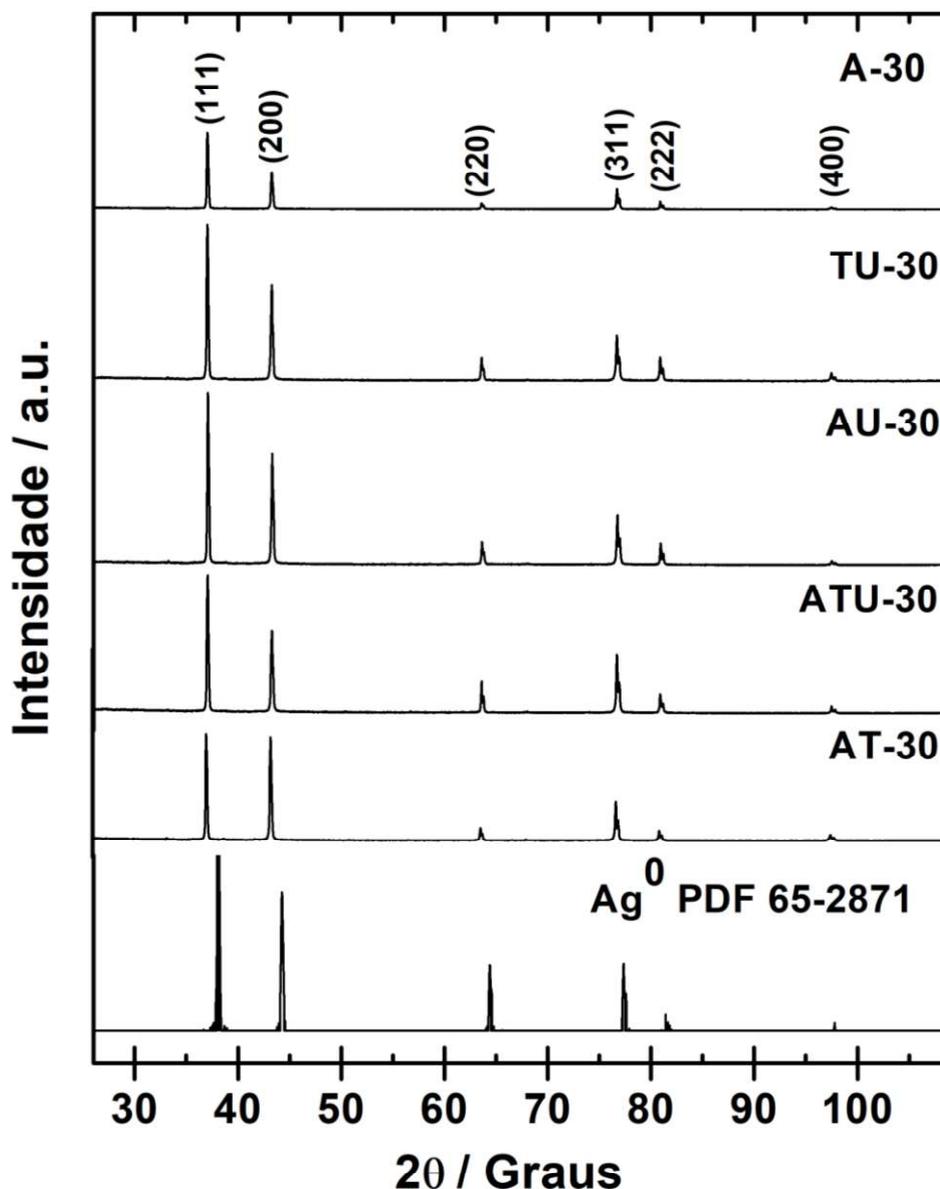
Após submeter a espuma de vidro ao processo de deposição, verificou-se que a mesma apresentou alteração em sua coloração inicial, conforme apresentado na Figura 5. A mudança de cor indica que houve deposição das partículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície da espuma.

**Figura 5** - Imagem da espuma de vidro antes da deposição (esquerda) e após deposição (direita).



#### 5.3.1. Difração de raio X

As espumas de vidro obtidas, após deposição, foram caracterizadas por difração de raios X com o objetivo de determinar a presença do  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície da espuma, sendo esta caracterização um indicativo que houve deposição do óxido. Na Figura 6 é apresentado os difratogramas obtidos das amostras submetidas ao banho ultrassônico (ATU-30, TU-30 e AU-30) e das amostras depositadas no sistema de agitação mecânica (A-30 e AT-30).

**Figura 6** - Difratograma de raios X das espumas de vidro após deposição de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Os picos observados nas amostras após deposição coincidem com os a carta padrão da prata metálica (PDF 65-2871). Logo, os resultados não indicam a presença do  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície da espuma. Este fato pode estar relacionado a temperatura utilizada no processo de secagem da espuma depositada, sendo utilizado 80 °C por 24 horas e, em seguida, 100 °C durante 48 horas. O óxido de prata, quando submetido a temperaturas acima de 60 °C sofre redução, formando partículas de prata metálica [65]. No entanto, vale destacar, que o método proposto nesse trabalho apresentou eficiência na deposição do óxido de prata, uma vez que a prata metálica presente na superfície da espuma provem do óxido.

### 5.3.2. Fluorescência de raio X

Os resultados das análises quantitativas por fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 3 e ilustram as diferentes substâncias e suas respectivas porcentagens presentes na composição das espumas.

