

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

VITOR MORAIS FERREIRA

SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE MESOROZ: PRODUTO UTILIZADO COMO CARGA
NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

VITOR MORAIS FERREIRA

SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE MESOROZ: PRODUTO UTILIZADO COMO CARGA
NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza
Orientadora

PORTO ALEGRE

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

VITOR MORAIS FERREIRA

SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE MESOROZ: PRODUTO UTILIZADO COMO CARGA
NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

PORTO ALEGRE

2019

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza

Prof. Dr. Douglas Gamba

Prof^a. Dr^a Angélica Venturini Moro

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais e à minha avó por terem me apoiado desde sempre e em toda a minha graduação, me auxiliando no que precisei e sendo tão compreensivos nos momentos em que eu estive mais ausente e atarefado.

Agradeço aos meus amigos e familiares por sempre me incentivarem, mesmo nos momentos em que não pude estar presente. Também, àqueles colegas de graduação que se tornaram amigos e estiveram comigo nas mais diversas situações. Me orgulho muito de vocês.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza, por todos os ensinamentos e conselhos passados, por sempre se dispor a auxiliar nas dificuldades e por ser sempre compreensiva.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Instituto de Química pela oportunidade de ter estudado e vivido tudo o que vivi nestes anos de graduação.

Agradeço, também, a todos os colegas graduandos, pós-graduandos e professores do Laboratório de Reatividade e Catálise. Com eles, muito aprendi e tenho muita admiração por todos.

Agradeço a toda a equipe da Marina Tecnologia Ltda, que sempre me recebeu muito bem e foi muito parceira durante o desenvolvimento do projeto.

Agradeço às professoras de fora da UFRGS que também me auxiliaram no desenvolvimento do projeto, como a Prof^a. Dr^a Carmen Iara Walter Calcagno, do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, de Sapucaia do Sul e a Prof^a. Dr^a Vanusca Dalosto Jahno, da Universidade Feevale, de Novo Hamburgo.

Por último, mas não menos importante, agradeço a mim, por nunca ter desistido de um objetivo que sempre foi tão sonhado, mesmo com todas as barreiras que enfrentamos ao longo dos semestres da graduação, persistindo e chegando até aqui.

RESUMO

O presente estudo descreve a síntese sustentável do composto mesoporoso MCM-41, chamado de Mesoroz por ter utilizado a sílica contida da cinza da casca de arroz (CCA) como matéria prima. O Mesoroz foi incorporado como carga branca ao polipropileno (PP) a fim de concedê-lo propriedades de barreira contra a permeação de gases, visto que esse é um polímero amplamente utilizado na indústria de embalagens plásticas, em particular de produtos alimentícios. A sílica contida na CCA foi solubilizada em meio básico (NaOH), obtendo-se uma solução de silicato de sódio utilizada para a síntese hidrotérmica do Mesoroz na presença de um agente direcionador de estrutura, o CTAB. Análises do sólido sintetizado por difração de raios X e adsorção de Nitrogênio confirmaram a produção do Mesoroz. Estudos preliminares foram efetuados para a incorporação do Mesoroz no PP, um via extrusão e outro via misturador Haake, com o intuito de dispersar a carga no polímero e gerar filmes plásticos. Por fim, foi realizada uma análise dos custos de produção da Mesoroz, levando em conta reagentes e equipamentos necessários para sua síntese.

Palavras-chave: MCM-41; Cinza da casca de arroz; Polipropileno; Barreira contra gases; embalagens.

ABSTRACT

The present study describes the sustainable synthesis of the mesoporous compound MCM-41, called Mesoroz for having used rice husk ash (RHA) silica as raw material. Mesoroz has been incorporated as a white filler into polypropylene (PP) in order to give it gas permeation barrier properties as it is a polymer widely used in the plastic packaging industry, in particular food products. The silica contained in RHA was solubilized in alkaline medium (NaOH) to give a sodium silicate solution used for hydrothermal synthesis of Mesoroz in the presence of a structure directing agent, CTAB. Analyzes of the synthesized solid by X-ray diffraction and nitrogen adsorption confirmed Mesoroz production. Preliminary studies were performed for the incorporation of Mesoroz in PP, one via extrusion and another via Haake mixer, in order to disperse the charge in the polymer and generate plastic films. Finally, an analysis of Mesoroz's production costs was performed, taking into account reagents and equipment needed for its synthesis.

Keywords: MCM-41; Rice husk ash; Polypropylene; Gas barrier; packaging.

LISTA DE ABREVIATURAS

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CA - casca de arroz

CCA - cinza da casca de arroz

CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio

CTL - Centro de Tecnologias Limpas

DIMP - Laboratório de Desenvolvimento Integrado de Materiais e Produtos

DRX - difração de raios X

EDS - espectroscopia de energia dispersiva

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PP - polipropileno

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Organograma de aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz.	14
Figura 2. Representação da formação da MCM-41.	15
Figura 3. Representação molecular do CTAB.	16
Figura 4. Representação de um polímero sem barreira (a) e com barreira (b) contra gases.	17
Figura 5. Representação de regiões amorfas e cristalinas em um polímero.	18
Figura 6. Estrutura do polipropileno.	18
Figura 7. MCM-41 sintetizada a partir da CCA.	22
Figura 8. Difratoograma da CCA.	22
Figura 9. Difratoograma da MCM-41 sintetizada a partir da CCA.	23
Figura 10. Isoterma de adsorção e dessorção da MCM-41 sintetizada a partir da CCA.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de compostos porosos.	15
Tabela 2. Lista de reagentes utilizados e suas informações.	19
Tabela 3. Formulações pensadas para misturas no Haake.	21
Tabela 4. Valores de mercado dos reagentes utilizados.	25
Tabela 5. Quantidades e valores dos reagentes de uma síntese.	25
Tabela 6. Valores de vidrarias e equipamentos utilizados na síntese.	26

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVOS GERAIS	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. ESTADO DA ARTE	13
3.1 PRODUÇÃO ARROZEIRA	13
3.2 RESÍDUOS AGRÍCOLAS.....	13
3.3 MCM-41	14
3.4 MESOROZ.....	16
3.5 EMBALAGENS PLÁSTICAS	16
3.6 POLIPROPILENO	18
4. METODOLOGIA	19
4.1. SÍNTESES	19
4.1.1. Solubilização da sílica da CCA.....	19
4.1.2. Síntese da MCM-41	19
4.2 INCORPORAÇÃO DA MCM-41 AO POLIPROPILENO	20
4.2.1. Extrusão	20
4.2.2. Mistura em Haake	20
4.3 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE.....	21
4.3.1. Difração de raios X	21
4.3.2. Adsorção de Nitrogênio	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
6. ANÁLISE DE CUSTOS	25
7. CONCLUSÕES	27
8. REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

A indústria de embalagens plásticas tem como desafio, na atualidade, a criação de produtos capazes de conservar por mais tempo alimentos estocados, bem como evitar a saída do gás de bebidas gaseificadas comercializadas em garrafas plásticas e a passagem de odores indesejáveis, como de rações e outros produtos para o trato animal ou produtos de limpeza. Dessa forma, torna-se interessante a utilização de agentes presentes nas embalagens plásticas que sejam capazes de diminuir ou até mesmo impedir a passagem desses gases.

