

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR MOLIENDA MECÁNICA

**J. Martínez-González^{1,4}, A. Flores Gil², D. Reyes-Contreras³,
E. Viguera-Santiago⁴, I. García-Orozco^{4*}**

¹Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México.

²Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería, Campus III, Av. Central S/N, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche.

³Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, Campus 'El Cerrillo', Toluca, Estado de México, México.

⁴Laboratorio de investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Km 14.5 Carretera Toluca – Atlacomulco, C.P. 50200, Toluca, Estado de México.

dreyes.fc@gmail.com, eviguerass@uaemex.mx, igarciao@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.08>

Martínez-González, J., Flores Gil, A., Reyes-Contreras, D., Viguera-Santiago, E., & García-Orozco, I. (2022). Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 201-238). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

Los nanomateriales de carbono como son los tubos, los puntos cuánticos, el grafeno, los fullerenos, entre otros, tienen gran importancia tecnológica por sus propiedades, eléctricas y ópticas, así como por la formación de materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas. Por mucho tiempo los nanomateriales han sido preparados por diversas rutas, tanto físicas como químicas. En este trabajo se presenta a la molienda mecánica como una técnica adecuada para la generación de nanomateriales de carbono. En este capítulo se describen los fundamentos teóricos y los detalles técnicos de la molienda mecánica involucrados en la obtención de nanomateriales. Adicionalmente se presenta la obtención de nanopartículas de carbono utilizando electrodos de pilas recuperadas, a través de molienda mecánica de alta energía.

Palabras clave

Molienda mecánica, nanopartículas de carbono, propiedades y aplicaciones.

1. Introducción a la molienda mecánica

En las últimas décadas, se ha incrementado el interés en el uso de la molienda mecánica de alta energía (MMAE) para la producción de nanoestructuras diversas, debido a que se considera como un método mecanoquímico libre de disolventes, y por lo tanto una técnica amigable con el medio ambiente (Içli, Christinat, Tönemann, Schüttler, Scopelliti & Severin, 2009). La primera vez que se utilizó el método de molienda mecánica fue en 1970, cuando mezcló accidentalmente una serie de materiales (níquel, hierro y óxido de aluminio) en un molino aprisionador, lo que dio como resultado una nueva aleación (Yadav, Yadav & Singh, 2012; Sui, Zhu, Qi, Li & Yang, 1992). El descubrimiento de las aleaciones por molienda mecánica revolucionó en lo sucesivo a la industria de la metalurgia y los materiales. La formación de nuevos compuestos por este método impulsó el desarrollo tecnológico de los mecanismos de molienda, se mejoró su eficiencia, el control del tamaño y los costos de operación (Fuerstenau & Abouzeid, 2002). Actualmente, se conocen tres tipos de molinos de alta energía: el molino vibratorio, el planetario y el micromolino vibratorio unidireccional. Sea uno u otro, los molinos se han utilizado ampliamente para mezclar, pulverizar y reducir el tamaño de diversos materiales; por ejemplo, en la formación de aleaciones nanocristalinas de Fe-Ni (Hamzaoui & Elkedim, 2013), la oxidación de grafeno (Chang, Choi, Jeon, Seo, Dai & Baek, 2014), la cristalización de aleaciones amorfas ($\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$) (Shkodich, Vadchenko, Nepapushev, Kovalev, Kovalev, Ruvimov et al., 2018), la síntesis de nanocompositos poliméricos (Delogu, Gorrasi & Sorrentino, 2017) entre otros. Un punto importante a resaltar es que en la molienda mecánica existen diversas variables y parámetros a controlar, como el tipo de molino, el tiempo de molienda, la velocidad, la relación en peso bola/muestra, el diámetro de la bola, el medio de molienda (seco o húmedo), la forma de los contenedores, la temperatura, la tipo de atmósfera, etc. (Shin, Lee, Suk Jung & Kim, 2013). Aunque todas estas variables harían parecer complicado el proceso, en realidad lo vuelven una técnica versátil en la síntesis de nanomateriales. Al tener control sobre los parámetros experimentales se pueden combinar para producir aleaciones y nanomateriales con una alta calidad y con características específicas.

En el presente capítulo se describirán los detalles fundamentales de la molienda mecánica, con énfasis en los parámetros de molienda, los tipos de molido y los detalles técnicos que permiten una implementación eficiente de dicha técnica en la producción de nanomateriales.

1.1. Tipos de molinos

En las últimas décadas, la industria ha incrementado la demanda y la producción de nanomateriales, lo que ha llevado a la necesidad de desarrollar e innovar nuevos mecanismos de síntesis. La molienda mecánica ha sido implementada como uno de estos, lo cual ha hecho necesario el diseño de molinos más eficientes para la producción a mayor escala. Hoy en día, se fabrican una gran variedad de molinos con características diversas que atienden a las necesidades tanto de la industria como la de actividades académicas y de investigación. Algunos de éstos molinos son: de rotor, de corte, de cuchillas, de disco, de martillo, la trituradora de mandíbula, planetario, vibratorio, de rodillo, vibratorio uniaxial, de desgaste, entre otros (Concas, Lai, Pisu & Cao, 2006). Cada uno de ellos permite reducir el tamaño de grano de los materiales sólidos, de acuerdo con las necesidades requeridas. Lamentablemente no todos los molinos poseen la capacidad de sintetizar nanomateriales. Por lo tanto, en este apartado se describen las particularidades de los molinos que logran este objetivo, a los cuales se les conoce como molinos mecánicos de alta energía.

1.1.1. Molino vibratorio (spex)

El molino vibratorio se destaca principalmente por la rapidez de producción de partículas finas en pequeños lapsos de molienda. Por ejemplo, Kumar y colaboradores sintetizaron un nanocompuesto de CuO/grafeno un tiempo de molienda de 1 min (Rai, Anh, Gim, Mathew, Kang, Paul et al., 2013) con este tipo de molino. La rapidez del método se relaciona con el movimiento aleatorio de los balines. En la Figura 1 se presenta un esquema clásico de las oscilaciones del molino vibratorio. Cuando se activa el dispositivo vibratorio, el vial con los polvos y las se desplaza hacia adelante y atrás, oscilando de forma lateral al mismo tiempo. Las fluctuaciones del vial describen el símbolo de infinito al moverse. Dicha forma de agitación promueve la libertad de movimiento de los balines de forma aleatoria. Se han realizado estudios para tratar de comprender las trayectorias de los medios de molienda por medio del método de elementos discretos (Concas et al., 2006). Los resultados indican una relación entre el diámetro de los balines y la fuerza del impacto (Prasad & Theuerkauf, 2009). Por otro lado, se estima que en 10 s las bolas chocan con las partículas alrededor de 9 veces y la fuerza de colisión ronda entre los 400 y 3000 N (Hick, Griebel, Restrepo, Truitt, Buker, Bylda et al., 2010). Otra forma de incrementar la intensidad de la colisión

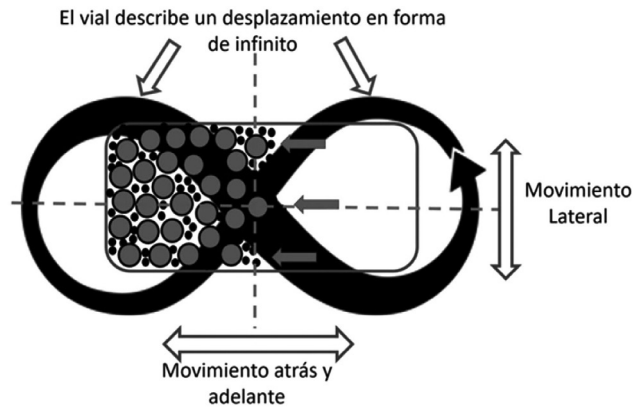


Figura 1. Representación esquemática del movimiento interno del molino vibratorio

es variar el volumen de las tapas semiesféricas de los viales, ya que la concavidad de las tapas aumenta la fuerza de impacto hasta un 75 % (Prasad & Theuerkauf, 2010). Las altas energías que se generan en el molino vibratorio permiten que sea una opción ideal para la formación de nanopartículas.

1.1.2. Molino planetario

El molino planetario cubre con diversas exigencias para la producción de nanomateriales, hecho que versa en sus características como la facilidad de operación, la diversidad de molienda (en medio seco y húmedo), su reproducibilidad, tiempos cortos de pulverización, bajos costos de operación, entre otros (Camargo, Erbereli, Lovo & Fortulan, 2019). Al igual que el molino vibratorio, se han estudiado los efectos de la molienda, destacando la colisión por fricción. Este efecto tiene mayor impacto cuando se incrementa la velocidad del molino: a una velocidad de 1.13 m/s se generan alrededor de 1050 colisiones por segundo (Rosenkranz, Breitung-Faes & Kwade, 2011). La frecuencia de choque permite una rápida reducción de la granulometría del material procesado con este tipo de molino.