**Tabela 3** - Resultado das análises da composição química das espumas de vidro obtidas pela técnica de FRX após deposição de óxido de prata.

Amostras	Elementos / %			
	Si	Ca	Ag	DE*
Espuma pura	65,62	25,26	0,002	9,028
A-30	69,71	24,93	0,085	5,125
AT-30	68,99	28,36	0,013	2,545
AU-30	69,73	27,66	0,199	2,315
TU-30	66,97	19,88	0,202	12,63
ATU-30	69,93	27,34	0,440	2,204

\* DE: Demais elementos.

Analisando a Tabela 3, pode-se perceber que todas as amostras apresentaram o aumento da porcentagem de prata em sua composição quando compara com a espuma pura, confirmando, assim, a deposição do  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Observando os percentuais, é possível verificar que as amostras sem banho ultrassônico (AT-30 e A-30) apresentaram valores inferiores de porcentagem de prata quando comparadas as amostras que foram assistidas com banho ultrassônico (AU-30, TU-30 e ATU-30). Estes resultados indicam que a irradiação de ultrassom aumenta a quantidade de óxido depositado. Durante o processo de irradiação de ultrassom, ocorre o fenômeno de cavitação que proporciona a formação, crescimento e o colapso implosivo de bolhas na solução, favorecendo uma maior quantidade de choques das partículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície da espuma e permite, assim, a deposição destas [29].

Entre as amostras que foram assistidas com banho ultrassônico (AU-30, TU-30 e ATU-30) nota-se que a ATU-30 apresentou a maior porcentagem de partículas de prata. Tal resultado pode indicar que a combinação dos parâmetros

agitação e banho ultrassônico por 30 minutos sob temperatura de 55 °C pode ser mais eficaz para realizar a deposição na superfície da espuma.

### 5.3.3. Microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X

A microanálise química e a morfologia da superfície das espumas com a deposição foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e os resultados serão apresentadas a seguir. Na Tabela 4 é exposto a porcentagem dos elementos presentes nas superfícies internas e externas das amostras analisadas, sendo que a parte interna foi analisada por meio da ruptura da espuma com a deposição.

**Tabela 4** - Resultado das análises da composição química das espumas de vidro obtidas pela técnica de EDS após deposição de óxido de prata.

Amostras	Elementos (%)							
	Externo				Interno			
	Si	Ca	Ag	DE*	Si	Ca	Ag	DE*
A-30	34,6	8,5	1,6	55,3	37,1	9,3	-	53,6
AT-30	24,2	4,8	-	71	27,1	5,6	-	67,3
AU-30	22,3	4,7	5,6	67,4	21,6	4,5	1,4	73,9
TU-30	23,9	4,8	11,1	60,2	28,2	5,1	3,5	63,2
ATU-30	25,5	5,0	2,7	66,8	24,8	4,8	0,7	69,7

\* DE: Demais elementos.

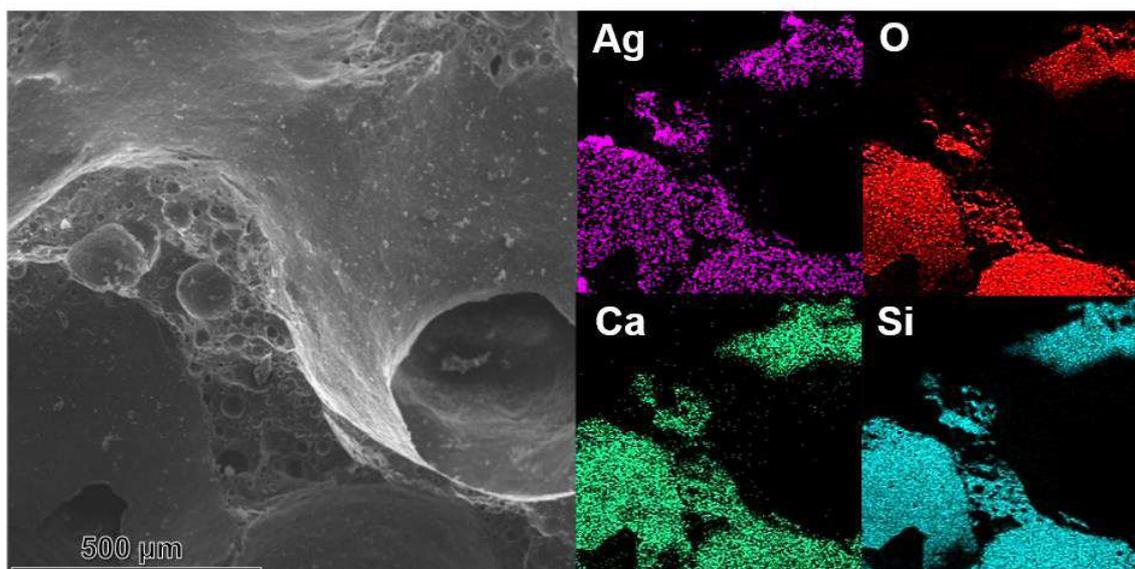
Conforme os resultados indicados na Tabela 4, pode-se verificar que as amostras que não tiveram o banho ultrassônico (A-30 e AT-30) não indicaram a presença de prata na superfície interna das espumas, sendo que apenas a amostra A-30 obteve partículas em sua superfície externa. Comparando as amostras que apresentaram partículas de prata em ambas as superfícies analisadas, verifica-se que a amostra TU-30 mostrou o melhor resultado.