Há alguns anos vem se pesquisando sobre materiais que podem aumentar as propriedades de barreira de gás dos polímeros utilizados em embalagens plásticas. Nesse cenário propõe-se, como nova alternativa de agente de barreira contra gases, o composto mesoporoso MCM-41, que recebeu muita atenção visto que possui diversas aplicações em adsorção e na área da catálise, sendo sintetizado de maneira simples. Para a síntese de tal composto, diversas fontes de sílica podem ser utilizadas, desde fontes comerciais como sílica pirolizada e silicato de sódio, até fontes naturais, quando se tem o interesse de reduzir custos ou reutilizar materiais, como *metacaulim* e cinzas de carvão. Outra fonte natural de sílica para tal síntese é a cinza da casca de arroz (CCA), abundante no Rio Grande do Sul, que se destaca como o maior estado produtor do grão no Brasil. Assim, quando a fonte de sílica é a CCA, a empresa Marina Tecnologia Ltda., parceira deste projeto, concedeu o nome de Mesoroz para a MCM-41 sintetizada.

Devido à sua morfologia, espera-se que a MCM-41, que possui poros em forma de tubos paralelos organizados de maneira hexagonal, permita se apresentar como uma barreira física à difusão dos gases dentro do material polimérico. O fato de adicionar uma carga sintetizada a partir um resíduo agrícola expressivo, a CCA, confere à embalagem plástica um cunho sustentável, que agrega um alto valor comercial além das propriedades de barreira.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar a MCM-41 de maneira sustentável, partindo de uma fonte de sílica que é um resíduo agrícola e incorporá-la a um plástico, concedendo propriedades de barreira contra gases ao mesmo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos descritos a seguir serão atingidos através de estudos experimentais (I-IV) e de fundamentação teórica (V e VI).

- I. Solubilizar a sílica da CCA na forma de solução de silicato de sódio;
- II. Sintetizar a MCM-41 partindo da solução obtida;
- III. Caracterizar o material sintetizado por DRX e Adsorção de Nitrogênio;
- IV. Incorporar a MCM-41 sintetizada a filmes plásticos;
- V. Caracterizar os filmes plásticos obtidos;
- VI. Analisar os custos do processo.

3. ESTADO DA ARTE

3.1 PRODUÇÃO ARROZEIRA

No Brasil, o estado que se destaca como o maior produtor de arroz é o Rio Grande do Sul, detendo cerca de 70 % de todo o cultivo nacional, segundo dados do governo estadual (CERA, 2018). A produção total de arroz na safra 2017/18 no estado foi de 8,5 milhões de toneladas, o que representa uma queda, quando comparada a safras anteriores. Já a safra 2017/18, a nível de Brasil, foi de 12 milhões de toneladas. Essa diminuição da produção está ligada a fatores climáticos, como o aumento da precipitação ao longo da colheita, segundo informações do Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA) (CERA, 2018). Mesmo com variações de produção de um ano para outro, a produção do grão desencadeia a geração de resíduos agrícolas em grande quantidade, que podem ser reaproveitados.

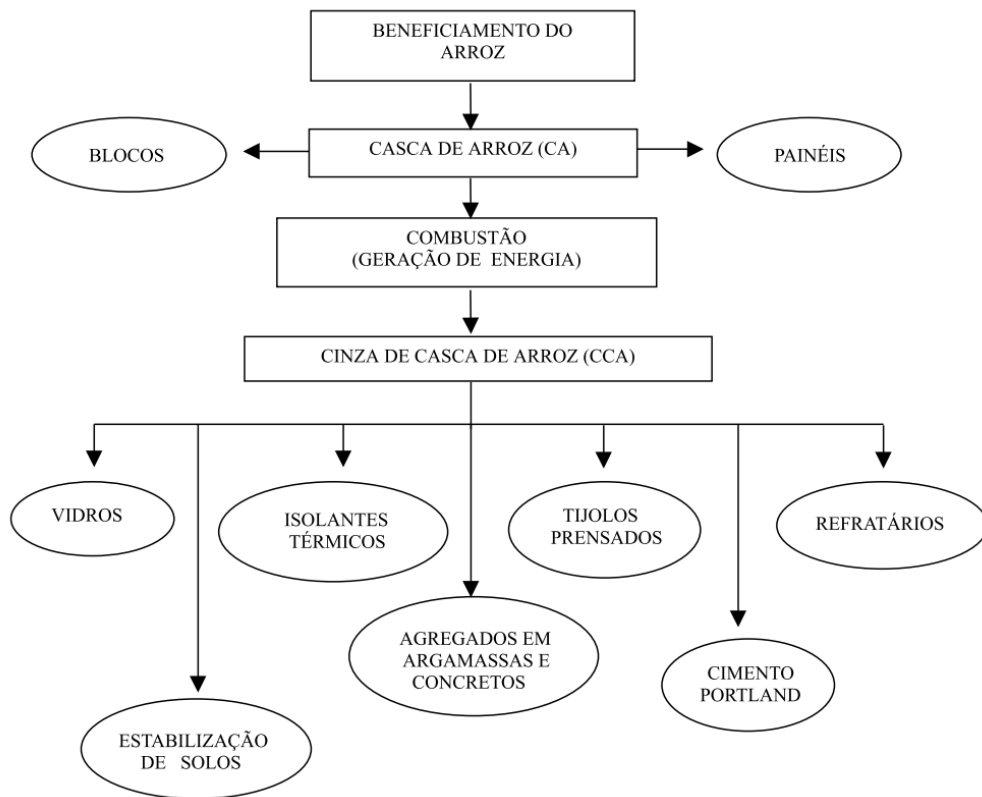
Entre os subprodutos obtidos durante o beneficiamento do arroz, a casca representa um volume de cerca de 20 % do total produzido, somando 2,3 milhões de toneladas na safra 2017/18 no Brasil. A casca de arroz (CA), apresenta alta dureza e fibrosidade (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001), o que, quando adicionada a diversos materiais, leva a produtos com apreciável resistência ao desgaste. Como aplicação, pode ser citada a produção de blocos para a construção civil e painéis compensados. Entretanto, sua maior utilização está na queima completa em caldeiras de usinas termoelétricas. Essa utilização se dá devido ao alto poder calorífico apresentado pela CA, de cerca de 16720 kJ kg^{-1} , o que propicia um bom reaproveitamento energético relacionado à utilização desse subproduto.