En la Figura 2a se muestra un esquema del mecanismo del molino planetario. Generalmente los molinos contienen entre dos o cuatro viales (dependiendo del modelo) adheridos a un disco que rota sobre su propio eje y que se mueven en sentido contrario al disco. La dinámica inusual de los componentes, obliga a los balines a desplazarse de tres maneras: en forma de cascada, de catarata y de

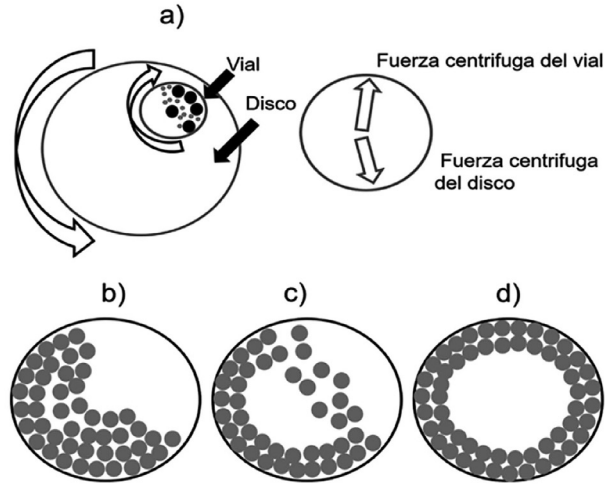


Figura 2. Esquemas del movimiento del a) molino planetario, b) cascada, c) catarata y d) centrifugación

centrifugadora (Burmeister & Kwade, 2013). Aunado a ello, los balines pueden desplazarse dentro del vial de forma laminar o turbulenta, dependiendo de las características del molino. En la Figura 2b se observa un flujo de bolas en un régimen laminar, al girar el vial las bolas de acero se deslizan suavemente sobre la pared del recipiente y el efecto Coriolis cambia la dirección de las bolas generando bajas energías de colisión. El régimen turbulento de las bolas se aprecia en la Figura 2c, donde los perdigones descenden energéticamente en forma de cascada. En la centrifugación (Figura 2d) las esferas se adhieren a las paredes del vial generando altos niveles de fricción sobre las paredes internas del contenedor (Rogachev, Moskovskikh, Mepapushev, Sviridova, Vadchenko, Rogachev et al., 2015), mejorando la molienda del material.

1.1.3. Micromolino vibratorio unidireccional

El micro molino vibratorio (ver Figura 3) es una máquina compacta, pero a la vez energética. Está compuesta por un mortero de ágata que contiene una bola del mismo material de 5 cm de diámetro aproximadamente. Las vibraciones que genera el molino varían entre 3000 y 3500 vibraciones por minuto. Este molino se destaca por tener un movimiento uniaxial en la dirección y. La carrera o desplazamiento de la bola es muy breve (entre 1 y 3 mm) debido al tamaño del

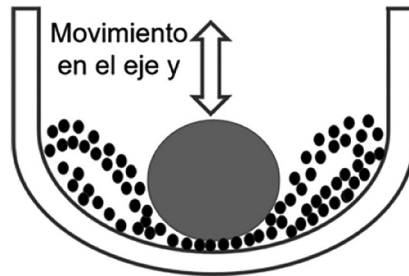


Figura 3. Esquema del revote de las bolas en un molino vibratorio

medio de molienda, pero es compensado por la alta energía de impacto. Al iniciar el proceso de molienda, las oscilaciones de la bola provocan la dispersión de las partículas cuando la impactan. La concavidad del vial y las vibraciones del molino concentran nuevamente las partículas y el proceso repetitivo reduce homogéneamente el tamaño. Se conoce poco sobre el micromolino y sus virtudes en la obtención de materiales en nanoescala. Algunos reportes describen su implementación en la reducción del tamaño de nanotubos de carbono (Pierard, Fonseca, Colomer, Bossuot, Benoit, Van Tendeloo et al., 2004; Pierard, Fonseca, Konya, Willems, Van Tendeloo & Nagy et al., 2001), en la formación de aleaciones de Al-Mg y Ti-B (Eskalen, Yaykaşlı & Gögebakan, 2020) y en la pulverización de óxido de grafeno (Kuk, Hwang, Nam & Kim, 2020).

1.2. Variables del proceso de molienda

La molienda mecánica de alta energía es un proceso complejo, debido a la cantidad de variables a controlar. Las condiciones de operación juegan un rol importante en la producción de nanomateriales, ya que con ello se controla el tamaño de grano, la forma y el tipo de estructura del material. En este apartado se puntualizan cuatro necesarios y útiles parámetros a controlar durante el proceso de molienda: tiempo de molienda, velocidad, relación peso bola/muestra y temperatura.

1.2.1. Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es un parámetro fundamental por tomar en cuenta al momento de triturar un material para llevarlo a una escala nanométrica. Esta

variable depende de factores como el tipo de molino, la relación en peso bola/muestra, el tipo de material, la intensidad de molienda, el tamaño del contenedor, el medio de molienda (seco o húmedo) y la temperatura, entre otros. La optimización de dichos parámetros dará como resultado un tiempo óptimo. Sin embargo, debe considerarse que un tiempo prolongado o innecesario puede contaminar la muestra a niveles indeseables. A mayor tiempo de molienda se incrementan los niveles de contaminación en el material, aunque no siempre se cumple. Can y colaboradores investigaron el tiempo de molienda en la síntesis de nanopartículas de magnetita, observando que en 48 h de exfoliación los polvos de hierro metálico sufrieron una transformación a las fases maghemita y magnetita (Can, Ozcan, Ceylan & Firat, 2010). Las partículas desprendidas del material favorecieron el cambio de fase.

1.2.2. *Velocidad de molienda*

La velocidad de molienda es un factor condicionado por otros parámetros tales como la dureza de los polvos, el diámetro de las bolas, la frecuencia de los impactos y sobre todo, de la capacidad del motor (Tabla 1). Las características del molino son muy relevantes debido a las velocidades máximas de rotación que se pueden alcanzar. Anteriormente no se podía manipular la velocidad de rotación y era una desventaja que se reflejaba en los cambios de fase de los materiales. Esto se debe principalmente al sobrecalentamiento del contenedor, el cual se transfiere a las partículas. Sin embargo hoy en día la mayoría de los molinos inteligentes tienen integrados reguladores para modular las velocidades, pero aun así es recomendable considerar la velocidad óptima a utilizar con base en lo que

Tipo de molino	Velocidad máxima (RPM)	Referencia
Spex	100 -1400	Delogu, Mulas, Schiffini & Cocco, 2004
Planetario	100 - 2000	Rajamani, Songfack & Mishra, 2000
Vibratorio	3000 - 3500	Reyes-Gasga, Koudriavtseva, Herrera-Becerra & Escobosa, 2015

Tabla 1. Velocidad máxima de diferentes tipos de molinos

se desea obtener. La mayoría de los investigadores eligen el molino planetario por su alto nivel de amortiguamiento (variación de la velocidad) y por la energía de impacto, que se encuentra estrechamente relacionada con la masa de las bolas y la velocidad (Broseghini, D’Incau, Gelisio, Pugno & Scardi, 2017; Mio, Kano, Saito & Kaneko, 2002, 2004).

1.2.3. Relación en peso bola/muestra

La primera aleación amorfa de polvos de níquel y niobio se reportó en 1983 por Koch (Koch, Cavin, McKamey & Scarbrough, 1983), utilizando dos relaciones en peso de bola/muestra (RPBM): la primera de 3:1 y la segunda de 5:1, en atmósfera de aire y de helio, respectivamente. Observó la disminución de una hora del tiempo de molienda al aumentar la relación. Este estudio fue la base para modificar la fuerza de colisión de las bolas, mediante la modulación de la relación en peso de bola/muestra (RPBM). Eskandarany analizó el efecto de las RPBM en la formación de $Al_{50}Ta_{50}$, variando las relaciones en 12:1, 36:1, 54:1, 108:1 y 324:1. Demostró que con el aumento de la RPBM se puede contaminar la muestra y transformar de fase (El-Eskandarany, Aoki, Itoh & Suzuki, 1991). También consideró que para toda molienda hay una RPBM óptima, que en este caso particular fue de 36:1 debido a los bajos contenidos de hierro en la muestra. Por otra parte, Zakeri y colaboradores reportaron la transformación de la zirconia de fase monoclinica a tetragonal, con una RPBM de 25:1, durante 80 h de molienda. En dicho reporte se utilizaron viales y medios de molienda de zirconia para no contaminar el material (Zakeri, Razavi, Rahimpour & Jamal Abbasi, 2014). Estos reportes revelan el uso adecuado de una RPBM concluyendo que no se requiere una relación grande para disminuir el tamaño de grano, se pueden variar otros parámetros como el tiempo y velocidad de molienda, para optimizar la síntesis.

1.2.4. Temperatura de molienda

Durante el proceso de molienda, se producen altas temperaturas debido tanto de agentes externos (el motor y la fricción de los mecanismos) como de los internos (reacciones exotérmicas, las energías de colisión y la fricción producida por las bolas) (Takacs, 2002). Se sabe que un 80 % de la energía producida por los agentes externos se disipa en forma de calor (Schmidt, Scholze & Stolle,

2016). Este dato es congruente con lo reportado por Takacs, quien señala que los molinos vibratorios alcanzan una temperatura de 100 °C, mientras que los molinos planetarios 200 °C. Así mismo, la temperatura puede aumentar si se usa un vial con tapa cóncava (Takacs & McHenry, 2006). Es preciso mencionar que debe tenerse sumo cuidado con las temperaturas generadas por agentes internos, principalmente por la fuerza de los impactos de las bolas, debido a que pueden generarse temperaturas puntuales de alrededor de 1000 °C (Xing, Sunarso, Yang, Yin, Glushenkov, Hua Li, 2013). En la Tabla 2 se presentan los efectos de la temperatura en diversas nanopartículas sintetizadas por molienda mecánica.

