



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE
ACETATO DE CELULOSE ORIUNDOS DA RECICLAGEM DE PONTEIRAS DE
CIGARRO**

RAFAEL VIEGAS GOMES
00228295

Professora Orientadora:
Ruth Marlene Campomanes Santana



Dezembro de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor(a): Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor(a): Patrícia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor(a): Carla Scwengberten Te Caten

Vice-Diretor(a): Afonso Reguly

COMISSÃO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Coordenador(a): Annelise Kopp Alves

Vice-Coordenador(a): Eduardo Luis Schneider

Dezembro de 2021
RAFAEL VIEGAS GOMES

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS
DE ACETATO DE CELULOSE ORIUNDOS DA RECICLAGEM DE
PONTEIRAS DE CIGARRO**

Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharel em Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Ruth Marlene Campomanes Santana

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, aos meus pais Joel e Edilaine por sempre acreditarem no meu potencial, e por nunca medirem esforços em me suportar e incentivar meus estudos;

Ao William, meu primo e amigo, quem sempre esteve comigo nas horas boas e ruins;

À minha namorada Rebeca, por tanto apoio durante este período de intenso trabalho, sempre com muito carinho, amor e atenção;

À Professora Ruth, pelo zelo e esforço em sempre me auxiliar diretamente no desenvolvimento deste trabalho, contribuindo ativamente com sua sabedoria e experiência, fornecendo dicas importantes e me orientando de forma entusiasta e dedicada, sendo sempre um exemplo de profissional que ama seu ofício;

Aos amigos, colegas e à equipe do LAPOL, prestando sempre com muita dedicação o suporte necessário e que estiveram comigo durante esta jornada, em especial aos bolsistas Ludmila e Gustavo, sempre muito atenciosos e dispostos a contribuir com sua experiência e suporte em análises e demais tarefas muito importantes nesse trabalho;

Aos meus amigos por sempre me apoiarem e me incentivarem durante toda essa jornada, além de estarem sempre presentes nas horas boas e nas difíceis;

À técnica Amanda, pela realização dos ensaios de DSC e TGA;

À técnica Sara, pelo auxílio na realização das análises de FTIR;

À UFRGS e ao Programa de Graduação em Engenharia de Materiais, pela oportunidade a mim oferecida durante a graduação e na realização do presente trabalho.

RESUMO

É notório que o mercado de tabaco movimentou uma demanda mundial há muito tempo, sendo este bastante consolidado e de extrema relevância socioeconômica. Esses fatores despertam a atenção para a geração de alternativas viáveis de reciclagem frente ao descarte de bitucas de cigarros - proveniente da queima do produto por consumidores - ofertando assim, uma solução diferenciada de destino. Tal fator, associado ao uso exacerbado de polímeros sintéticos não-biodegradáveis, levou ao interesse no desenvolvimento deste trabalho, que objetiva conciliar uma solução diferenciada frente ao descarte de ponteiros de cigarro com uma alternativa sustentável para a produção de utensílios de descarte de resíduos. Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia de recuperação de ponteiros e posterior obtenção de filmes de acetato de celulose. Este estudo foi desenvolvido com base em uma metodologia de obtenção de filtros de acetato de celulose recuperados, sendo implementado em duas etapas. Durante a Etapa I, foi realizado o estudo do processo de limpeza e recuperação do material, bem como a análise e definição dos parâmetros físicos associados. A Etapa II, por sua vez, ocorreu em duas fases, sendo a Fase I relacionada à testagem e definição dos solventes adequados e implementação do processo de *Casting*. Na Fase II, foi feita a implementação de aditivos plastificantes e de ensaios de caracterização para os resultados gerados. A discussão de resultados evidenciou como eficiente o uso de água à 80°C, seguido de um processo de limpeza com etanol. Na segunda etapa, para produção dos filmes, foi definida a proporção mássica de 2,5% e 5% massa de acetato de celulose por volume de solvente. As soluções obtidas foram comparadas, mostrando que os dois primeiros não formaram filmes com as propriedades morfológicas e mecânicas esperadas, evidenciando a aplicação de etilenoglicol como o mais indicado para a produção dos filmes. A composição ideal foi definida como 5% de plastificante por volume de solução. Além destes, foram estudados os solventes, considerando composições distintas utilizando-se acetona e acetato de etila. Amostras de filmes indicaram uma maior região de miscibilidade do plastificante etilenoglicol em acetato de etila, evidenciando maior efetividade no uso de tal solvente, sendo este selecionado para a produção dos filmes por *Casting*.