Na Figura 7 observa-se os mapas de composição química obtido por EDS da parte externa da amostra A-30. A imagem é construída analisando a energia liberada da emissão Si, Ag, O e Ca, indicando a distribuição destes elementos sobre a área demarcada na micrografia. É possível observar a presença de partículas de prata em destaque na cor roxa, localizada em regiões que

ocorreram as deposições. Os destaques dos elementos Si, na cor azul, O, na cor vermelha, e o Ca, na cor verde, indicam a composição química da espuma de vidro.

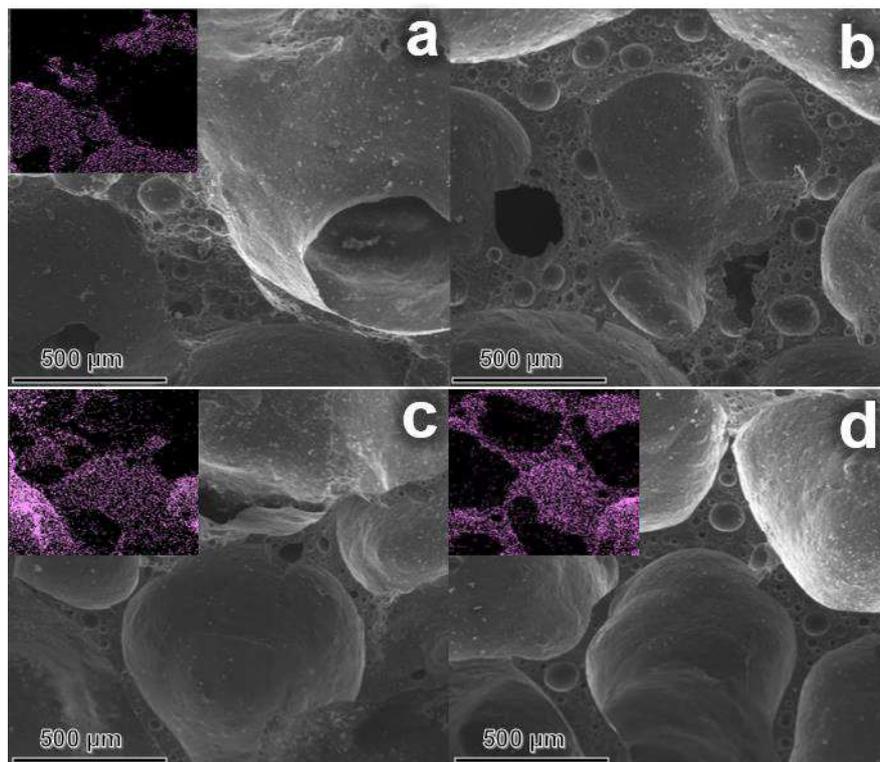
O mapeamento da composição química foi realizado nas regiões externas e internas em todas as amostras de espumas depositadas, sendo possível observar todos os resultados na imagem no Apêndices A e B.

**Figura 7** - Imagem por FEG-MEV e mapeamento por EDS dos elementos Ag, O, Ca e Si da região externa da superfície da amostra A-30.



Na Figura 8 apresenta-se os mapeamentos das regiões externas e internas das espumas depositadas das amostras A-30 e ATU-30. Em destaque, na cor roxa, observa-se as áreas que indicaram a presença de Ag. Nota-se que a amostra ATU-30 apresentou partículas de Ag nas regiões externas e internas, como também é observado nas amostras TU-30 e AU-30 (Apêndice C). No entanto, as amostras depositadas A-30 e AT-30 (Apêndice C) apresentaram a presença de prata somente na região externa.

**Figura 8** - Imagem por FEG-MEV das regiões **(a)** externa e **(b)** interna da amostra A-30 e regiões **(c)** externa e **(d)** interna da amostra ATU-30.



Avaliando os resultados obtidos na microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X, pode-se definir que o método proposto, via sonoquímica, permitiu que as partículas de prata fossem depositadas de forma mais homogênea, uma vez que foi verificada a presença de prata nas superfícies interna e externa apenas nas amostras preparadas em ultrassom. Portanto, o método de deposição via ultrassom apresenta papel fundamental para ampliar as áreas de aplicação e aperfeiçoamento das espumas de vidro, atribuindo, assim, maior valor comercial ao produto final.

#### 5.4. Otimização do método de deposição

Com o planejamento fatorial e a superfície de resposta é possível verificar os fatores que apresentam maior interferência na deposição na superfície da espuma e, assim, determinar as melhores condições de tempo de ultrassom, massa de óxido de prata e temperatura para obter melhor eficiência na deposição. Logo, aplicando os métodos estatísticos (planejamento fatorial e superfície resposta) é possível otimizar o método de deposição, ocasionando a diminuição dos custos e tempo da pesquisa.