Nanomaterial	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Efecto	Referencia
Nano-óxido de hierro	5	120	Mejora la dispersión y compatibilidad del óxido de hierro y la resina	Liu, Shao, Zhang, Meng, Zhang & Wang, 2015
Nitruros de hierro	528	200	Mejora la disolución del nitrógeno en el hierro.	Chen, Halstead & Williams, 1996
Aleación de TiFe	1	-195	Reduce el tamaño de partícula en menos de 15 min. evitando la oxidación del hierro.	Ly, Guzik, Sartori & Huot, 2019)
ZnSb	1.5	-195	Reduce la conductividad térmica	Song, Valset, Graff, Thøgersen, Gunnæs, Luxsacumar et al., 2015
Granulos de almidón	0.2	-195	Deteriora el orden cristalino y molecular	Dhital, Shrestha, K., Flanagan, Hasjim & Gidley, 2011

Tabla 2. Efectos de la temperatura en los nanomateriales

Cabe mencionar que se ha reportado un nuevo método llamado molienda criogénica que utiliza bajas temperaturas ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$) para reducir el tamaño de partícula. Para tal efecto existen dos formas de enfriar el contenedor: en la primera se adiciona líquido criogénico al recipiente, lo cual no es muy recomendable debido a la contaminación que podría generarse en la muestra. El segundo método consiste en sumergir el vial en el líquido criogénico, evitando con ello la contaminación. Lamentablemente esta última técnica es menos eficiente porque no permite un enfriamiento adecuado de las partículas, ya que depende de la conductividad térmica del vial. De ambas técnicas se recomienda la segunda por la nula contaminación que se produce (Katiyar, Biswas & Tiwary, 2020).

1.3. Nanomateriales producidos por molienda mecánica

La molienda mecánica de alta energía es un método accesible que ha permitido la producción de gran cantidad de nanomateriales, combinando precursores en diferentes estados de agregación: sólido-sólido, sólido-líquido y sólido gas (Cai, Chen & Chen, 2010). Esto ha permitido obtener nanomateriales, nanocompuestos, materiales metaestables, cristalinos, cuasicristales y amorfos (Salah, Habib, Khan, Memic, Azam, Alarfaj, 2011; Chen, Chen, Yan & Chen, 2007). Mediante molienda mecánica se ha reportado recientemente la síntesis de nanomateriales que contribuyen al entendimiento y mitigación del SARS-COVID, como las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) que actúan como agentes bactericidas (Nguyen, Lemaitre, Kato, Hirota, Tsukagoshi, Yamada et al., 2021). Otros reportes han promovido la síntesis de nanoestructuras que favorecen al reciclado de residuos peligrosos, la remoción de metales pesados del agua, y la aplicación de los desechos naturales, entre otros. En la Tabla 3 se presentan algunas nanoestructuras materiales importantes para el medio ambiente y que han sido obtenidas mediante molienda mecánica.

2. Principios de molienda mecánica

2.1. Medio de molienda (seca y húmeda)

La mayoría de los reportes se enfocan en describir las características del medio de molienda (la dureza y el tipo de material), sin profundizar en el medio de la molienda, es decir, si se trata de una molienda húmeda o seca. Como su

Nanopartículas	Origen	Referencia
Nanoeggshell	Cascara de huevo	Fathy, Mansour, El-Hashash, Mazrouaa & Mohamed, 2020
Nanopartículas de óxido de cadmio	Baterías de Ni-Cd	Reza Khayati, Dalvand, Darezereshki & Irannejad, 2014
Nano-PCB	Residuos electrónicos	Tiwary, Kishore, Vasireddi, Mahapatra, Ajayan & Chattopadhyay, 2017
Nanocelulosa	Fibra de yute	Piras, Fernández-Prieto & Borggraeve, 2019
Nanocelulosa	Ajo y agave	Hernández-Varela, Chanona-Pérez, Calderón Benavides, Cervantes Sodi & Vicente-Flores, 2021

Tabla 3. Materiales fabricados por molienda mecánica

nombre lo dice, el método de molienda en seco no requiere de un disolvente para poder mezclar y pulverizar el material. Esta técnica ha sido utilizada en la formación de aleaciones, nanoestructuras de carbono, ferritas y celulosa, entre otros. La ventaja de la molienda en seco es la obtención de partículas finas en periodos cortos. En la síntesis de bio-carbón derivado del aserrín la molienda en seco durante tiempos cortos es eficiente, sin embargo a tiempos prolongados el material se aglomera, se deforma y amorfiza (Yuan, Zhang & Hu, 2020). Por otra parte, la molienda mecánica en un medio húmedo permite la distribución homogénea de las partículas durante la molienda (Hussain, Oku, Nakahira & Niihara, 1996). Existen algunos trabajos donde se ha podido comparar la eficiencia de ambos medios en la molienda. Nam obtuvo grafeno a partir de grafito y comparó el efecto del medio de molienda húmeda y seca, observando que los aditivos (metanol y ácido sulfúrico diluido en agua oxigenada) evitaron la aglomeración y favorecieron la formación de capas finas de grafeno, mientras que la molienda en seco modificó la estructura del grafito, llevándolo a un estado amorfo (Nam, Kim, Yang & Ahn, 2014). También se comparó el efecto de disolventes en la molienda, utilizando etanol, hexano, heptano, agua y acetona para aumentar el área superficial del bio-carbón. Los resultados

fueron favorables al utilizar disolventes, obteniendo nanopartículas con áreas superficiales mayores a $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (Peterson, Jackson, Kim & Palmquist, 2012). La ventaja de la molienda en húmedo es esencialmente la dispersión de las partículas durante el proceso de molienda inhibiendo las interacciones tipo Van der Waals y formando partículas ultrafinas y homogéneas. Una desventaja importante es la formación de grupos funcionales en el material, que depende del disolvente utilizado.

2.2. Tipos de viales

Ya previamente se ha comentado que el tipo de vial afecta los parámetros de molienda como la temperatura y el grado de contaminación. Por lo tanto es importante considerar el tipo y la dureza del material con el que están hechos, así como el medio de molienda (bolas), ya que esto ayudará a prevenir la contaminación de la muestra. Regularmente los materiales de los contenedores y las bolas son ágata, carburo de tungsteno, acero inoxidable, óxido de circonio, acero templado, acero cromado y nitruro de silicio. Ashwath obtuvo por molienda mecánica una matriz de aluminio reforzada con carburo de silicio y grafeno durante 20 min de agitación, con una dureza de 40 brinell (Ashwath & Xavier, 2014). Una ventaja de utilizar carburo de tungsteno en la molienda es la aceleración del proceso de molienda. Raihanuzzaman y colaboradores mezclaron carburo de tungsteno con nanocobalto, formando una aleación en lapsos de 1 y 10 min (Raihanuzzaman, Jeong, Ghomashchi, Xie & Hong, 2014). También se han reportado combinaciones del vial y los balines. Utilizando un vial de acero inoxidable y balines de acero cromado se preparó sulfuro de cobre, zinc y estaño ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). La mezcla de aceros contaminó el material con óxido de Fe en una proporción mínima (0.5 relación atómica) (Azanza Ricardo, Su'ait, Müller & Scardi, 2013). Usando perdigones y un vial de ágata se evitó la contaminación de la muestra por la molienda (Zhou, Wang, Xu & Zhang, 2010).

2.3. Diseño y capacidad de los viales

En cualquier proceso de molienda, el volumen interno del vial es una pieza clave para una adecuada molienda, aunque en ocasiones no se toma en cuenta con tal de producir una mayor cantidad del producto. La pulverización requiere de un 50 % de espacio vacío, para que las partículas y las bolas se muevan

libremente, produciendo fuertes colisiones. Si el espacio vacío es menos al 50 % la energía producida por los impactos tenderá a disminuir (Ullah, Ali & Hamid, 2014).

El diámetro de la bola es otra variable que se encuentra relacionada con la velocidad, e indirectamente con la energía de colisión y la capacidad del vial. Shin reportó el efecto del tamaño de bola en la producción de partículas finas de Al_2O_3 . Observó una disminución considerable en el tamaño de grano al incrementar las dimensiones de las bolas y la velocidad del molino (Shin et al., 2013). Es posible combinar diferentes tamaños de balines con el objetivo de acelerar el proceso de síntesis de nanomateriales, pero no aplica para obtener aleaciones ya que la colisión de una bola grande con una pequeña disipa la energía (Suryanarayana, 2001; Zhang, Zhu & Wang, 2008).

El diseño del vial se ha convertido en una nueva variable de molienda. Se han diseñado viales de diversas geometrías: de media luna, triangular, o de tres postes (Broseghini, D’Incau, Gelisio, Pugno & Scardi, 2020). La configuración de los viales reduce la velocidad angular y transforma el régimen del movimiento de los balines, favoreciendo la frecuencia de los impactos (Broseghini, D’Incau, Gelisio, Pugno & Scardi, 2016).

2.4. Tipo de atmosfera

Los mecanismos de molienda actuales tienen la capacidad de controlar el entorno de molienda, para evitar la contaminación de las partículas durante el proceso. La incorporación de una atmosfera diferente al aire se logra al removerlo mediante una bomba de vacío para posteriormente sustituirlo por gases como argón, hidrogeno o nitrógeno (Ong & Yang, 2000). En la Tabla 4 se presentan algunos materiales sintetizados por molienda mecánica bajo diferentes atmósferas. La mayoría de los gases benefician a la formación de nanomateriales, solo es necesario determinar si no es perjudicial para el material.