ABSTRACT

It is notorious that the tobacco market has been moving a global demand for a long time, and this is very consolidated and extremely relevant. These factors attract attention to the generation of viable recycling alternatives in the face of the disposal of cigarette butts - coming from the burning of the product by consumers - thus offering a differentiated solution of destination. This factor, associated with the exacerbated use of non-biodegradable synthetic polymers, led to interest in the development of this work, which aims to reconcile a differentiated solution against the disposal of cigarette tips with a sustainable alternative for the production of waste disposal utensils. This work describes a recovering methodology for cigarette butts and subsequent obtaining of cellulose acetate films. This study was developed based on a methodology of obtaining recovered cellulose acetate filters, being implemented in two stages. During Step I, the process of cleaning and recovery of the material was carried out, as well as the analysis and definition of the associated physical parameters. Stage II, in turn, occurred in two phases, and Phase I was related to the testing and definition of the appropriate solvents and implementation of the Casting process. In Phase II, the implementation of plasticizing additives and characterization tests was made for the results generated. The discussion of results showed how efficient the use of water at 80°C, followed by a cleaning process with ethanol. In the second stage, for film production, the mass ratio of 2.5% and 5% cellulose acetate mass per solvent volume was defined. The solutions obtained were compared, showing that the first two did not form films with the expected morphological and mechanical properties, evidencing the application of ethylene glycol as the most indicated for the production of films. The ideal composition was defined as 5% plasticizer by volume of solution. In addition to these, solvents were studied, considering distinct compositions using acetone and ethyl acetate. Film samples indicated a higher region of miscibility of ethylene glycol plasticizer in ethyl acetate, evidencing greater effectiveness in the use of such solvent, which is selected to produce films by Casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de cigarro com seus principais constituintes.....	18
Figura 2 – Carteiras articuladas de cigarros Lucky Strike.....	18
Figura 3 – Plantação de tabaco.....	19
Figura 4 - Classificação da folha de tabaco para a colheita.....	20
Figura 5 – Filtros de acetato de celulose.....	22
Figura 6 - Micrografia da fibra de acetato de celulose utilizada na construção do filtro.....	22
Figura 7 – Estrutura molecular do acetato de celulose.....	25
Figura 8 – Estrutura molecular da triacetina.....	26
Figura 9 – Ponteiras de cigarro descartadas.....	28
Figura 10 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento realizado.....	30
Figura 11 – Bitucas coletadas, antes do processo de corte e limpeza.....	31
Figura 12 – Processo inicial de limpeza das ponteiras, sob aquecimento e agitação magnética.....	32
Figura 13 – Filtros de acetato de celulose recuperados.....	32
Figura 14 – Primeiros filmes tipo ACV e ACR gerados via Casting.....	33
Figura 15 – Filmes ACV e ACR produzidos com adição de plastificante etilenoglicol.....	34
Figura 16 – Filme ACR produzido com adição de plastificante etilenoglicol.....	36
Figura 17 – Recipientes contendo as amostras para ensaio de umidade, em umidade relativa próxima à 75%...	38
Figura 18 – Recipientes contendo as amostras em água destilada.....	38
Figura 19 – Arranjo utilizado no ensaio de ecotoxicidade.....	41
Figura 20 – Exclusão dos bulbos com menores raízes e ausentes de crescimento de raiz.....	41
Figura 21 – Coleta das amostras para pesagem durante ensaio de biodegradação.....	43
Figura 22 – Dados metrológicos de temperatura registrados durante o período de ensaio.....	44
Figura 23 – Dados metrológicos mensais de umidade relativa registrados durante o período de ensaio.....	44
Figura 24 – Efluente obtido após o processo de limpeza com água a diferentes temperaturas.....	46
Figura 25 – Efluentes gerados logo após tratamento de limpeza com álcool.....	46