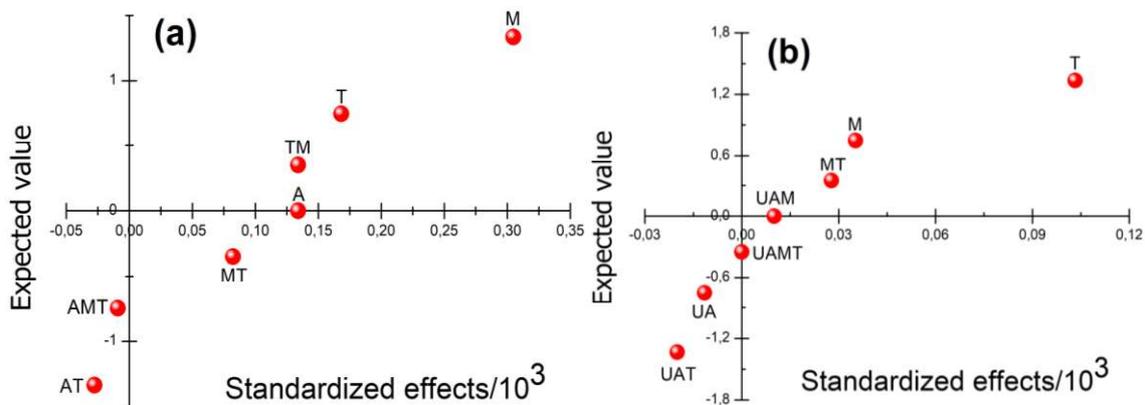
Os parâmetros: massa, ultrassonificação e temperatura, podem influenciar de forma decisiva na deposição em superfície de espumas de vidro [21,23]. Desta forma, estes parâmetros foram estudados visando sempre a maior quantidade de composto depositado, com objetivo de reduzir o custo de produção. Para tal, uma forma rápida e menos dispendiosa foi a análise do planejamento fatorial  $2^3$  (descrito na seção 4.4.), avaliando a quantidade de óxido de prata depositado. Os resultados obtidos foram interpretados pelo Gráfico de Probabilidade Normal [56].

A análise do Gráfico de Probabilidade Normal, Figura 9a, indicou que as interações AT, ATM e MT não foram significativas, uma vez que são observados na região de efeitos negativos. No entanto, os efeitos individuais M, A, T e a interação temperatura-massa (TM) apresentaram resultados significativos, observados na região de efeitos positivos. De acordo com a Figura 9a, observa-se também que o parâmetro individual massa (M) é o ponto com o maior valor positivo, indicando que este parâmetro é o mais significativo quando comparado com os demais.

Na Figura 9b, indicou que as interações UAMT, UA e UAT não foram significativas por estarem presentes na região de efeitos negativos. Já as interações UAM e MT e os efeitos individuais M e T apresentaram valores significativos. Contudo, ao comparar as Figuras 9a e 9b, considerando os valores mais distantes de 0, nota-se que o parâmetro massa (M) e temperatura (T), em ambas as figuras, foram os efeitos que apresentaram maiores valores de efeito na deposição do óxido de prata.

Os resultados do planejamento fatorial indicam que os efeitos avaliados individualmente foram mais significativos e que nenhuma interação apresentou resultados satisfatório. Isso indica ao realizar uma análise das melhores condições deve-se considerar os efeitos individualmente, sendo que o ultrassom e a agitação apresentam valores significativos indicando que esse efeito não apresenta interferência na deposição das partículas de óxido de prata. No entanto, cabe salientar, que em resultados apresentados anteriormente, foi demonstrado que apenas as amostras submetidas ao banho ultrassônico apresentaram maior homogeneidade na deposição, sendo possível encontrar partículas do óxido nas regiões internas e externas.

**Figura 9-** Gráfico de probabilidade normal mostrando os efeitos dos parâmetros sendo mostrado em **a)** Efeitos da agitação e em **b)** Efeitos da sonoquímica. Dados: massa (M); temperatura (T); agitação (A) e ultrassom-agitação (UA).



Após avaliar os efeitos que mais interferem na deposição, foi realizado a análise da superfície de resposta, com o intuito de determinar as melhores condições de deposição. Para análise da superfície resposta, foram utilizados os resultados das porcentagens de prata obtidos na fluorescência de raio X.

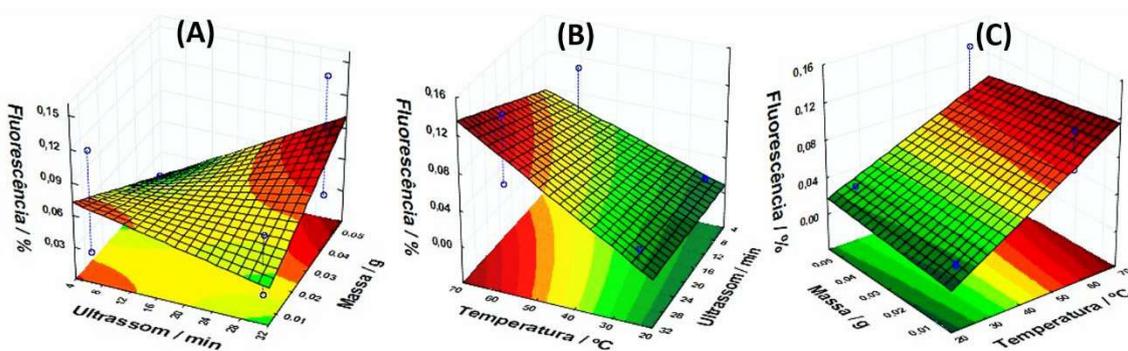
O tempo de ultrassom apresentou efeitos positivos em relação a progressão de seus valores quando relacionados aos efeitos da temperatura, Figura 8B, sendo que as maiores porcentagens de prata depositadas foram em temperaturas acima de 50 °C. No entanto, ao comparar os efeitos do ultrassom com a massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  utilizado na suspensão, notou-se que a variável apresentou efeitos negativos, indicado nas regiões onde houve diminuição da porcentagem de Ag, Figura 10A.