3.2 RESÍDUOS AGRÍCOLAS

A queima supracitada gera um novo resíduo, a cinza da casca de arroz (CCA), que corresponde a cerca de 4 % do total da massa de arroz produzido, somando cerca de 470 mil toneladas na safra 2017/18 no Brasil. A CCA, que é rica em sílica, apresenta um teor que pode chegar a 90% em massa. Na atualidade, muito desse resíduo tem sido aproveitado na produção de sílica, visto que esse é um produto com alto valor agregado e que apresenta uma ampla utilização. Exemplo disso é que, recentemente, a empresa gaúcha Oryzasil, localizada na cidade de Itaqui, iniciou a produção de sílicas precipitadas e funcionalizadas partindo da CCA em um processo diferenciado e inovador (ORYZASIL, 2019). Além disso, a CCA pode ser utilizada na estabilização de solos (SOUZA; BELCHIOR, 2016), bem como na fabricação de materiais refratários e demais artefatos conforme apresentados na Figura 1. Entretanto, uma certa parte continua sendo descartada, o que a torna uma fonte de poluição ambiental.

O teor de cinzas da CA é de aproximadamente 11%, sendo que a composição da CCA é variável devido a condições do plantio, como a safra, o clima, bem como o solo e a localização geográfica. Tendo isso em vista, a composição da CCA varia, tendo entre 80 e 90 % de sílica e em torno de 5 % de potássio, 4 % de fósforo e entre 1 e 2 % de cálcio. Ainda, em menores quantidades, tem-se ferro, magnésio e sódio (LOPES et al., 2017).

Figura 1. Organograma de aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz.



FONTE: DELLA et al, 2001.

Pelo fato de apresentar baixo custo, além de ser rica em sílica, a CCA também se torna muito interessante na síntese de materiais à base de sílica que possuem alto valor agregado, como compostos microporosos e mesoporosos. Exemplo destes compostos microporosos são as zeólitas sintetizadas a partir da CCA que estão descritas na literatura (PRASETYOKO et al., 2006). As zeólitas são amplamente utilizadas como suportes de espécies catalíticas e também como peneiras moleculares (MARTINS, 2006). Já como exemplo de composto mesoporoso, cita-se a MCM-41, material que também pode ser sintetizado a partir da CCA (BRAGA et al., 2013) e que objetiva o presente trabalho.

3.3 MCM-41

A MCM-41 foi reportada pela primeira vez em 1992, ano em que o grupo Mobil OilCo. depositou a patente (CHU et al., 1993), tendo-a como um membro da família M41S, nome dado ao grupo de materiais mesoporosos sintetizado (KRESGE et al., 2004). A MCM-41 recebeu muita atenção, visto que possui diversas aplicações em adsorção e na área da catálise (ANTUNES JÚNIOR et al., 2014), e pode ser sintetizada de maneira simples. Além disso, a sua descoberta expandiu estudos na área de novos materiais e acessibilidade molecular, tendo em vista que os já conhecidos materiais microporosos possuem tamanho de

poro limitado. Os materiais porosos se dividem entre três tipos, segundo a IUPAC (THOMMES et al., 2015), como descritos na Tabela 1.

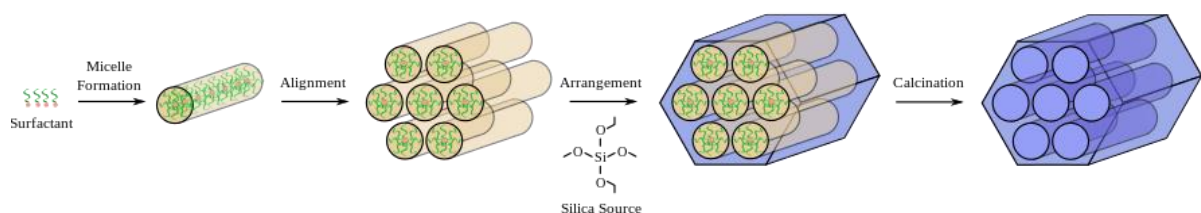
Tabela 1. Classificação de compostos porosos.

Classificação	Tamanho de poro (nm)
Microporoso	Menor que 2
Mesoporoso	Entre 2 e 50
Macroporoso	Maior que 50

Ao passar dos anos, uma série de mecanismos foi sendo proposta para a síntese da MCM-41 (SCHWANKE, 2012). Atualmente, o que se conhece e é mais aceito, é fruto de um rigoroso estudo realizado por Huo (HUO et al., 1994), e propõe diferentes rotas, de acordo com o tipo de surfactante ou direcionador de estrutura utilizado. Dessa maneira, variando o surfactante utilizado, obtém-se diferentes tamanhos de poro na MCM-41. No caso específico, foi utilizado como surfactante o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), visto que apresenta baixo custo, quando comparado a outros direcionadores de estrutura tipicamente utilizados.

A MCM-41 apresenta estrutura hexagonal organizada, com poros que variam entre 2 e 20 nm, tendo área específica de até $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sua estrutura, com tubos dispostos de maneira hexagonal, é formada pela ação de um surfactante que funciona como agente direcionador de estrutura na mistura reacional (Figura 2), o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Figura 3), que forma micelas em solução. Dessa forma, paredes de sílica se formam por precipitação em torno das micelas, gerando os tubos que dão origem aos mesoporos após calcinação, etapa responsável pela eliminação deste agente direcionador de estrutura que, com o expressivo aquecimento, se degrada e libera os mesoporos da MCM-41.

Figura 2. Representação da formação da MCM-41.

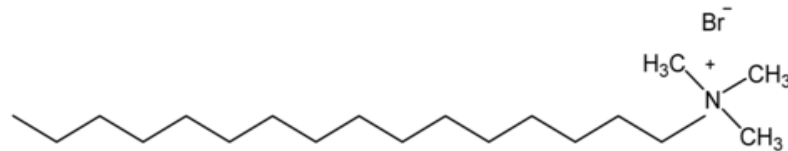


FONTE: REICHINGER, 2007.

Os reagentes envolvidos na síntese da MCM-41 possuem funções definidas (SCHWANKE; PERGHER, 2012). A fonte de sílica é responsável pela construção das paredes do material mesoporoso, sendo uma solução de silicato de sódio extraída da CCA, a fonte de sílica no presente trabalho. Agentes mineralizantes são necessários para mineralizar a fonte de sílica em espécies solúveis. Esses agentes podem ser ácidos ou básicos, sendo utilizados hidróxido de sódio e ácido clorídrico na síntese da MCM-41. O agente direcionador de estrutura, ou ainda surfactante, apresenta função crucial na síntese, visto que ele é responsável pela formação das micelas que resultam nos mesoporos. Por ser anfífilico,

ou seja, ter capacidade de interagir duplamente, apresentando uma cabeça polar e uma cauda apolar, interage com o solvente utilizado, formando tais micelas e orientando a formação dos mesoporos por precipitação. Esses mesoporos com um formato tubular são organizados em uma estrutura hexagonal citada anteriormente.

Figura 3. Representação molecular do CTAB.



FONTE: NANOHYBRIDS.

Dentre as possíveis aplicações da MCM-41, não há casos reportados que a utilizem como carga branca em plásticos na intenção de gerar uma barreira contra gases, o que mostra a inovação tecnológica existente em tal projeto.