Figura 26 – Curvas de DSC para os filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG.....	47
Figura 27 – Filme ACV produzido via Casting e seco.....	49
Figura 28 – Filme ACV produzido via Casting e seco em estufa, à temperatura de 55°C.....	49
Figura 29 – Coordenadas de solubilidade para os solventes e solutos estudados.....	51
Figura 28 – Filmes de acetato de celulose obtidos com as distintas composições.....	53
Figura 29 – Comparação dos dados obtidos para o parâmetro de luminosidade (L*)	54
Figura 30 – Espectros de FTIR dos filmes “ACV s/ EG” e “ACR s/ EG” sobrepostos.....	56
Figura 31 – Espectros de FTIR dos filmes “ACV c/ EG” e “ACR c/ EG” sobrepostos.....	58
Figura 32 - Curvas de TG e DTG referentes a degradação dos filmes ACV s/ EG.....	60
Figura 33 - Curvas de TG e DTG referentes a degradação dos filmes ACR s/ EG.....	60
Figura 34 - Perfil de comportamento dos filmes em relação ao ensaio de absorção de umidade em função do tempo.	63
Figura 35 - Perfil de comportamento dos filmes em relação ao ensaio de absorção de água em função do tempo.	64
Figura 36 - Resultados gerados nos ensaios de ângulo de contato em função do tempo.	66
Figura 37 - Ângulo de contato médio medidos em 3 segundos e 60 segundos, respectivamente.....	67
Figura 38 - Tamanho médio das raízes em relação ao grupo controle, em milímetros.....	70
Figura 39 - Percentual médio das raízes em relação ao grupo controle.	70
Figura 40 - Desacetilação química por hidrólise em meio aquoso/ácido em filmes de acetato de celulose.....	72
Figura 41 - Superfície do filme ACV c/ EG registradas em diferentes períodos durante ensaio de compostagem.....	74
Figura 42 - Porcentagem de massa remanescente dos filmes durante o processo de biodegradação.....	75
Figura 43 – Medidas de pH dos solos registradas.....	75



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição da composição das amostras.....	35
Tabela 2 - Parâmetros de forças de interação para os solventes e solutos estudados.....	52
Tabela 3 - Coordenadas de solubilidade para os solventes e solutos estudados.....	52
Tabela 4 - Resultados das análises durante ensaio de colorimetria.....	54
Tabela 5 - Médias calculadas das medidas de pH dentro dos grupos de amostras.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Acetato de Celulose

ACR – Acetato de Celulose Recuperado

ACR s/ EG – Acetato de Celulose Recuperado Sem Etilenoglicol

ACV – Acetato de Celulose Virgem

ACV c/ EG – Acetato de Celulose Recuperado Contendo Etilenoglicol

ACV c/ EG – Acetato de Celulose Virgem Contendo Etilenoglicol

ACV s/ EG – Acetato de Celulose Virgem Sem Etilenoglicol

ANVISA – Agência nacional de Vigilância Sanitária

EG - Etilenoglicol

GS – Grau de Substituição

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

P.A. – Para Análise

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

RED – *Relative Energy Difference* (Diferença de Energia Relativa)