Nota-se que aumento da massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  favorece a melhor resposta em porcentagem de Ag depositada de forma simplificada quando comparada aos efeitos do ultrassom, Figura 10A. No entanto, observa-se que o aumento de massa pouco afeta quando comparada ao aumento progressivo de temperatura, Figura 10C, uma vez que o aumento da massa pouco interfere quando aplicada temperaturas acima de 50 °C. Logo, é possível diminuir a quantidade de massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , sem diminuir o rendimento de deposição, ao submeter o sistema em temperaturas acima de 50 °C. A diminuição da massa leva a economia de custo no processo de produção da espuma depositada.

Os efeitos da temperatura foram os mais significativos para obter uma maior porcentagem de Ag depositadas, pois tanto na interação com o tempo de ultrassom, Figura 10B, como com a massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Figura 10C, os melhores

resultados foram observados conforme houve aumento da temperatura. No entanto, vale destacar que esse fato interfere diretamente na obtenção do produto final. Temperaturas acima de 60 °C levam a redução do  $\text{Ag}_2\text{O}$  em prata metálica [65]. Logo, pode-se afirmar que as melhores condições para obtenção de resultados satisfatórios na deposição é submeter o sistema a temperatura entre 50 a 59 °C e com massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  de 0,04 g. O tempo de ultrassom pouco interfere na deposição. No entanto, deve-se considerar o tempo de 20 a 30 minutos para permitir que as partículas consigam adentrar no interior das espumas.

**Figura 10** - Superfície de resposta avaliada em fluorescência / % para em relações de ultrassom vs massa (A), ultrassom vs temperatura (B) e massa vs temperatura (C).



## 6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho demonstram que o banho ultrassônico favoreceu a deposição do  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície das espumas de vidro. Analisando os resultados da difração de raio X, notou a presença de partículas de prata na superfície, sendo este fato um indicativo que houve a deposição, uma vez que as partículas de pratas são provenientes do  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Logo, é necessário que reduza a temperatura de secagem para que se possa realizar a deposição do  $\text{Ag}_2\text{O}$ . No entanto, apesar de não constar a presença do óxido na superfície da espuma, a presença de prata na superfície indica a eficiência da metodologia proposta.

O estudo relacionado a recuperação do  $\text{Ag}_2\text{O}$ , para reaproveitamento nas deposições, indicou que o uso não seria possível, uma vez que houve aumento do tamanho das partículas. Este aumento do tamanho pode interferir no processo de deposição, bem como promover a modificação das propriedades das partículas.

De acordo com os resultados observados na fluorescência de raio X, a amostra aplicada os parâmetros de agitação e banho ultrassônico por 30 minutos sob temperatura de  $55\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou melhor resultado de deposição, devido a maior quantidade de prata na superfície da espuma. Avaliando os resultados da microanálise química por níveis de energia dispersiva de raios X, verificou-se que o método sonoquímico permitiu a deposição de partículas do  $\text{Ag}_2\text{O}$  nas regiões interna e externa das amostras de espuma, indicando a relevância da utilização de tal método.

No planejamento fatorial observou-se que os parâmetros que apresentaram maior influência nas condições de deposição foram a temperatura e a massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  contida na suspensão. As melhores condições para deposição, de acordo com análise da superfície resposta, foram o uso da temperatura entre  $50$  a  $59\text{ }^\circ\text{C}$ , com massa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  acima de  $0,04\text{ g}$  e tempo de ultrassom entre  $20$  a  $30$  minutos. Estes resultados atendem ao objetivo do trabalho e indicam a eficiência da metodologia proposta. Com aplicação desta metodologia é possível atribuir novas propriedades às espumas de vidro, ampliando suas aplicações e atribuindo maior custo ao produto final.

## REFERÊNCIAS

- [1] ZHANG, S. et al. Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system. **Cement and Concrete Research**, v. 102, n. August, p. 29–40, 2017.
- [2] MUGONI, C. et al. Design of glass foams with low environmental impact. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3400–3408, 2015.
- [3] HUO, WENLONG; YAN, SHU; WU, JIA-MIN; LIU, JINGJING; CHEN, YUGU; QU, YANAN; TANG, XINYUE; YANG, J. A novel fabrication method for glass foams with small pore size and controllable pore structure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 12, p. 5502–5511, 2017.
- [4] SASMAL, N.; GARAI, M.; KARMAKAR, B. Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics. **Materials Characterization**, v. 103, p. 90–100, 2015.
- [5] BERNARDO, E. et al. Sintered sanidine glass-ceramics from industrial wastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3335–3341, 2006.
- [6] DUCMAN, V.; MLADENOVIC, A. Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali – silica reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 223–226, 2002.
- [7] LEBULLENGER, R. et al. Glass foams for environmental applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44–49, p. 2562–2568, 2010.
- [8] JONES, J. R.; EHRENFRIED, L. M.; HENCH, L. L. Optimising bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 7, p. 964–973, 2006.
- [9] LI, J. et al. Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 64–76, 2018.
- [10] APKAR'YAN, A. S.; GUBAIDULINA, T. A.; KAMINSKAYA, O. V. Foam-glass ceramic based filtering material for removing iron and manganese from drinking water. **Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)**, v. 71, n. 11–12, p. 413–417, 2015.
- [11] BIELMANN, M. et al. AgO investigated by photoelectron spectroscopy: Evidence for mixed valence. **Physical Review B**, v. 65, n. 23, p. 1–5, 2002.
- [12] ALLEN, J. P.; SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. Electronic structures of silver oxides. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 11, p. 1–14, 2011.
- [13] TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Chitosan–silver oxide nanocomposite film: Preparation and antimicrobial activity. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 1, p. 29–35, 2011.
- [14] ALLAHVERDIYEV, A. M. et al. Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites. **Future**

**Microbiology**, v. 6, n. 8, p. 933–940, 2011.

[15] PAN, D. et al. Characteristics and properties of glass-ceramics using lead fuming slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 251–256, 2018.