3.4 MESOROZ

A empresa Marina Tecnologia Ltda., parceira no desenvolvimento deste projeto, e que tem interesse na síntese de MCM-41 empregando a sílica oriunda da CCA, deu o nome comercial Mesoroz a esse material mesoporoso à base de sílica de cunho sustentável. Dessa forma, a Mesoroz sintetizada no projeto é justamente a MCM-41 obtida utilizando como fonte de sílica para sua formação, a cinza da casca de arroz.

3.5 EMBALAGENS PLÁSTICAS

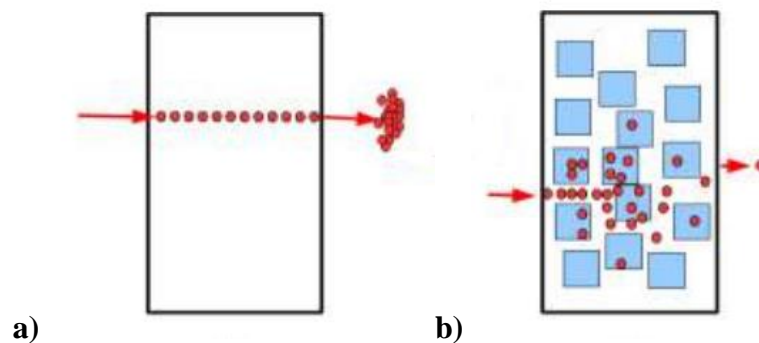
É notável a ampla utilização de embalagens plásticas na atualidade. Elas estão presentes em nossa rotina desde o acondicionamento dos alimentos, rações para animais, produtos de limpeza e cosméticos que, em sua maioria, são embalados em filmes ou recipientes plásticos. O que é pouco divulgado é o fato de tais embalagens plásticas serem permeáveis a gases, possibilitando a passagem de ar e influenciando na conservação do produto armazenado (MATTOS et al., 2003). Em muitos dos casos alimentícios, é de extrema importância que a embalagem reduza ou não permita a passagem do ar (em particular o gás oxigênio) através dela, aumentando a durabilidade do produto que tem a tendência de se oxidar naturalmente ao contato com oxigênio. Outra aplicação que pode ser destacada leva em conta o fluxo contrário. Enquanto no caso das embalagens alimentícias a intenção é não permitir a entrada do gás, existem situações em que há a necessidade de não permitir a saída de odores, por exemplo, como em embalagens de rações e demais produtos do trato animal e até de certos produtos de limpeza. Dessa forma, surge a necessidade de incorporar cargas ao plástico capazes de funcionar como uma barreira contra gases (Figura 4), dificultando a

passagem dos mesmos e otimizando a função da embalagem, sendo esse um grande desafio para a indústria de embalagens plásticas (RAY et al., 2006).

Diversos compostos já foram testados na incorporação aos plásticos. Dentre esses, pode-se citar nanocompósitos de argila (SMOLANDER; CHAUDHRY, 2010) e compostos de silício, como SiO_x e SiN_x (SCOPECE et al., 2009), retratados na literatura e que propõem a incorporação de materiais com a finalidade de agir como barreira contra gases, bem como patentes que reivindicam a incorporação de outros compostos como nanocompósitos porosos (CHO et al., 2016) e óxidos, oxinitretos e oxicarbeto inorgânicos (SAKAKURA; KOMADA; SATO, 2008), sem maiores especificações por motivos de confidencialidade.

Assim, a inovação do presente trabalho está em utilizar o material mesoporoso MCM-41 sintetizado a partir da cinza da casca de arroz, de maneira sustentável. Dessa forma, o plástico contendo MCM-41 utiliza um resíduo agrícola para a síntese da carga e tende a permitir um aumento no tempo de conservação dos produtos embalados.

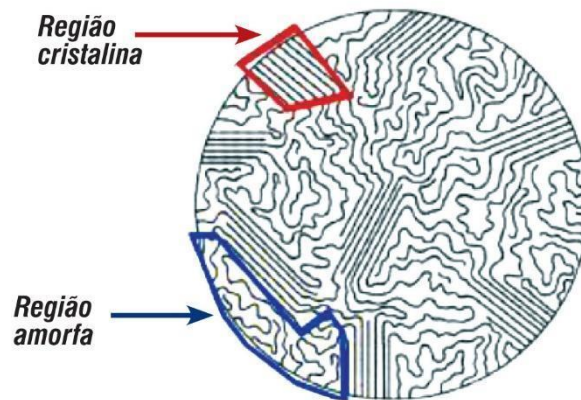
Figura 4. Representação de um polímero sem barreira (a) e com barreira (b) contra gases.



FONTE: SOUZA, 2017.

A permeação de gases citada anteriormente nada mais é do que a difusão das moléculas gasosas através dos espaços intermoleculares presentes no material polimérico (SOUZA, 2015). Como tais polímeros apresentam regiões cristalinas e regiões amorfas (Figura 5), essa permeação ocorre mais comumente nas regiões de maior desordem estrutural, ou seja, amorfas, visto que as regiões cristalinas apresentam um maior grau de organização das cadeias, sendo quase impermeáveis a gases.

Figura 5. Representação de regiões amorfas e cristalinas em um polímero.

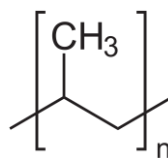


FONTE: AFINKO POLÍMEROS, 2018.

3.6 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um material termoplástico produzido via polimerização de monômeros de propeno (Figura 6). Apresenta estrutura semicristalina e apreciáveis propriedades físicas, mecânicas e térmicas (KISSEL; HAN; MEYER, 2009). Por apresentar tal estrutura, possui regiões cristalinas e regiões amorfas, sendo que a quantidade de cada fase varia de acordo com a síntese do polímero no que diz respeito à sua taticidade e, também, com as condições sob as quais ele será moldado no produto final, por extrusão, injeção e afins. Dessa forma, permite a permeação de gases entre suas cadeias poliméricas, o que se torna um ponto negativo de sua utilização no mercado de embalagens plásticas, no qual é tão importante.

Figura 6. Estrutura do polipropileno.



FONTE: NEUROTICKER, 2008.

Essa importância se dá devido ao fato de o PP ser inerte tanto química quanto biologicamente, o que o torna autorizado pelo Ministério da Saúde para ter contato com os mais diversos produtos (MUNDO DO PLÁSTICO, 2019), como fármacos e alimentos, perecíveis ou não. Outros pontos positivos da sua utilização na fabricação de embalagens plásticas são: a sua baixa densidade, que torna as embalagens mais leves e com menor custo de transporte; sua superioridade em transparência e acabamento final e o fato de o PP ser 100% reciclável.

4. METODOLOGIA

A seguir, serão apresentadas as metodologias referentes aos procedimentos experimentais realizados pelo autor (4.1 e 4.2) e às análises realizadas por terceiros (4.3).

4.1. SÍNTESES

Na Tabela 2, encontram-se todos os reagentes utilizados nas sínteses realizadas no presente trabalho, além de suas fórmulas química e marcas.

Tabela 2. Lista de reagentes utilizados e suas informações.