2.5. Mecanismo de la molienda mecánica

La molienda mecánica es un método que permite mezclar, transformar y reducir el tamaño de grano (incluso a escala nanométrica) de diversos materiales. Las

Atmósfera	Material	Efecto	Referencia
Argón	Nanopulvos de cobre	Reduce la oxidación del cobre durante la molienda	Madavali, Lee, Lee, Cho, Challapalli & Hong, 2014
Aire	Óxido de grafeno	El tamaño de partícula decrece conforme aumentan los niveles de oxígeno en el vial	Dash, Dash & Rout, 2020
Hidrógeno y argón	Nanotubos de carbono	Evita la aglomeración y oxidación de las nanoestructuras de carbono	Francke, Hermann, Wenzel, Seifert & Wetzig, 2005
Hidrógeno	Aleación de Mg ₂ Ni	Produce una aleación deformada. Además, se adhiere el hidrógeno en la muestra.	Tessier, Enoki, Bououdina & Akiba, 1998
Nitrógeno	Nitruro de titanio	Durante la molienda el gas nitrógeno se adhirió al material de partida	Bolokang & Phasha, 2010

Tabla 4. Efecto de la atmósfera en nanomateriales

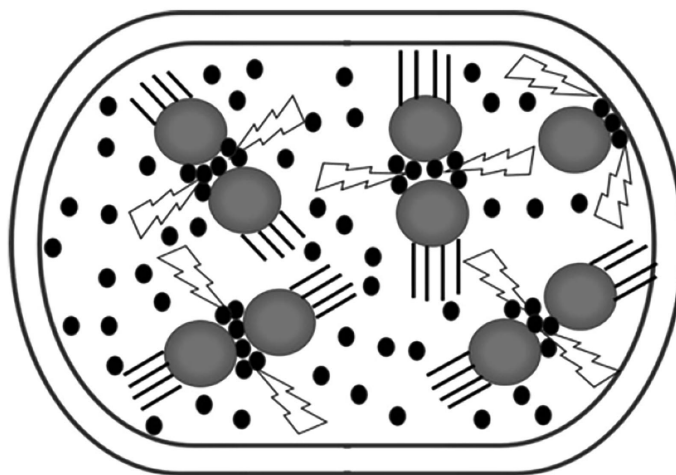


Figura 4. Representación esquemática del proceso de exfoliación mecánica del grafito reciclado

modificaciones del material se llevan a cabo dentro en un vial que contiene los polvos y medios de molienda (bolas). El movimiento generado por el molino induce el desplazamiento de las bolas y al chocar atrapan una porción de los polvos transfiriéndoles energía cinética de las bolas, generando fuerzas normales y de corte en la superficie (Colombo, Grassi & Grassi, 2009). Esto ocasiona fracturas y desgajamientos del material, donde los fragmentos producidos suelen ser más reactivos superficialmente (Imamura, Kitazawa, Tanabe & Sakata, 2007). Como se ha comentado, hay diferentes tipos de molinos (vibratorios, planetarios, etc.) que describen movimientos particulares y que ayudan a producir reacciones químicas no producidas a temperatura ambiente (Kuziora, Wyszynska, Polanski & Bystrzycki, 2014).

3. Clasificación y rutas de síntesis de nanomateriales

El interés por entender y producir materiales a nanoescala se ha incrementado a la par con el avance tecnológico, debido al amplio campo de aplicaciones (medicina, ingeniería, agricultura, textil, etc) por sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y mecánicas. Actualmente, los nanomateriales, que podrían clasificarse de diversas formas: por su riesgo ecológico (Tervonen, Linkov, Figueira, Steevens, Chappell & Merad, 2009), por su dimensionalidad (Mageswari, Srinivasan, Subramanian, Ramesh & Gothandam, 2016), por su estructura (Glezer, 2011), por su morfología (Buzea & Pacheco, 2017), por su estado de aglomeración, por su composición (Rizwan, Shoukat, Ayub, Razzaq & Tahir, 2021). A pesar de dichas clasificaciones, la dimensionalidad es la división más utilizada y completa, ya que depende de la forma y el tamaño de partícula (Saleh, 2020). En la Figura 5a se observa un esquema de la clasificación por dimensionalidad. Esta se puede dividir en cuatro clases: cero dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D). La clasificación 0D señala que todas las dimensiones de la nanoestructura se encuentran entre 1 y 100 nm. En este caso se podrían incluir puntos cuánticos, nanoesferas y nanocubos (Dolez, 2015). La clasificación 1D indica que dos de sus dimensiones se encuentran en el orden nanométrico y uno no, por ejemplo nanofibras, nanotubos, nanoalambres y nanorrollos (Garnett, Mai & Yang, 2019). Los nanomateriales 2D tienen solo una dimensión menor a 100 nm, como el grafeno y materiales inorgánicos como el nitruro de boro hexagonal, el disulfuro de tungsteno, y el seleniuro de molibdeno (Kannan, Late, Morgan & Rout, 2015). Finalmente, los materiales 3D presentan en todas sus dimensiones una escala superior a 100 nm, sin embargo su compo-

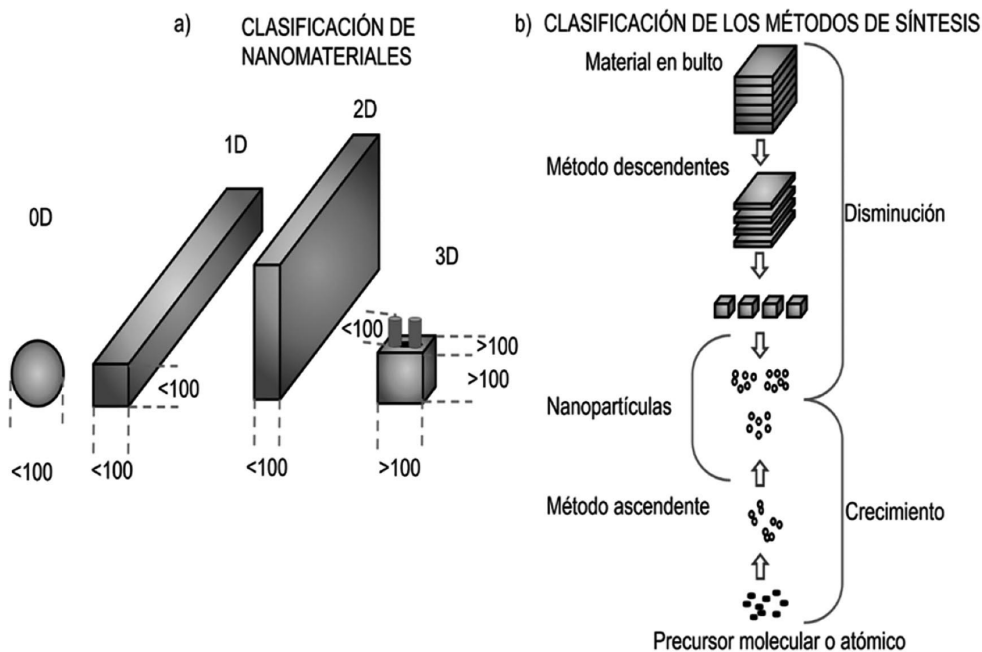


Figura 5. Clasificación de nanomateriales a) por dimensión y b) por método

sición interna se encuentra en el rango nanométrico (Pokropivny & Skorokhod, 2007) como en los nanocompuestos (Zhai & Zhou, 2019). La dimensionalidad de los nanomateriales depende en gran medida del método de síntesis, los cuales generalmente se clasifican en 2 grupos: el método descendente (top down) y el ascendente (bottom up), (Su & Chang, 2018). A continuación, se describirán algunos detalles de cada método.

3.1. Método descendente

En la Figura 5b se muestran los procesos involucrados en el método descendente. En éste método se parte de un material en bulto (generalmente el tamaño de grano es a nivel macro) que se reduce de tamaño mediante métodos físicos o combinados (entre físicos, químicos, eléctricos y térmicos), hasta alcanzar tamaños en escala nanométrica (Yaya, Agyei-Tuffour, Doodoo-Arhin, Nyankson, Annan, Konadu et al., 2012). En la Tabla 5 se presentan las técnicas más utilizadas en el método descendente.

Técnica	Nanopartículas (ejemplo)	Aplicación (referencia)
Ablación láser	Au	Administración de fármacos (Giorgetti, Muniz-Miranda, Marsili, Scarpellini & Giammanco, 2012)
Molienda mecánica	Tierras raras PrCo ₅ y SmCo ₅	Imanes laminados con buena resistividad eléctrica (Gabay, Akdogan, Marinescu, Liu & Hadjipanayis, 2010)
Pulverización (sputtering)	Óxido de cobre	Sensores de gas (Verma, Kumar & Katoch, 2018)
Pirólisis	SiC, TiO ₂ y SiO ₂	Terapia de cáncer mediante hipertemia y bioimagen (D'Amato, Falconieri, Gagliardi, Popovici, Serra, Terranova et al., 2013)
Litografía	FePt tetragonales	Sistemas de almacenamiento de alta densidad (Liu, Ho, Aouba, Zhao, Lu, Petrov et al., 2008)

Tabla 5. Métodos descendentes en la preparación de nanopartículas

3.2. Método ascendente

El método de abajo hacia arriba o ascendente es una técnica de precisión, que radica en ensamblar átomo por átomo y molécula por molécula para formar cúmulos y nanopartículas (Vaseghi & Nematollahzadeh, 2020). La unión de los átomos y las moléculas conduce a la formación de nanomateriales de alta calidad mediante métodos químicos y físicos (Ealia & Saravanakumar, 2017). En la Tabla 6 se muestran los métodos más conocidos bajo esta aproximación.