[16] VAISMAN, I.; KETOV, A.; KETOV, I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15261–15268, 2016.

[17] CHAKARTNARODOM, P.; INEURE, P. Foam Glass Development Using Glass Cullet and Fly Ash or Rice Husk Ash as the Raw Materials. **Key Engineering Materials**, v. 608, p. 73–78, 2014.

[18] SOUZA, M. T. et al. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 60–64, 2017.

[19] SOUSA, E. DE et al. Microstructure and properties of LZSA glass-ceramic foams. **Materials Science and Engineering A**, v. 476, n. 1–2, p. 89–97, 2008.

[20] ANDRADE, F. H. DE. **Síntese e caracterização de espuma de vidro dopada com pentóxido de nióbio**, 2015.

[21] LEE, S. W.; OBREGÓN-ALFARO, S.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Photocatalytic coatings of silver-TiO<sub>2</sub> nanocomposites on foamed waste-glass prepared by sonochemical process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 221, n. 1, p. 71–76, 2011.

[22] BOCCACCINI, A. R. et al. Development of titania coatings on glass foams. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2554–2558, 2009.

[23] ALFARO, S. O. et al. Sonochemical deposition of silver-TiO<sub>2</sub> nanocomposites onto foamed waste-glass: Evaluation of Eosin y decomposition under sunlight irradiation. **Catalysis Today**, v. 166, n. 1, p. 166–171, 2011.

[24] BRANKOVIC, G. et al. High-voltage electrophoretic deposition of preferentially oriented films from multiferroic YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>nanopowders. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2065–2068, 2013.

[25] BOCCACCINI, A. R. et al. TiO<sub>2</sub> coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 3, p. 851–859, 2004.

[26] GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004.

[27] PERELSHTEIN, I. et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. **Nanotechnology**, v. 19, n. 24, 2008.

[28] POL, V. G. et al. Sonochemical Deposition of Au Nanoparticles on Titania and the Significant Decrease in the Melting Point of Gold. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 975–979, 2005.

[29] A. KOTLYAR, N. PERKAS, G. AMIRYAN, M. MEYER, W. ZIMMERMANN, A. G. Coating silver nanoparticles on poly(methyl methacrylate) chips and spheres via ultrasound irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 2868–2876, 2007.

- [30] POL, V. G. et al. Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres. n. 14, p. 3352–3357, 2002.
- [31] CHITARRA, G. S. Aplicação do método da sonoquímica na avaliação da degradabilidade de polímeros. **Trabalho de Diplomação em engenharia química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS**, 2013.
- [32] SUSLICK, K. S. **Sonochemistry**, 1990. (Nota técnica).
- [33] SILVA BORGES, S. DA; KORN, M. Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 558–562, 2002.
- [34] SOLANO-RUIZ, E. et al. Synthesis of silver nanoparticles by sonochemical induced reduction application in SERS. **Journal of Nano Research**, v. 9, p. 77–81, 2010.
- [35] NWANYA, A. C. et al. Structural and optical properties of chemical bath deposited silver oxide thin films: role of deposition time. **Materials Science and Engineering**, v. 2013, p. 1–8, 2013.
- [36] GARNER, W. E.; REEVES, L. W. The thermal decomposition of silver oxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 50, p. 254–260, 1954.
- [37] LI, H. et al. A novel rechargeable Li-AgO battery with hybrid electrolytes. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 46, n. 12, p. 2055–2057, 2010.
- [38] SAZZAD, B. S. et al. Retardation of oxidation and material degradation in biodiesel: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 65, p. 60244–60263, 2016.
- [39] WANG, X. et al. Shape-dependent antibacterial activities of Ag<sub>2</sub>O polyhedral particles. **Langmuir**, v. 26, n. 4, p. 2774–2778, 2010.
- [40] BELLANTONE, M. et al. Broad-spectrum bactericidal activity of Ag<sub>2</sub>O-doped bioactive glass. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 46, n. 6, p. 1940–1945, 2002.
- [41] RHIM, J. W.; WANG, L. F.; HONG, S. I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. **Food hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 327–335, 2013.
- [42] MUJUMDAR, S. et al. Near-field imaging and frequency tuning of a high-Q photonic crystal membrane microcavity. **Optics express**, v. 15, n. 25, p. 17214–17220, 2007.
- [43] TOMINAGA, J. BUCHEL, D. MIHALCEA, C. SHIMA, T. FUKAYA, T. The application of silver oxide thin films to plasmon photonic devices. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 728, p. 1–10, 2002.
- [44] FUJIMAKI, M. et al. Surface-enhanced Raman scattering from Ag nanoparticles formed by visible laser irradiation of thermally annealed AgO<sub>x</sub> thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 7, 2006.
- [45] TIAN, Q.; SHI, D.; SHA, Y. CuO and Ag<sub>2</sub>O/CuO catalyzed oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids by molecular oxygen.