Reagente	Fórmula	Marca
CCA	-	*
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Ácido clorídrico	HCl	Vetec
Brometo de cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Sigma Aldrich
Anidrido maleico	C ₄ H ₂ O ₃	Vetec
Polipropileno	(C ₃ H ₆) _n	Braskem

* Não informada.

4.1.1. Solubilização da sílica da CCA

Para a solubilização da sílica contida na CCA, utilizou-se um aparato montado em capela de exaustão. Preparou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹, da qual a quantidade de 300 mL foi passada para um balão de fundo redondo, juntamente de 30 g de CCA e deixado em refluxo, utilizando-se uma manta de aquecimento e um condensador de bolas, durante seis horas a uma temperatura de 100 °C, com agitação magnética. Cessado esse tempo, filtrou-se a vácuo, utilizando um funil de Büchner e um kitassato, a solução obtida por lixiviação, resultando em uma solução levemente amarelada, característica da solução aquosa de silicato de sódio (FERREIRA, 2013).

4.1.2. Síntese da MCM-41

Da solução de silicato de sódio obtida, uma alíquota de 50 mL foi passada para um béquer e teve seu pH conferido. Para isso, utilizou-se uma fita de papel indicador de pH. O pH da solução obtida foi 13. Utilizou-se ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ para a redução do pH de 13 para 11, acompanhando tal redução com fitas de papel indicador de pH. Nesse momento, adicionou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio e uma solução aquosa de CTAB, previamente preparadas, iniciando a agitação magnética. Novamente, o pH da mistura reacional foi reduzido com a utilização da solução de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹, sob agitação magnética. Chegou-se ao pH 8, formando um gel e, a partir deste momento, deixou-se por

uma hora sob agitação magnética. Cessado esse tempo, filtrou-se a vácuo, utilizando um funil de Büchner e um kitassato, o gel formado, com sucessivas lavagens do sólido retido no filtro. Esse sólido foi seco em estufa a 100 °C, por 24 horas, obtendo um material branco que foi macerado em um almofariz, com o auxílio de um pistilo. Posteriormente, o material obtido foi calcinado a 550 °C por quatro horas, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, para a total eliminação do direcionador de estrutura. A MCM-41 sintetizada foi armazenada em frasco de vidro, sendo uma amostra enviada para análise de DRX e outra amostra enviada para análise de adsorção de Nitrogênio.

4.2 INCORPORAÇÃO DA MCM-41 AO POLIPROPILENO

Foram realizadas duas tentativas de incorporação da MCM-41 ao PP, em condições diferentes e descritas a seguir.

4.2.1. Extrusão

Foi realizada uma capacitação para a utilização da extrusora modelo Lab-16 da marca AX Plásticos, do Laboratório de Desenvolvimento Integrado de Materiais e Produtos (DIMP), do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, de Sapucaia do Sul, RS. Imaginava-se misturar os materiais na extrusora, obtendo-se lâminas ou filamentos extrudados para posterior prensagem e geração dos filmes plásticos para caracterização. Inicialmente, produziu-se um extrudado laminar de PP puro, para servir de branco, em um comparativo na caracterização dos filmes plásticos, sendo processador a 180°C. Em seguida, tentou-se misturar, antes de proceder à extrusão, a MCM-41 sintetizada com o PP, sem uso de compatibilizante, utilizando 5% de carga para tal. Entretanto, notou-se que, ao resfriar, o PP acabou curvando-se, não sendo satisfatória a produção das lâminas que seriam prensadas posteriormente. Na sequência, produziram-se extrudados filamentosos, com a intenção de passá-los em moinho de bolas para posterior obtenção dos filmes plásticos por prensagem. Essa tentativa não foi igualmente acompanhada de sucesso. Por fim, iniciou-se a mistura para incorporação da MCM-41 sintetizada ao PP, na extrusora. Devido ao fato de não ter sido feita uma mistura prévia, não houve dispersão da carga no polímero, sendo que o extrudado obtido ficou com grumos do material. Além disso, houve um entupimento da extrusora, que impossibilitou novas tentativas de mistura.

4.2.2. Mistura em Haake

Uma nova capacitação foi realizada, para a utilização do misturador HAAKE™ Rheomix OS LabMixers, do Centro de Tecnologias Limpas (CTL), da Universidade Feevale, de Novo Hamburgo, RS. Neste caso, após fundamentação teórica, optou-se por utilizar o anidrido maleico como compatibilizante para misturar a MCM-41 e o PP (PAIVA; MORALES, 2006). As formulações testadas estão apresentadas na Tabela 3. A primeira mistura foi efetuada, utilizando-se 39,6 g de PP e 0,4 g de anidrido maleico, sendo a dispersão visualmente efetiva, na temperatura de processo de 180°C e rotação de 60 rpm, durante 15

minutos. Entretanto, o material aderiu-se de tal forma ao misturador, que que não foi possível recuperar todo o material misturado, fazendo com que não fosse possível prosseguir esse procedimento experimental e incorporar a MCM-41 ao PP. Dessa forma as etapas seguintes que consistem em submeter a mistura a um moinho de bolas para depois ser extrudada e/ou prensado para a obtenção de filmes plásticos não foram realizadas. Consequentemente as etapas de caracterização não foram também realizadas. Estava previsto submeter os filmes a análises de permeação de gases e verificar a distribuição da carga na matriz polimérica por análises de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 3. Formulações pensadas para misturas no Haake.

AMOSTRA	MASSA DE PP (g)	MASSA DE MCM-41 (g)	MASSA DE ANIDRIDO MALEICO (g)
BRANCO	39,6	0	0,4
MISTURA 1	38,6	1	0,4

4.3 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

As técnicas utilizadas na caracterização do material sintetizado são a difração de raios X e a adsorção de Nitrogênio, enquanto que as técnicas que seriam utilizadas na caracterização dos filmes plásticos seriam a permeação de gases e a microscopia eletrônica de varredura associada a uma análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que permite mapear os elementos químicos presentes na amostra analisada.

4.3.1. Difração de raios X

A análise foi realizada em um difratômetro Rigaku ULTIMA IV com goniômetro de 285 mm e comprimento de onda na faixa de $K\alpha_1$ emitidos por uma fonte de Cobre com 1,540562 Å. A varredura foi realizada de 0,5 a 10 ° para 2 θ , com intervalos de 0,05 °. A técnica se baseia na difração de raios X pelos planos do retículo cristalino do material analisado. Cada material possui padrões de difração específicos, o que torna a técnica tão aplicada a casos de identificação de materiais.

4.3.2. Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micrometrics Tristar II, modelo 3020. Submeteu-se as amostras de aproximadamente 200 mg a um tratamento térmico prévio por 12 horas a 300 °C, sob vácuo para eliminar a umidade. Determinou-se a área superficial específica dos materiais mesoporosos utilizando a metodologia BET. Utilizou-se a metodologia de BJH para a determinação do volume total de poros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese da MCM-41 partindo da solução de silicato de sódio extraída da CCA se mostrou simples e eficiente, tendo rendimento de cerca de 5 g de MCM-41 após calcinação, a partir de cerca de 5 g de CCA. Na Figura 7, tem-se a imagem do produto obtido de uma das sínteses realizadas.