3.3. Fuentes de carbono para la producción de nanoestructuras

Generalmente, en la síntesis de nanomateriales de carbono, se emplea carbono cristalino de alta pureza (99.99 % de pureza) como materia prima, ya que de esa forma se pueden controlar mejor las propiedades del material (Flygare & Svensson, 2019). Sin embargo, esto no garantiza la formación de nanoestructuras con una alta cristalinidad, debido al método y las condiciones de prepara-

Técnica	Nanopartículas (ejemplo)	Aplicación (referencia)
Deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés)	TiO ₂	Purificación del aire y el agua contaminada (Xie, Gao, Tian, Bing & Wang, 2009)
Deposición física de vapor (FVD, por sus siglas en inglés)	ZnO	Optoelectrónica de longitud de onda corta (Kong, Yu, Zhang, Fang & Feng, 2001)
Descomposición térmica	Óxido de hierro	Terapia de cáncer térmico a nanoescala (Unni, Uhl, Savliwala, Savitzky, Dhavalikar, Garraud et al., 2017)
Sol-gel	CoFe ₂ O ₄	Cerámica magnética avanzada, evita el uso de tierras raras (Venturini, Tonelli, Wermuth, Zampiva, Arcaro, Da Cas Viegas et al., 2019)
Co-precipitación	Zn-Mn	Terapia de hipertermia magnética localizada (de Mello, Varanda, Sigoli & Mazali, 2019)

Tabla 6. Métodos ascendentes

ción. Se ha reportado la síntesis de nanomateriales de carbono por descarga de arco eléctrico utilizando grafito cristalino, utilizando diferentes tipos de atmósfera (argón, nitrógeno o helio), formándose nanopartículas esféricas amorfas, nanocuernos y grafeno (Zhang, Ye, Yao, Liang, Qu, Ma et al., 2019). Se ha reportado la síntesis de óxido de grafeno utilizando grafito amorfo, que tiene la capacidad de adsorber Zn debido a los grupos funcionales en la superficie de las hojas (Yang, Yang, Peng & Song, 2017). Otra fuente es el carbón lignito, pero no se utiliza con frecuencia por su baja calidad, aunque ha permitido al formación de puntos cuánticos de lignita. Estas nanoestructuras poseen propiedades fluorescentes debido a su tamaño y a los grupos funcionales oxigenados (B, Raj & Chirayil, 2017). Así mismo, se han utilizado también bituminosa y antracita para la síntesis de nanomateriales de carbono (Hoang, Hassan & Gomes, 2018). Todos estos materiales son abundantes y pueden reemplazar los materiales cristalinos por su bajo costo.

3.4. Aplicaciones de los nanomateriales de carbono

Los nanomateriales de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, las cuales pueden diferir considerablemente de aquellas observadas en bulto, como el transporte electrónico, por mencionar una de ellas (Mi, Triet & Tien, 2020; Li, Deng, Zheng, Zhang, Liao & Zhou, 2019). El control de dichas características a partir del método de síntesis es de suma importancia para su aplicación. Por citar un ejemplo, nanomateriales como nanotubos de carbono, fullerenos, carbón activado nanoporoso y láminas de grafeno han sido utilizados en el tratamiento de aguas residuales por sus propiedades de adsorción (Thines, Mubarak, Nizamuddin, Sahu, Abdullah & Ganesan, 2017). Es preciso destacar que el rendimiento de la adsorción se ve afectada por los defectos existentes en la nanoestructura, el tipo de morfología y los grupos funcionales. Sin embargo, la eficiencia aumenta al funcionalizar las nanoestructuras de carbono. (Wang, Pan, Chu, Vipin & Sun, 2019). Otra aplicación que se le ha dado al grafeno es la adsorción del azul de metileno utilizando óxido de grafeno magnético (Le, Cao, Lee, Hong & Lim, 2017). Algunas de estas aplicaciones se resumen en la Tabla 7.

Nanomaterial	Área	Aplicación	Referencia
Nanotubos de carbono	Medicina	Fomentan la adhesión y expansión de mioblastos, neuronas y osteoblastos	(Khan, Mubarak, Khalid, Walvekar, Abdullah, Ahmad et al., 2021)
Nano-onions de carbono	Medicina	Administrador de fármaco dirigidos a una zona específica	(Bartkowski & Giordani, 2021)
Puntos cuánticos de carbono	Industria	Celdas de combustible	(Shaari, Kamarudin & Bahru, 2021)
Nano-onions	Electroquímica	Almacenamiento de hidrógeno	(Zhang, Li, Liu, He, Shi, Du et al., 2012)

Tabla 7. Aplicación de nanoestructuras de carbono

3.5. Grafito recuperado como fuente de carbono en la preparación de nanoestructuras

La síntesis verde inicia con la aplicación de materiales renovables y sostenibles para la formación de nanomateriales. Un ejemplo de ello es la obtención de nanocarbón mediante la combustión de metanol/ CO_2 en un reactor de plasma de biogás (Hof, Kampioti, Huang, Jailliet, Derré, Poulin et al., 2017). De igual forma se han reportado casos donde se emplea el bagazo de la caña de azúcar para sintetizar puntos cuánticos altamente fluorescentes (Thambiraj & Ravi Shankaran, 2016). Un aspecto importante al buscar carbón de alguna fuente y utilizarlo en la producción de nanoestructuras de carbono es la pureza o el contenido de material adicional en la materia prima, debido a que pueden impactarse las propiedades de las nanoestructuras. Al recuperar grafito de las pilas gastadas, ciertos metales como el zinc, manganeso, cobre, níquel, o cadmio (Ferella, De Michelis & Vegliò, 2008) estarán intrínsecamente presentes. Aun cuando existe un número considerable de pilas desechadas día con día en todo el mundo, se han utilizado hasta el momento de forma escasa como una fuente de grafito para preparar nanomateriales. A partir de electrodos de grafito de pilas se han obtenido nanomateriales de carbono (Moradi & Botte, 2016). Zaho recicló los ánodos de grafito de baterías de litio para formar óxido de grafeno soluble en agua (Zhao, Liu, Wan, Ye & Wu et al., 2018). Zhang reportó la exfoliación y oxidación de barras de grafito en una solución de ácido clorhídrico mediante ultrasonido (Zhang, Liu, Xia, Li, He, Li et al., 2017). Como se puede observar, la recuperación de materiales renovables es un área de oportunidad para sintetizar nanomateriales con propiedades únicas. Con base en ello, nuestro grupo de investigación ha utilizado barras de carbón recuperadas de las pilas gastadas en la formación de nanoestructuras de carbón.

3.6. Nanoestructuras obtenidas de electrodos de pilas gastadas

Electrodos de pilas gastadas fueron usados como materia prima para la obtención de nanoestructuras de carbono mediante molienda mecánica (Figura 6). Para ello, las pilas fueron desarmadas de forma manual para obtener los electrodos de grafito, los cuales una vez limpios y secos fueron molidos en un molino de bolas durante un tiempo de 18 horas.

El tamaño de partícula de los polvos disminuyó por la exfoliación prolongada (18 h) formando nanopartículas de carbón. Mediante microscopía electrónica de

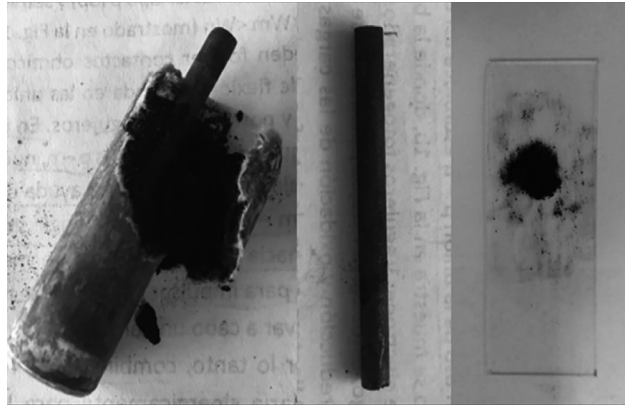


Figura 6. Recuperación de barras de carbón de pilas alcalinas

transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, Figura 7a-b) se observa la aglomeración de láminas de carbón traslapadas entre sí. La transparencia de estas láminas confirma la exfoliación de las capas de grafito e indica la presencia de algunas láminas superpuestas. Las láminas más oscuras sugieren la presencia de múltiples capas (Palei, Dash & Biswal, 2020). Es importante destacar que se observaron nanocintas de grafeno bien definidas y con bordes suaves (Figura 7b). El ancho promedio de las nanocintas obtenidas es de 12 nm, lo que las lleva a ser consideradas como nanocinta de grafeno estrecho (Jiao, Zhang, Wang, Diankov & Dai, 2009). La distancia interplanar de las capas en las nanocintas es de 0.36 nm, lo cual coincide con lo reportado en la literatura para nanocintas de grafeno (Jaison, Narayanan, Kumar & Pillai, 2015).