**Molecules**, v. 13, n. 4, p. 948–957, 2008.

[46] BARIK, U. K. et al. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: Role of oxygen. **Thin Solid Films**, v. 429, p. 129–134, 2003.

[47] K.V. ARUN KUMAR, J. JOHN, T.R. SOORAJ, S.A. RAJ, N.V. UNNIKRISHNAN, N. B. S. Surface Plasmon response of silver nanoparticles doped silica synthesised via sol-gel route. **Applied Surface Science**, 2018.

[48] MAGGIO P. PECHINI. **Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same** United States Patent Office, 1966.

[49] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; CONNOR, C. J. O. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.

[50] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 3, p. 324–327, 2012.

[51] SALKAR, R. A. et al. The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 1333–1335, 1999.

[52] OPRIME, P. C.; MARIA, V.; PUREZA, M. Sequenciamento sistemático de experimentos fatoriais como alternativa à ordem aleatória. p. 108–122, 2017.

[53] TEÓFILO, R. F. Métodos quimiométricos em estudos eletroquímicos de fenóis sobre filmes de diamante dopado com boro. p. 292, 2007.

[54] SILVA, A. DA. Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio grande do Norte, RN**, 2008.

[55] SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: UM tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

[56] TEÓFILO, R. F. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamento experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

[57] FILHO, E. R. P. Planejamento fatorial em química maximizando a obtenção de resultados. In: São Carlos ed. [s.l: s.n.]. p. 11–29.

[58] NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. Bookman ed. [s.l: s.n.].

[59] MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 2nd ed ed. New York: John Wiley Professional: [s.n.].

[60] GRIZOTTO, R. K.; BRUNS, R. E.; BATISTA, G. Otimização via metodologia de superfície de resposta dos parâmetros tecnológicos para produção de fruta estruturada e desidratada a partir de polpa concentrada de mamão. **Ciencia e tecnologia de alimentos**, v. 25, n. 1, p. 158–164, 2005.

[61] STATISTICA. **O STATISTICA é um software estatístico da STATSOFT Inc. USA.**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.statsoft.com/>>

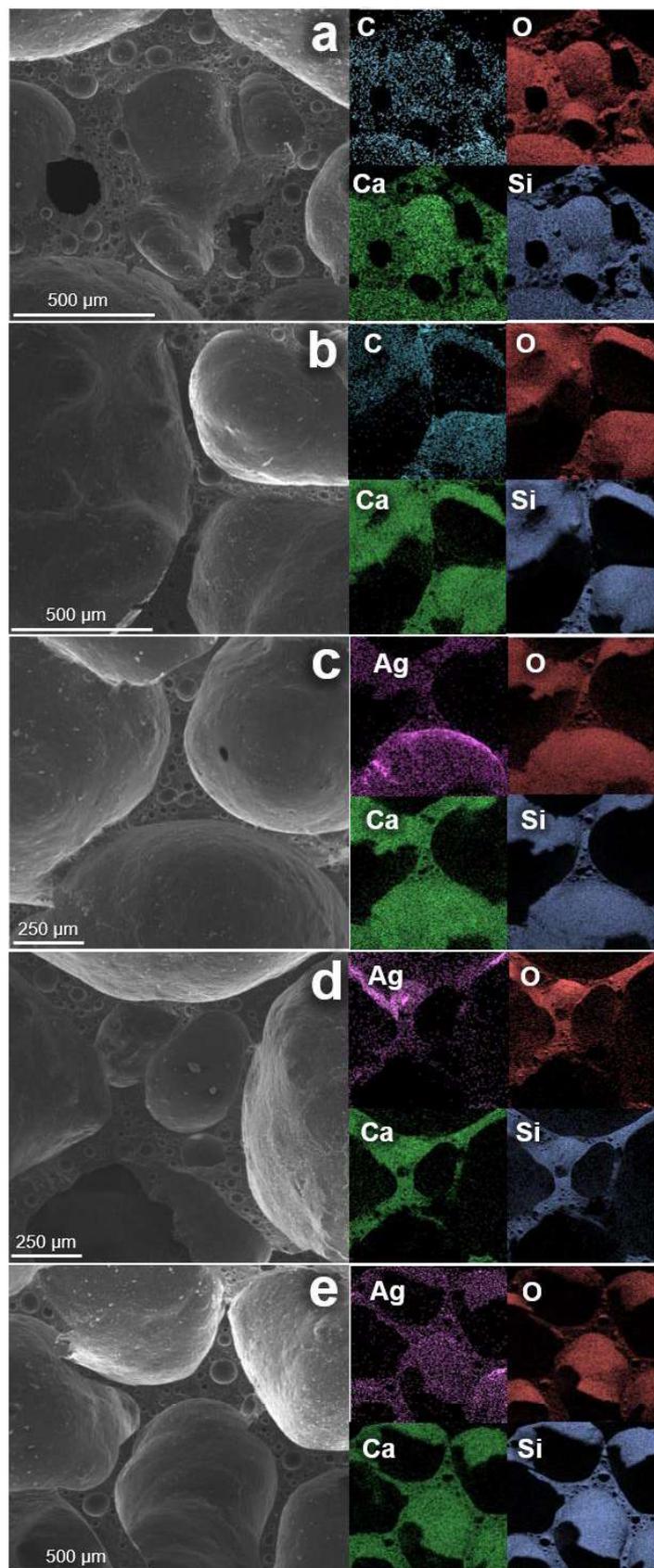
[62] BENTO, A. C. et al. Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2423–2430, 2013.