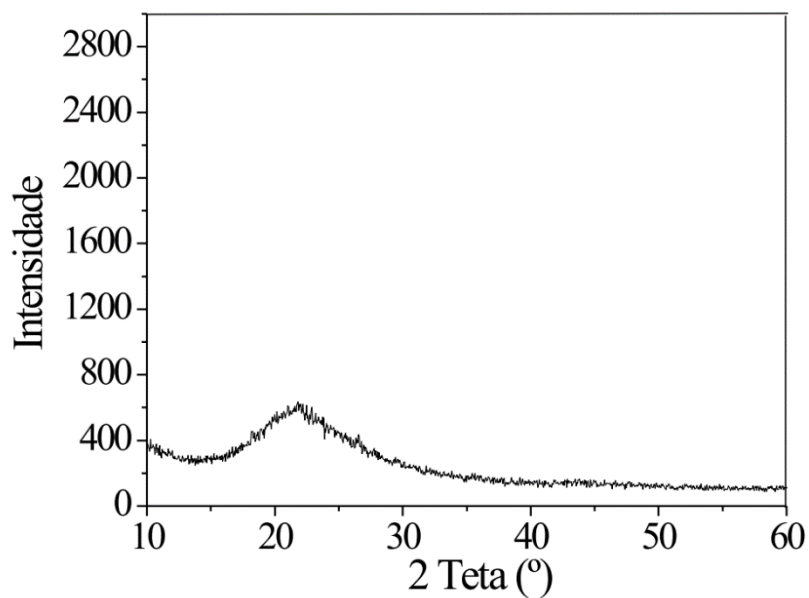
Figura 7. MCM-41 sintetizada a partir da CCA.



FONTE: Autor.

A Figura 8 apresenta um difratograma da CCA, obtido da literatura (DELLA et al, 2001), que mostra o fato de a sílica contida na CCA ser amorfa, visto que a varredura foi realizada a elevados ângulos e não nota-se padrões de difração.

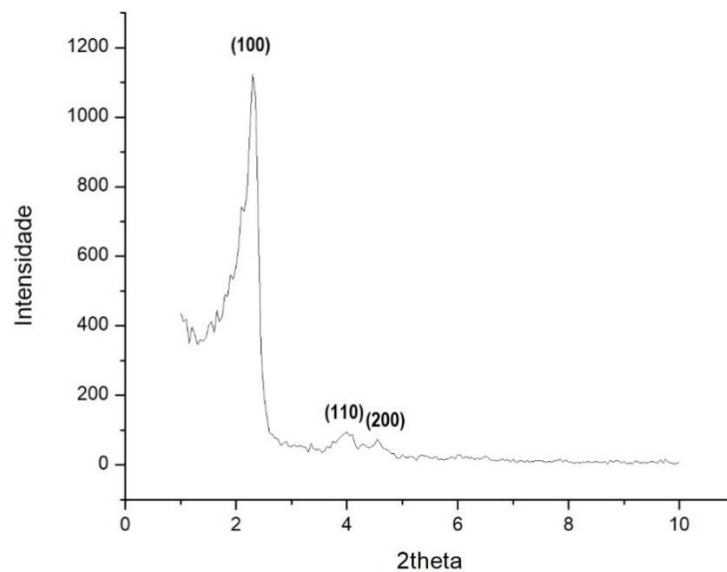
Figura 8. Difratograma da CCA.



FONTE: DELLA et al, 2001.

Pela análise de DRX do material sintetizado, apresentada na Figura 8, observa-se os picos característicos da MCM-41. O primeiro padrão de difração é mais expressivo, sendo seguido de outros dois padrões de menor intensidade. Pode-se notar a diferença entre o difratograma da sílica contida na CCA (Figura 8) e o difratograma obtido pela análise da MCM-41 sintetizada (Figura 9), que está de acordo com o da literatura (SCHWANKE; PERGHER, 2012), indicando que o material foi eficientemente obtido.

Figura 9. Difratograma da MCM-41 sintetizada a partir da CCA.

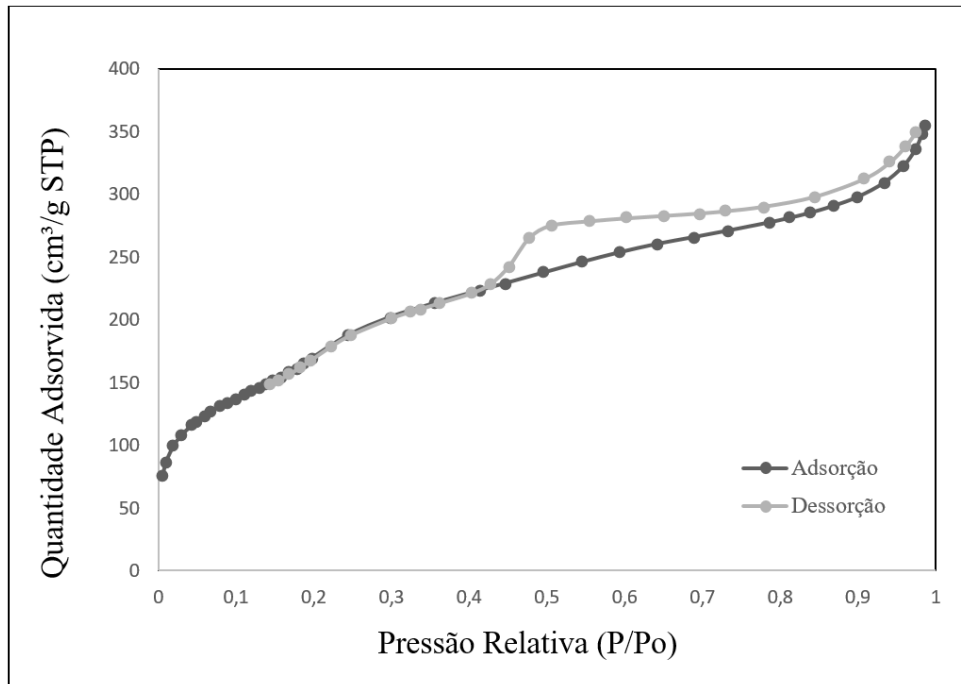


FONTE: Autor.

No caso da MCM-41, não se fala em cristalinidade, visto que as paredes formadas são de sílica amorfa (SCHWANKE; PERGHER, 2012). O fato de o material não apresentar picos em maiores ângulos indica que ele não é cristalino. O que se nota no difratograma da análise de DRX da MCM-41 (Figura 9), é a organização hexagonal ordenada dos poros, visto que um poro é rodeado por outros seis, formando a rede citada anteriormente. Dessa forma, obtêm-se informações sobre o grau de organização do material.