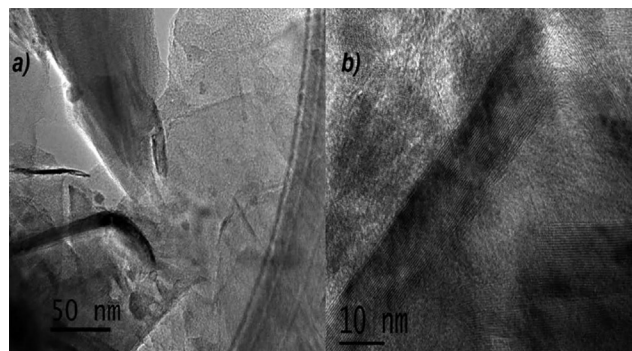


Figura 7. Imágenes de TEM, a) láminas de grafeno y b) nanocintas de grafeno

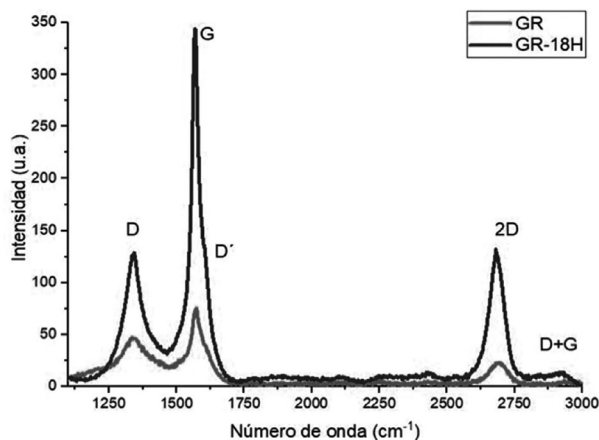


Figura 8. Espectros Raman del grafito recuperado y la muestra exfoliada a 18 h

La Figura 8 muestra las bandas Raman características de materiales basados en carbono. La línea gris corresponde al espectro del grafito recuperado (GR), mientras que la línea negra pertenece a la muestra obtenida después de 18 h de molienda mecánica (GR-18H). Ambos espectros presentan las bandas típicas de materiales de carbón, las bandas D, G, D', 2D y D+D' (Dresselhaus, Jorio, Hofmann, Dresselhaus & Saito, 2010).

En el espectro de la muestra GR-18H disminuyó la intensidad de la banda D, por lo que se asume que la molienda reordenó la estructura de los átomos de carbono debido a las colisiones durante el proceso. Adicionalmente, aumentó la intensidad de la banda G que se asocia a la cristalinidad de las estructuras de carbono. Aun cuando se puede observar que el proceso de molienda mecánica genera nanocintas de grafeno, queda la duda si la exfoliación de los electrodos se pueda haber generado por la reacción electroquímica de las pilas. Este hecho se está trabajando para futuros reportes.

4. Conclusiones

En resumen, las variaciones y parámetros de molienda contribuyen en la calidad y en las propiedades de los nanomateriales. El tiempo y la velocidad son factores delicados e importantes durante el proceso: un tiempo de molienda prolongado puede amorfizar el material, mientras que la energía de colisión se encuentra es-

trechamente relacionada con la velocidad y la relación en peso de bola/muestra. Ambas variables influyen directamente en la reducción del tamaño de partícula. El cambio de fase de los materiales se vincula con la frecuencia de impactos y la temperatura, así como el diseño del vial. Las altas frecuencias de rotación combinadas con tiempos cortos contribuyen a la producción de nanomateriales de alta calidad con bajos niveles de contaminación. También, se han obtenido nanomateriales con pocos defectos mediante una molienda en húmedo y largos tiempos de molienda. Nuestro grupo de investigación obtuvo con éxito láminas de carbón de pocas capas (nanocintas de grafeno) a partir de polvos de carbón recuperado de pilas por el método de molienda mecánica. Los resultados de TEM demostraron que las nanoestructuras de carbón presentan escasas deformaciones y defectos. La exfoliación prolongada reordenó la estructura cristalina del carbón. Es importante mencionar que la síntesis se llevó a cabo sin ningún aditivo adicional.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Dr. Cristobal Patiño Carachure y al Ing. Agustín Vázquez Escudero por su apoyo en la síntesis por molienda mecánica en el Laboratorio de corrosión de materiales, de la Universidad Autónoma del Carmen. También, agradecemos al Dr. Víctor Hugo Castrejón Sánchez del Instituto Tecnológico de Jocotitlán, por su invaluable ayuda en la caracterización por espectroscopia Raman. Este trabajo fue posible a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S-33899.

Referencias

- Ashwath, P., & Xavior, M. A. (2014). The effect of ball milling & reinforcement percentage on sintered samples of aluminium alloy metal matrix composites. *Procedia Engineering*, 97, 1027-1032. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.380>
- Azanza Ricardo, C. L., Su'ait, M. S., Müller, M., & Scardi, P. (2013). Production of Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ powders for thin film solar cell by high energy ball milling. *Journal of Power Sources*, 230, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.045>

- B, M., Raj, A. M., & Chirayil, G. T. (2017). Tunable direct band gap photoluminescent organic semiconducting nanoparticles from lignite. *Scientific Reports*, 7(1), 18012. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18338-2>
- Bartkowski, M., & Giordani, S. (2021). Carbon nano-onions as potential nano-carriers for drug delivery. *Dalton Transactions*, 50(7), 2300-2309. <https://doi.org/10.1039/D0DT04093B>
- Bolokang, A. S., & Phasha, M. J. (2010). Formation of titanium nitride produced from nanocrystalline titanium powder under nitrogen atmosphere. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(5), 610-615. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.05.008>
- Broseghini, M., D’Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2016). Effect of jar shape on high-energy planetary ball milling efficiency: Simulations and experiments. *Materials & Design*, 110, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.118>
- Broseghini, M., D’Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2017). Homogeneity of ball milled ceramic powders: Effect of jar shape and milling conditions. *Data in Brief*, 10, 186-191. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.11.070>
- Broseghini, M., D’Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2020). Numerical and experimental investigations on new jar designs for high efficiency planetary ball milling. *Advanced Powder Technology*, 31(7), 2641-2649. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.04.027>
- Burmeister, C. F., & Kwade, A. (2013). Process engineering with planetary ball mills. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7660-7667. <https://doi.org/10.1039/C3CS35455E>
- Buzea, C., & Pacheco, I. (2017). Nanomaterials and their Classification. En A. K. Shukla (Ed.), *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials* (pp. 3-45). Springer India. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3655-9_1
- Cai, J., Chen, Z., & Chen, D. (2010). Producing ternary intermetallic compounds powders by solid-liquid reaction ball milling. *Journal of Materials Science*, 45(13), 3438-3441. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4370-2>

- Camargo, I. L. de, Erbereli, R., Lovo, J. F. P., & Fortulan, C. A. (2019). Planetary Mill with Friction Wheels Transmission Aided by an Additional Degree of Freedom. *Machines*, 7(2), 33. <https://doi.org/10.3390/machines7020033>
- Can, M. M., Ozcan, S., Ceylan, A., & Firat, T. (2010). Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling. *Materials Science and Engineering: B*, 172(1), 72-75. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.04.019>
- Chang, D. W., Choi, H.-J., Jeon, I.-Y., Seo, J.-M., Dai, L., & Baek, J.-B. (2014). Solvent-free mechanochemical reduction of graphene oxide. *Carbon*, 77, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.055>
- Chen, D., Chen, J., Yan, H., & Chen, Z. (2007). Synthesis of binary and ternary intermetallic powders via a novel reaction ball milling technique. *Materials Science and Engineering: A*, 444(1), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.121>
- Chen, Y., Halstead, T., & Williams, J. S. (1996). Influence of milling temperature and atmosphere on the synthesis of iron nitrides by ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, 206(1), 24-29. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09977-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09977-8)
- Colombo, I., Grassi, G., & Grassi, M. (2009). Drug mechanochemical activation. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98(11), 3961-3986. <https://doi.org/10.1002/jps.21733>
- Concas, A., Lai, N., Pisu, M., & Cao, G. (2006). Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill. *Chemical Engineering Science*, 61(11), 3746-3760. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.007>
- D'Amato, R., Falconieri, M., Gagliardi, S., Popovici, E., Serra, E., Terranova, G. et al. (2013). Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 461-469. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.026>
- Dash, S., Dash, T., & Rout, T. K. (2020). Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling technique under oxygen atmosphere. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 872, 012180. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/872/1/012180>

- de Mello, L. B., Varanda, L. C., Sigoli, F. A., & Mazali, I. O. (2019). Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 698-705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.280>
- Delogu, F., Mulas, G., Schiffrini, L., & Cocco, G. (2004). Mechanical work and conversion degree in mechanically induced processes. *Materials Science and Engineering: A*, 382(1), 280-287. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.047>
- Delogu, F., Gorrasi, G., & Sorrentino, A. (2017). Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progress in Materials Science*, 86, 75-126. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.003>
- Dhital, S., Shrestha, A. K., Flanagan, B. M., Hasjim, J., & Gidley, M. J. (2011). Cryo-milling of starch granules leads to differential effects on molecular size and conformation. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1133-1140. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.002>
- Dolez, P. I. (2015). Chapter 1.1—Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. En P. I. Dolez (Ed.), *Nanoengineering* (pp. 3-40). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00001-4>
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751-758.
- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263, 032019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>
- El-Eskandarany, M. S., Aoki, K., Itoh, H., & Suzuki, K. (1991). Effect of ball-to-powder weight ratio on the amorphization reaction of Al₅₀Ta₅₀ by ball milling. *Journal of the Less Common Metals*, 169(2), 235-244. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90072-C](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90072-C)
- Eskalen, H., Yaykaşlı, H., & Gögebakan, M. (2020). Synthesis and Characterization of Al-Mg-Ti-B Alloy. En *Alloy Materials and Their Allied Applications* (pp. 61-72). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119654919.ch4>