[63] GOMES, R. et al. Method for the determination of benzene metabolite t,t-muconic acid in urine by HPLC-UV with an ion exclusion column. **Separations**, v. 3, n. 2, p. 14, 2016.

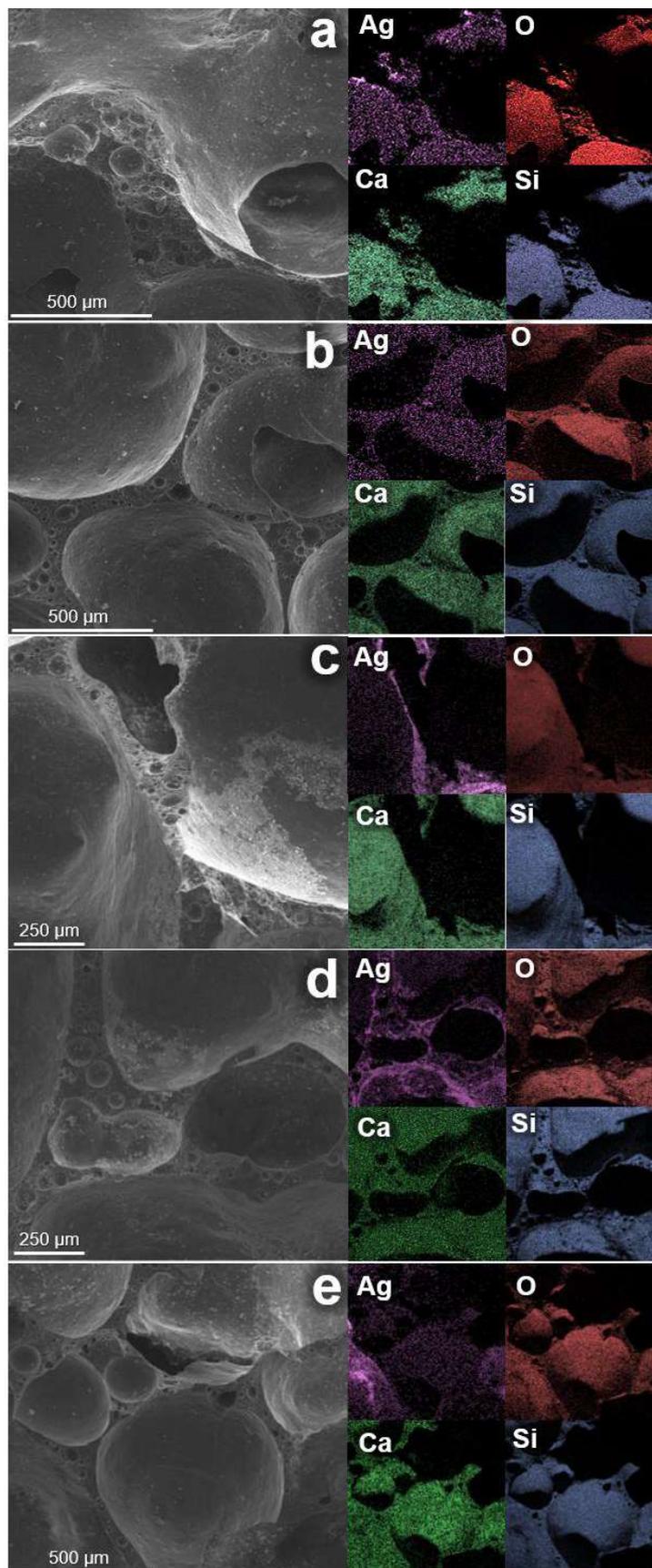
[64] BALLOTTIN, D. P. M. CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE TECIDOS ANTIMICROBIANOS. **Campinas-SP, Programa de Pós-Graduação em Química-UNICAMP. Tese de Doutorado**, p. 15, 2014.

[65] JELIĆ, D. et al. a Thermogravimetric Study of Reduction of Silver Oxide Under Non-Isothermal Conditions. **Contemporary Materials**, v. 1, n. 2, p. 144–150, 2010.

**APÊNDICE A** – Imagem por FEG-MEV e mapeamento por EDS dos elementos Ag, O, Ca, C e Si da região interna da superfície das amostras **(a)** A-30, **(b)** AT-30, **(c)** AU-30, **(d)** TU-30 e **(e)** ATU-30.



**APÊNDICE B** – Imagem por FEG-MEV e mapeamento por EDS dos elementos Ag, O, Ca, C e Si da região externa da superfície das amostras (a) A-30, (b) AT-30, (c) AU-30, (d) TU-30 e (e) ATU-30.



**APÊNDICE C** - Imagem por FEG-MEV das regiões **(a)** externa e **(b)** interna da amostra A-30, regiões **(c)** externa e **(d)** interna da amostra AT-30, regiões **(e)** externa e **(f)** interna da amostra AU-30, regiões **(g)** externa e **(h)** interna da amostra TU-30 e regiões **(i)** externa e **(j)** interna da amostra ATU-30.