Através dos dados obtidos pela análise de adsorção e dessorção de Nitrogênio do material MCM-41, plotou-se a isoterma apresentada na Figura 10. Tal isoterma é classificada como de tipo IV, segundo a IUPAC (GRÜN et al., 1999), sendo característica de materiais mesoporosos com adsorção de N₂ em multicamada. Nela, pode-se notar regiões específicas. Em P/P₀ próximo a 0,3, nota-se o preenchimento da monocamada. Em P/P₀ próximo a 0,45, nota-se a condensação capilar característica de materiais mesoporosos para P/P₀ inferior à pressão de saturação do gás.

Figura 10. Isoterma de adsorção e dessorção da MCM-41 sintetizada a partir da CCA.



FONTE: Autor.

Outra informação tirada da isoterma apresentada na Figura 10 é presença de uma histerese, um fenômeno que resulta da diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo relacionada com características do formato dos poros. A literatura retrata (SCHWANKE; PERGHER, 2012) que a MCM-41 possui histerese do tipo H1, que identifica uma distribuição estreita do tamanho de poros. No entanto, a histerese apresentada pela MCM-41 sintetizada se assemelha à histerese do tipo H3, para a qual não há uma definição completa dos mesoporos. Isso pode ocorrer devido à distribuição não estreita do tamanho dos poros que, no caso, podem ter um formato de fendas, como já reportado na literatura (GOMES, 2005).

Ainda quanto à análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, tem-se dois parâmetros importantes na caracterização do composto sintetizado. A área superficial específica encontrada segundo o método BET foi de $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o tamanho dos poros segundo o método BJH foi de 5 nm, resultados bastante satisfatórios.

Quanto à incorporação da MCM-41 ao PP, dificuldades foram encontradas, fazendo com que não tivesse obtido sucesso até o momento, o que leva a crer que a metodologia necessita ser aperfeiçoada em relação à incorporação da MCM-41. Nos testes realizados, não houve uma boa dispersão na utilização da extrusora e o material aderiu-se ao misturador Haake, dificultando seu processamento. Dessa forma, não foram obtidos os filmes plásticos que deveriam ser caracterizados por MEV associado a análises por EDS e permeabilidade de gases.

6. ANÁLISE DE CUSTOS

A avaliação dos custos foi realizada em relação ao processo produtivo da MCM-41 a partir da CCA. No primeiro momento, baseou-se nos valores comerciais dos reagentes envolvidos na síntese. Em seguida, fez-se uma cotação das vidrarias e dos equipamentos também utilizados.

Considerou-se que cada etapa de solubilização da sílica contida na CCA resulte em 300 mL de solução de silicato de sódio. Levando em conta que cada síntese de MCM-41 necessita de 50 mL da solução de silicato de sódio extraída da CCA e gera cerca de 5 g de MCM-41 após calcinação, cada extração deve render cerca de 30 g do material sintetizado. Na Tabela 4 a seguir, apresenta-se os valores de mercado relacionados aos reagentes utilizados na síntese.

Tabela 4. Valores de mercado dos reagentes utilizados.

REAGENTE	UNIDADE VENDIDA	VALOR (R\$)
CCA	1 kg	0,42
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	1 kg	40,00
ÁCIDO CLORÍDRICO	1 L	30,00
CTAB	0,5 kg	470,00

Levando em consideração a quantidade de cada reagente utilizada para a realização de uma única síntese, com rendimento de cerca de 5 g de MCM-41 após calcinação, têm-se a Tabela 5 a seguir.

Tabela 5. Quantidades e valores dos reagentes de uma síntese.

REAGENTE	QUANTIDADE UTILIZADA	VALOR (R\$)
CCA	5 g	0,002
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	~ 7 g	0,28
ÁCIDO CLORÍDRICO	5 mL	0,15
CTAB	~ 4 g	3,76

Dessa forma, pode-se considerar que o gasto com reagentes para cada síntese realizada foi de R\$ 4,20, com rendimento de 5 g de MCM-41. Escalonando para 20 g de MCM-41 produzidas, quantidade igual à de um frasco comercializado, o valor gasto seria R\$ 16,80. Comparando com o valor encontrado no mercado para a MCM-41 comercial em embalagem de 20 g, R\$ 756,00, tem-se uma redução expressiva de custos quando sintetizado o material a partir da CCA, levando em conta que a indústria já possui vidrarias e equipamentos básicos para tal, isso sem levar em conta gastos com energia elétrica e mão-de-obra.

A fim de complementar o levantamento de custos para a síntese da MCM-41 partindo da CCA em escala laboratorial, apresenta-se a Tabela 6 a seguir, os custos referentes às vidrarias e aos equipamentos utilizados.

Tabela 6. Valores de vidrarias e equipamentos utilizados na síntese.

PRODUTO	QUANTIDADE	VALOR (R\$)
BÉQUER 250 ml	2	10,00
BÉQUER 600 ml	1	18,00
BASTÃO DE VIDRO	1	5,00
PROVETA 50 ml	1	10,00
BALÃO 500 ml	1	40,00
PLACA DE PETRY	1	25,00
PAPEL INDICADOR DE pH	1	30,00
CÁPSULA DE PORCELANA	1	10,00
ALMOFARIZ COM PISTILO	1	25,00
CONDENSADOR DE BOLAS	1	50,00
KITASSATO	1	45,00
FUNIL DE BÜCHNER	1	55,00
PAPEL FILTRO	1	0,50
AGARRADOR	1	35,00
CHAPA DE AQUECIMENTO COM AGITADOR MAGNÉTICO	1	600,00
ESTUFA	1	1100,00
MUFLA	1	2000,00
BOMBA DE VÁCUO	1	1500,00

Levando em conta os valores comerciais dos equipamentos e reagentes utilizados na síntese em escala laboratorial da Mesoroz e as possíveis variações destes, chega-se a soma de cerca de R\$ 6000,00 como investimento em uma nova estrutura. Com este mesmo valor, seria possível realizar cerca de 1400 sínteses da MCM-41 partindo da sílica contida na CCA.

Como citado anteriormente, espera-se que ao produzir a MCM-41 a partir da sílica contida na CCA em escala industrial, seus custos sejam ainda mais reduzidos. Dessa forma, o valor de mercado da Mesoroz seria US\$ 50,00 por quilograma, o que em conversão direta e levando em conta o valor do dólar em reais atualmente, seria em torno de R\$ 210,00 por quilograma. Já quanto à economia na incorporação da Mesoroz ao PP, ao invés da MCM-41 comercial, estima-se mais de 95 % de economia, visto que para a síntese de 20 g de Mesoroz, gastou-se somente 2,22 % do valor que seria gasto na compra de 20 g de MCM-41 comercial. Assim, mostra-se, também, a importância econômica deste projeto.

7. CONCLUSÕES

Os estudos apresentados no presente trabalho corroboram com a literatura apresentada quanto à síntese do material mesoporoso MCM-41 a partir da sílica obtida da cinza da casca de arroz. Com as caracterizações por análises de DRX e por Adsorção de Nitrogênio, comprovou-se a eficiência da síntese realizada. Além disso, a sustentabilidade apresentada no projeto foi verificada pela utilização de um resíduo agrícola na produção de um material com alto valor agregado.