- Fathy, D. S., Mansour, N. A., El-Hashash, M. A., Mazrouaa, A. M., & Mohamed, M. G. (2020). Impact of environmentally friendly nanoparticles on physical properties of poly p-phenylenediamine. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(2), 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.12.006>
- Ferella, F., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2008). Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 183(2), 805-811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.043>
- Flygare, M., & Svensson, K. (2019). Quantifying crystallinity in carbon nanotubes and its influence on mechanical behaviour. *Materials Today Communications*, 18, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.11.003>
- Francke, M., Hermann, H., Wenzel, R., Seifert, G., & Wetzig, K. (2005). Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere. *Carbon*, 43(6), 1204-1212. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.013>
- Fuerstenau, D. W., & Abouzeid, A.-Z. M. (2002). The energy efficiency of ball milling in comminution. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1), 161-185. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00039-X)
- Gabay, A. M., Akdogan, N. G., Marinescu, M., Liu, J. F., & Hadjipanayis, G. C. (2010). Rare earth-cobalt hard magnetic nanoparticles and nanoflakes by high-energy milling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(16), 164213. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/16/164213>
- Garnett, E., Mai, L., & Yang, P. (2019). Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires. *Chemical Reviews*, 119(15), 8955-8957. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00423>
- Giorgetti, E., Muniz-Miranda, M., Marsili, P., Scarpellini, D., & Giammanco, F. (2012). Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(1), 648. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0648-9>
- Glezer, A. M. (2011). Structural Classification of Nanomaterials. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011(4), 263. <https://doi.org/10.1134/S0036029511040057>

- Hamzaoui, R., & Elkedim, O. (2013). Magnetic properties of nanocrystalline Fe–10%Ni alloy obtained by planetary ball mills. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 157-162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.183>
- Hernández-Varela, J. D., Chanona-Pérez, J. J., Calderón Benavides, H. A., Cervantes Sodi, F., & Vicente-Flores, M. (2021). Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117347. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117347>
- Hick, S. M., Griebel, C., Restrepo, D. T., Truitt, J. H., Buker, E. J., Bylda, C. et al. (2010). Mechano catalysis for biomass-derived chemicals and fuels. *Green Chemistry*, 12(3), 468-474. <https://doi.org/10.1039/B923079C>
- Hoang, V. C., Hassan, M., & Gomes, V. G. (2018). Coal derived carbon nanomaterials – Recent advances in synthesis and applications. *Applied Materials Today*, 12, 342-358. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.06.007>
- Hof, F., Kampioti, K., Huang, K., Jaillet, C., Derré, A., Poulin, P. et al. (2017). Conductive inks of graphitic nanoparticles from a sustainable carbon feedstock. *Carbon*, 111, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.052>
- Hussain, M., Oku, Y., Nakahira, A., & Niihara, K. (1996). Effects of wet ball-milling on particle dispersion and mechanical properties of particulate epoxy composites. *Materials Letters*, 26(3), 177-184. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00223-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00223-5)
- Içli, B., Christinat, N., Tönnemann, J., Schüttler, C., Scopelliti, R., & Severin, K. (2009). Synthesis of Molecular Nanostructures by Multicomponent Condensation Reactions in a Ball Mill. *Journal of the American Chemical Society*, 131(9), 3154-3155.
- Imamura, H., Kitazawa, I., Tanabe, Y., & Sakata, Y. (2007). Hydrogen storage in carbon/Mg nanocomposites synthesized by ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2408-2411. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.058>
- Jaison, M. J., Narayanan, T. N., Kumar, T. P., & Pillai, V. K. (2015). A single-step room-temperature electrochemical synthesis of nitrogen-doped graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), 18222-18228. <https://doi.org/10.1039/C5TA03869C>

- Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., & Dai, H. (2009). Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458(7240), 877-880. <https://doi.org/10.1038/nature07919>
- Kannan, P. K., Late, D. J., Morgan, H., & Rout, C. S. (2015). Recent developments in 2D layered inorganic nanomaterials for sensing. *Nanoscale*, 7(32), 13293-13312. <https://doi.org/10.1039/C5NR03633J>
- Katiyar, N. K., Biswas, K., & Tiwary, C. S. (2020). Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials. *International Materials Reviews*, 0(0), 1-40. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1825175>
- Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E. C., Ahmad, A. et al. (2021). Functionalized multi-walled carbon nanotubes and hydroxyapatite nanorods reinforced with polypropylene for biomedical application. *Scientific Reports*, 11(1), 843. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80767-3>
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 43(11), 1017-1019. <https://doi.org/10.1063/1.94213>
- Kong, Y. C., Yu, D. P., Zhang, B., Fang, W., & Feng, S. Q. (2001). Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied Physics Letters*, 78(4), 407-409. <https://doi.org/10.1063/1.1342050>
- Kuk, Y., Hwang, J., Nam, D., & Kim, J. (2020). Facile synthesis of high-performance LiFePO₄-reduced graphene oxide composites using ball milling. *Ionics*, 26(6), 2803-2812. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03395-6>
- Kuziora, P., Wyszynska, M., Polanski, M., & Bystrzycki, J. (2014). Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(18), 9883-9887. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.009>
- Le, M.-Q. C., Cao, X. T., Lee, W. K., Hong, S.-S., & Lim, K. T. (2017). Fabrication and adsorption properties of novel magnetic graphene oxide composites for removal of methylene blue. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 644(1), 160-167. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1277467>

- Li, M., Deng, T., Zheng, B., Zhang, Y., Liao, Y., & Zhou, H. (2019). Effect of Defects on the Mechanical and Thermal Properties of Graphene. *Nanomaterials*, 9(3), 347. <https://doi.org/10.3390/nano9030347>
- Liu, K., Ho, C.-L., Aouba, S., Zhao, Y.-Q., Lu, Z.-H., Petrov, S. et al. (2008). Synthesis and Lithographic Patterning of FePt Nanoparticles Using a Bimetallic Metallopolyyne Precursor. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(7), 1255-1259. <https://doi.org/10.1002/anie.200703199>
- Liu, X., Shao, Y., Zhang, Y., Meng, G., Zhang, T., & Wang, F. (2015). Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – I. High-temperature ball milling treatment. *Corrosion Science*, 90, 451-462. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.015>
- Ly, P., Guzik, M. N., Sartori, S., & Huot, J. (2019). Effect of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe+4wt.% Zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1828-1834. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.013>
- Madavali, B., Lee, J.-H., Lee, J. K., Cho, K. Y., Challapalli, S., & Hong, S.-J. (2014). Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling. *Powder Technology*, 256, 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.019>
- Mageswari, A., Srinivasan, R., Subramanian, P., Ramesh, N., & Gothandam, K. M. (2016). Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization. En S. Ranjan, N. Dasgupta, & E. Lichtfouse (Eds.), *Nanoscience in Food and Agriculture* 3., 31-71. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48009-1_2
- Mi, T. Y., Triet, D. M., & Tien, N. T. (2020). Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor. *Physics Open*, 2, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.physo.2020.100014>
- Mio, H., Kano, J., Saito, F., & Kaneko, K. (2002). Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, 332(1), 75-80. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01718-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01718-X)

- Mio, H., Kano, J., Saito, F., & Kaneko, K. (2004). Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling. *International Journal of Mineral Processing*, 74, S85-S92. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.07.002>
- Moradi, B., & Botte, G. G. (2016). Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(2), 123-148. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0914-0>
- Nam, H. R., Kim, Y. J., Yang, S. S., & Ahn, J.-H. (2014). Ball-Milling of Graphite and Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(12), 9103-9107. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.10096>
- Nguyen, T. M. P., Lemaitre, P., Kato, M., Hirota, K., Tsukagoshi, K., Yamada, H. et al. (2021). Preparation of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticle Powders Submitting Reactive Oxygen Species (ROS) under Dark Conditions. *Materials Sciences and Applications*, 12(2), 89-110. <https://doi.org/10.4236/msa.2021.122006>
- Ong, T. S., & Yang, H. (2000). Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. *Carbon*, 38(15), 2077-2085. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00064-6)
- Palei, B. B., Dash, T., & Biswal, S. K. (2020). Reduced graphene oxide synthesis by dry planetary ball milling technique under hydrogen atmosphere. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 872, 012158. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/872/1/012158>
- Peterson, S. C., Jackson, M. A., Kim, S., & Palmquist, D. E. (2012). Increasing biochar surface area: Optimization of ball milling parameters. *Powder Technology*, 228, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.005>
- Pierard, N., Fonseca, A., Colomer, J.-F., Bossuot, C., Benoit, J.-M., Van Tendeloo, G., et al. (2004). Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 42(8), 1691-1697. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.031>
- Pierard, N., Fonseca, A., Konya, Z., Willems, I., Van Tendeloo, G., & Nagy, J. (2001). Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling. *Chemical Physics Letters*, 335(1), 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00004-5)