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WHO – *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	16
3.1 O cenário do consumo de tabaco atualmente.....	16
3.2 Processo de obtenção de tabaco.....	16
3.3 Caracterização do cigarro e seus principais constituintes.....	17
3.3.1 Componentes do cigarro.....	17
3.3.2 O tabaco.....	18
3.3.3 Cura do tabaco.....	19
3.3.4 Papéis de cigarro.....	20
3.3.5 O filtro.....	21
3.3.6 Mecanismo de funcionamento de filtro.....	23
3.3.7 O Acetato de celulose e suas aplicações.....	23
3.3.8 Obtenção do acetato de celulose	24
3.3.8.1 Filmes de acetato de celulose.....	25
3.3.8.2 Plastificantes.....	26
3.4 O cenário do descarte e reciclagem de ponteiros atualmente.....	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Materiais.....;	29
4.2 Metodologia.....	30
4.2.1 Etapa I.....	31
4.2.2 Etapa II.....	33
4.3 Caracterização.....	35
4.3.1 Processo de limpeza.....	35
4.3.2 Filmes.....	36
4.3.2.1 Análises térmicas e químicas.....	36
4.3.2.2 Morfologia superficial.....	37
4.3.2.3 Degradação.....	37

4.4	Análise estatística dos dados.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Resultados relacionados à Etapa I.....	45
5.1.1	Determinação dos parâmetros ótimos de limpeza.....	45
5.1.2	Análise térmica de DSC.....	46
5.2	Resultados relacionados à Etapa II.....	48
5.2.1	Compatibilidade com solventes.....	48
5.2.2	Aspectos e propriedades morfológicas.....	53
5.2.3	Análises químicas.....	56
5.2.4	Análises térmicas.....	59
5.2.5	Propriedades relacionadas a interação com a água.....	63
5.2.6	Biodegradação e ecotoxicidade.....	69
6.	CONCLUSÃO.....	76
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A indústria do tabaco é dominada por grandes empresas, na qual mais de 80% do tabaco é utilizado na produção de cigarros (VAN LIEMT, 2002). A industrialização e cultivo de tabaco atualmente à nível global, tem grande importância socioeconômica visto que este mercado contribui com a geração de milhões de empregos, além de impulsionar o desenvolvimento da economia, por meio da importação e exportação de produtos pelos distintos mercados. Somente no Brasil, há um cenário de destaque, com o país ocupando as posições de 2º maior produtor mundial e, desde 1993, de maior exportador de tabaco do mundo. Do total, mais de 85% destinam-se ao mercado internacional. Cerca de 111 países são abastecidos com o tabaco brasileiro. No ano de 2019, as exportações do setor alcançaram 546 mil toneladas e divisas de US\$ 2,14 bilhões/FOB (*Free On Board*)* (in). Em virtude do crescente aumento de campanhas públicas restritivas e conscientizadoras, que visam orientar para os principais riscos associados à saúde dos fumantes e aos impactos ambientais causados pela produção e utilização deste produto, as principais produtoras de tabaco e derivados têm investido em adaptações aos constantes desafios voltados para o desenvolvimento de novas tecnologias de reutilização e reciclagem de materiais, objetivando reduzir o impacto ambiental dos produtos finais, bem como minimizar os efeitos negativos do uso de cigarros sobre a saúde dos consumidores.

Um dos principais componentes do cigarro presente há décadas, é a chamada Ponteira, ou, filtro de acetato de celulose - mais conhecida como "bituca". A ponteira atua como elemento filtrante de fumaça (*Output*) no processo de fumada, objetivando evitar a ingestão direta da maior parte das substâncias tóxicas geradas no processo de queima do tabaco (SMITH & NOVOTNY, 2011), sendo desenvolvida majoritariamente por parte da indústria em acetato de celulose - um polímero reciclável não-biodegradável, produzido a partir da reação de acetilação da celulose. Atualmente, este material forma parte do resíduo gerado no consumo de cigarros, sendo hoje responsável por parte da contaminação ambiental à nível mundial, causada principalmente pelo descarte inadequado e gerando consequências muito sérias. Os subprodutos de cerca de

6,3 trilhões de cigarros fumados globalmente a cada ano incluem cerca de 300 bilhões de maços de cigarro que produzem cerca de 1.800.000 toneladas de resíduos, papel, celofane, papel-alumínio e cola, e trilhões de bitucas de cigarro que são descartadas de maneira não-tratada no meio ambiente (SCOLLO M; BAYLY M, 2021).