Quanto à incorporação da MCM-41 ao polipropileno, dificuldades foram encontradas e destaca-se a necessidade de novas metodologias para efetuar as misturas que darão origem aos filmes plásticos. Espera-se que, devido à sua morfologia, a incorporação da MCM-41 funcione como uma barreira contra gases no PP, agregando valor ao material e permitindo novas aplicações.

A análise de custos efetuada permite concluir que a síntese da MCM-41 partindo da sílica contida da CCA é um processo de baixo custo e que pode substituir a utilização da MCM-41 comercial, que apresenta um valor expressivamente maior em relação ao produto obtido de maneira sustentável, de mais de 95 %. Escalonando de tal síntese para uma indústria, que já possua boa parte, senão todos os materiais de laboratório necessários para sintetizar a MCM-41, pode-se reduzir ainda mais o custo de cada síntese em maior escala. De qualquer forma, o material a ser empregado para a síntese em escala industrial não é sofisticado, o que é uma vantagem importante para a implementação do processo.

8. REFERÊNCIAS

- AFINKO POLÍMEROS. Website institucional. Disponível em: https://afinkopolimeros.com.br/temperatura-de-transicao-vitrea-tg/transformacao_resinas_grafico-03/>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- ANTUNES JÚNIOR, A. Z. et al. Avaliação de catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 na hidrólise de celulose microcristalina. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia, 2014. Disponível em: <https://www.editorarealize.com.br/revistas/enect/trabalhos/Comunicacao_332_2.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2019.
- BRAGA, R. M. et al. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. **HOLOS**, v. 5, p. 40-49, 2013. ISSN 1807-1600. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1364/725>>. Acesso em: 17 nov. 2019.
- CERA, J. C. Boletim de resultados da lavoura de arroz safra 2017/18. 2018. Disponível em: <<https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-201-18-final.pdf>>. Acesso em: 04 nov. 2019.
- CHO, S. G. et al. Layered film for gas barrier having organic film layer containing nanoporous materials and preparation method and use thereof. KR101953732 (B1), 2019. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=KR&NR=101953732B1&KC=B1&FT=D>>. Acesso em: 17 nov. 2019.
- CHU, C. T. et al. Synthesis of mesoporous aluminosilicate. United States Patent. Patent N. 5,215,737. 1993.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/publicacoes/quimicanova/qnol/2001/vol24n6/12.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2019.
- FERREIRA, M. J. Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz para uso como defloculante. Repositório UFSC, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/107112/320481.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 16 nov. 2019.
- GOMES, E. L. Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica. Tese de doutorado, 2005. Disponível em: <<https://www.doccity.com/pt/tese-eliezer-ladeia-dequfscar/4804142/>>. Acesso em: 19 nov. 2019.
- GRÜN, M. et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 27, p. 207–216, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181198002558>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

HUO, Q. et al. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. **Chemistry of Materials**. n. 8, p. 1176-1191, 1994. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm00044a016>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

KISSEL, W. J.; HAN, J. H.; MEYER, J. A. Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes and applications. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. 2nd edition. Taylor & Francis e-library, 2009. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=C0nzeNPUoIC&oi=fnd&pg=PP1&dq=polypropylene&ots=LYx-y0k3ak&sig=4uSaT53LFjV0MS0rlmGae9uVbQk#v=onepage&q=polypropylene&f=false>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

KRESGE, C. T. et al. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 148, p. 53-72, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299104801939>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

LOPES, E. R. et al. Caracterização elementar da casca de arroz e suas cinzas por MIP OES após decomposição ácida com sistema de refluxo. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1009-1017, 2017. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/AR20170072.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n2/28456.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2019.

MATTOS, L. M. et al. Permeabilidade da embalagem e temperatura de armazenamento determinam a dinâmica de gases em alface crespa minimamente processada. Associação brasileira de horticultura, 2003. Disponível em: <<http://www.abhorticultura.com.br/biblioteca/arquivos/Download/Biblioteca/olpc4093c.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2019.

MUNDO DO PLÁSTICO. Polipropileno: motivos para aplicar na produção de embalagem. 2019. Disponível em: <<https://mundodoplastico.plasticobrasil.com.br/gest-o/polipropileno-motivos-para-aplicar-na-produ-o-de-embalagem>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

NANOHYBRIDS. Website institucional. Disponível em: <https://nanohybrids.net/pages/what-is-ctab-and-why-it-is-used-in-gold-nanorod-synthesis?_pos=2&_sid=48f184766&_ss=r>. Acesso em: 15 nov. 2019.

ORYZASIL. Website institucional. Disponível em: <<https://www.oryzasil.com.br/pt-br/institucional>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v16n2/a14v16n2.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; HAMDAN, H.; SULIKOWSKI, B. Conversion of rice rusk ash to zeolite beta. **Waste Management**, v. 26, p. 1173–1179, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.09.009>>. Acesso em: 22 out. 2019.

RAY, S. et al. The Potential Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging. **International Journal of Food Engineering**. v. 2, n. 4. 2006. Article 5. Disponível em: <https://researchspace.auckland.ac.nz/bitstream/handle/2292/4444/1556_3758_1149.pdf%3Fsequence%3D1>. Acesso em: 17 nov. 2019.

SAKAKURA, O.; KOMADA, M.; SATO, S. Gas barrier film, and display substrate and display using the same. US 7,378,157 B2. 27 maio 2008. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/53/13/45/00eb803f1549c1/US7378157.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

SCOPECE, P. et al. SiO_x–based gas barrier coatings for polymer substrates by atmospheric pressure plasma jet deposition. **Plasma Processes and Polymers**. v. 6, p. S705–S710, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ppap.200931707>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

SMOLANDER, M; CHAUDHRY, Q. Nanotechnologies in foodpackaging. **Royal Society of Chemistry**. 2010. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=vre-BtFxH2sC&oi=fnd&pg=PA86&dq=silica+barrier+additive+for+plastic+packaging&ots=7m7AA23jXX&sig=cDBTRYf-DoeWmG-FfTS4MTVYmpM#v=onepage&q=silica%20barrier%20additive%20for%20plastic%20packaging&f=false>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

SCHWAKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **PERSPECTIVA**, Erechim. v.36, n.135, p.113-125, 2012. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/135_295.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2019.

SCHWAKE, A. J. Mesoestruturas porosas a partir de materiais naturais. 2012. 90f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

SOUZA, J. C. O que é permeabilidade a gases? Blog injeção plástica. 22 set. 2015. Disponível em: <<https://blogdainjecao plastica.blogspot.com/2015/09/o-que-e-permeabilidade-gases.html>>. Acesso em: 22 out. 2019.

SOUZA, J. V.; BELCHIOR, I. R. M. Estabilização de solo argiloso com cinza de casca de arroz e cal. **Repositório UNESC**, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/handle/1/4985>>. Acesso em: 15 nov. 2019.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **Pure and Applied Chemistry**. v. 87, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://www.3p-instruments.com/wp-content/uploads/2017/04/2015-IUPAC-Technical-Report.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2019.