- Piras, C. C., Fernández-Prieto, S., & Borggraeve, W. M. D. (2019). Ball milling: A green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Advances*, 1(3), 937-947. <https://doi.org/10.1039/C8NA00238J>
- Pokropivny, V. V., & Skorokhod, V. V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5), 990-993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>
- Prasad, D. V. N., & Theuerkauf, J. (2009). Effect of Grinding Media Size And Chamber Length on Grinding in a Spex Mixer Mill. *Chemical Engineering & Technology*, 32(7), 1102-1106. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900035>
- Prasad, D. V. N., & Theuerkauf, J. (2010). Improvement in the Collision Intensity of Grinding Media in High Energy Impact Mills. *Chemical Engineering & Technology*, 33(9), 1433-1437. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900392>
- Rai, A. K., Anh, L. T., Gim, J., Mathew, V., Kang, J., Paul, B. J. et al. (2013). Facile approach to synthesize CuO/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 244, 435-441. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.112>
- Raihanuzzaman, R. M., Jeong, T. S., Ghomashchi, R., Xie, Z., & Hong, S.-J. (2014). Characterization of short-duration high-energy ball milled WC-Co powders and subsequent consolidations. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, S564-S568. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.104>
- Rajamani, R. K., Songfack, P., & Mishra, B. K. (2000). Impact energy spectra of tumbling mills. *Powder Technology*, 108(2), 116-121. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00208-9)
- Reyes-Gasga, J., Koudriavtseva, O., Herrera-Becerra, R., & Escobosa, A. (2015). XRD Characterization of Crystallinity of Human Tooth Enamel under Influence of Mechanical Grinding. *Materials Sciences and Applications*, 06(06), 464. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.66050>
- Reza Khayati, G., Dalvand, H., Darezereshki, E., & Irannejad, A. (2014). A facile method to synthesis of CdO nanoparticles from spent Ni-Cd batteries. *Materials Letters*, 115, 272-274. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.078>

- Rizwan, M., Shoukat, A., Ayub, A., Razzaq, B., & Tahir, M. B. (2021). Chapter 3—Types and classification of nanomaterials. En M. B. Tahir, M. Sagir, & A. M. Asiri (Eds.), *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety* (pp. 31-54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823823-3.00001-X>
- Rogachev, A. S., Moskovskikh, D. O., Nepapushev, A. A., Sviridova, T. A., Vadchenko, S. G., Rogachev, S. A. et al. (2015). Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures. *Powder Technology*, 274, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.009>
- Rosenkranz, S., Breitung-Faes, S., & Kwade, A. (2011). Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills. *Powder Technology*, 212(1), 224-230. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.05.021>
- Salah, N., Habib, S. S., Khan, Z. H., Memic, A., Azam, A., Alarfaj, E. et al. (2011). High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 863-869. <https://doi.org/10.2147/IJN.S18267>
- Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>
- Schmidt, R., Scholze, H. M., & Stolle, A. (2016). Temperature progression in a mixer ball mill. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(2), 181-186. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0078-8>
- Shaari, N., Kamarudin, S. K., & Bahru, R. (2021). Carbon and graphene quantum dots in fuel cell application: An overview. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 1396-1424. <https://doi.org/10.1002/er.5889>
- Shin, H., Lee, S., Suk Jung, H., & Kim, J.-B. (2013). Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill. *Ceramics International*, 39(8), 8963-8968. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.093>

- Shkodich, N. F., Vadchenko, S. G., Nepapushev, A. A., Kovalev, D. Y., Kovalev, I. D., Ruvimov, S. et al. (2018). Crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 575-579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.062>
- Song, X., Valset, K., Graff, J. S., Thøgersen, A., Gunnæs, A. E., Luxsacumar, S. et al. (2015). Nanostructuring of Undoped ZnSb by Cryo-Milling. *Journal of Electronic Materials*, 44(8), 2578-2584. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3708-6>
- Su, S. S., & Chang, I. (2018). Review of Production Routes of Nanomaterials. En D. Brabazon, E. Pellicer, F. Zivic, J. Sort, M. Dolors Baró, N. Grujovic, & K.-L. Choy (Eds.), *Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach* (pp. 15-29). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6-2>
- Sui, H. X., Zhu, M., Qi, M., Li, G. B., & Yang, D. Z. (1992). The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling. *Journal of Applied Physics*, 71(6), 2945-2949. <https://doi.org/10.1063/1.351028>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1), 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Takacs, L., & McHenry, J. S. (2006). Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *Journal of Materials Science*, 41(16), 5246-5249. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0312-4>
- Takacs, L. (2002). Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, 47(4), 355-414. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0)
- Tervonen, T., Linkov, I., Figueira, J. R., Steevens, J., Chappell, M., & Merad, M. (2009). Risk-based classification system of nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(4), 757-766. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9546-1>
- Tessier, P., Enoki, H., Bououdina, M., & Akiba, E. (1998). Ball-milling of Mg₂Ni under hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 268(1), 285-289. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00585-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00585-9)

- Thambiraj, S., & Ravi Shankaran, D. (2016). Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Applied Surface Science*, 390, 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.106>
- Thines, R. K., Mubarak, N. M., Nizamuddin, S., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., & Ganesan, P. (2017). Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72, 116-133. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.018>
- Tiwary, C. S., Kishore, S., Vasireddi, R., Mahapatra, D. R., Ajayan, P. M., & Chattopadhyay, K. (2017). Electronic waste recycling via cryo-milling and nanoparticle beneficiation. *Materials Today*, 20(2), 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.01.015>
- Ullah, M., Ali, M., & Hamid, S. B. A. (2014). Surfactant-assisted ball milling: A novel route to novel materials with controlled nanosstructure: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 37.
- Unni, M., Uhl, A. M., Savliwala, S., Savitzky, B. H., Dhavalikar, R., Garraud, N. et al. (2017). Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen. *ACS Nano*, 11(2), 2284-2303. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00609>
- Vaseghi, Z., & Nematollahzadeh, A. (2020). Nanomaterials. En *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications* (pp. 23-82). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119576785.ch2>
- Venturini, J., Tonelli, A. M., Wermuth, T. B., Zampiva, R. Y. S., Arcaro, S., Da Cas Viegas, A. et al. (2019). Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A pathway to switching the inversion degree of spinels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 482, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.057>
- Verma, M., Kumar, V., & Katoch, A. (2018). Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 76, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.018>

- Wang, Y., Pan, C., Chu, W., Vipin, A. K., & Sun, L. (2019). Environmental Remediation Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide: Adsorption and Catalysis. *Nanomaterials*, 9(3), 439. <https://doi.org/10.3390/nano9030439>
- Xie, H., Gao, G., Tian, Z., Bing, N., & Wang, L. (2009). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by propane/air turbulent flame CVD process. *Particuology*, 7(3), 204-210. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.03.003>
- Xing, T., Sunarso, J., Yang, W., Yin, Y., Glushenkov, A. M., Hua Li, L. et al. (2013). Ball milling: A green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale*, 5(17), 7970-7976. <https://doi.org/10.1039/C3NR02328A>
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: A top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.01>
- Yang, Q., Yang, G., Peng, W., & Song, S. (2017). Adsorption of Zn(II) on graphene oxide prepared from low-purity of amorphous graphite. *Surface and Interface Analysis*, 49(5), 398-404. <https://doi.org/10.1002/sia.6171>
- Yaya, A., Agyei-Tuffour, B., Dodoo-Arhin, D., Nyankson, E., Annan, E., Konadu, D. et al. (2012). Layered nanomaterials-a review. *Global Journal of Engineering design and technology*, 2, 32-41.
- Yuan, Y., Zhang, N., & Hu, X. (2020). Effects of wet and dry ball milling on the physicochemical properties of sawdust derived-biochar. *Instrumentation Science & Technology*, 48(3), 287-300. <https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1708751>
- Zakeri, M., Razavi, M., Rahimpour, M. R., & Jamal Abbasi, B. (2014). Effect of ball to powder ratio on the ZrO₂ phase transformations during milling. *Physica B: Condensed Matter*, 444, 49-53. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.010>
- Zhai, W., & Zhou, K. (2019). Nanomaterials in Superlubricity. *Advanced Functional Materials*, 29(28), 1806395. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806395>
- Zhang, C., Li, J., Liu, E., He, C., Shi, C., Du, X. et al. (2012). Synthesis of hollow carbon nano-onions and their use for electrochemical hydrogen storage. *Carbon*, 50(10), 3513-3521. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.019>

- Zhang, D., Ye, K., Yao, Y., Liang, F., Qu, T., Ma, W. et al. (2019). Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber. *Carbon*, 142, 278-284. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.062>
- Zhang, F. L., Zhu, M., & Wang, C. Y. (2008). Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(4), 329-333. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.08.005>
- Zhang, W., Liu, Z., Xia, J., Li, F., He, W., Li, G. et al. (2017). Preparing graphene from anode graphite of spent lithium-ion batteries. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(5), 6. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0993-8>
- Zhao, L., Liu, X., Wan, C., Ye, X., & Wu, F. (2018). Soluble Graphene Nanosheets from Recycled Graphite of Spent Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(2), 875-880. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3156-6>
- Zhou, Z., Wang, Y., Xu, D., & Zhang, Y. (2010). Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ screen printed layers for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2042-2045. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.06.010>