Frente ao consumo de materiais poliméricos atualmente, o Brasil apresenta elevados níveis de consumo de polietileno, e quando somados os tipos de alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), chegam à marca de 40,1% dos polímeros no país, representando a maior parcela de consumo deste tipo de material (IBGE, 2011; GRILLO, 2016).

Dessa forma, o interesse na realização deste trabalho surgiu a partir da avaliação da viabilidade de reciclagem de filtros – e, conseqüentemente, de tratamento dos resíduos gerados – a partir da observação do processo produtivo dentro de uma Multinacional do ramo frente ao cenário de aumento crescente da demanda por recipientes plásticos de descarte de resíduos associado ao aumento da demanda pela convivência e adoção de animais de estimação. O descarte de rejeitos sólidos exige a utilização de recipientes descartáveis – como sacolas ou sacos plásticos de polietileno, por exemplo – cujo rejeito ocorre geralmente em aterros sanitários, com largos períodos de decomposição.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma rota de reciclagem adequada para ponteiros de cigarro, objetivando a obtenção de filmes de acetato de celulose, de maneira a utilizá-lo como matéria-prima para a produção de sacos plásticos frente à crescente demanda por este produto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a condição ótima de tratamento químico para purificação da purificação das ponteiros de cigarro;
- Determinação das condições ótimas de processo para obtenção do filme via *Casting*;
- Avaliação da influência da incorporação de plastificante nos filmes;
- Caracterização técnica de viabilidade e eficiência do produto final, frente às normas vigentes.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Neste capítulo serão apresentados os conceitos teóricos relevantes para a contextualização e justificativa desta pesquisa.

3.1 O CENÁRIO DO CONSUMO DE TABACO ATUALMENTE

A indústria do tabaco tem se solidificado fortemente ao longo dos últimos 50 anos, contribuindo ativamente para a economia de centenas de países ao redor do mundo, por meio da geração de uma cadeia produtiva composta por produtores e trabalhadores ativos no processamento e desenvolvimento de cigarros. O mercado de tabaco atinge atualmente valores globais estimados em aproximadamente R\$ 2,5 trilhões. A indústria mundial do tabaco impacta economicamente mais de 200 países, sendo altamente relevante para milhões de pessoas envolvidas direta ou indiretamente na sua complexa cadeia produtiva. As constantes mudanças no perfil do consumidor de tabaco já levam também ao desenvolvimento dos chamados Produtos de Nova Geração, como o cigarro eletrônico, vaporizadores, produtos de tabaco aquecido, entre outros. Segundo levantamento do *Euromonitor Internacional*, nos últimos anos este novo mercado cresceu vertiginosamente, superando a marca dos US\$ 6 bilhões anuais (BAT Brasil®, 2021). Visto que este trabalho se relaciona diretamente com o uso e aplicação de filtros de acetato de celulose, a análise principal do mesmo será direcionada à cigarros exclusivamente.

3.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE TABACO

O fluxo produtivo inicia-se com o plantio e colheita de tabaco por parte dos produtores agrícolas, atrelados às grandes companhias. O processo de plantio e cultivo por produtores associados é normatizado, de acordo com a necessidade e parâmetros estabelecidos por estes principais compradores.

Segundo dados da AFUBRA (Associação dos Fumicultores do Brasil), a cadeia produtiva no Brasil conta com o envolvimento de mais de 2 milhões de pessoas atualmente. O processo inicia-se com a fumicultura, gerando os diversos tipos de tabacos, posteriormente tratados e selecionados de acordo com cada demanda.

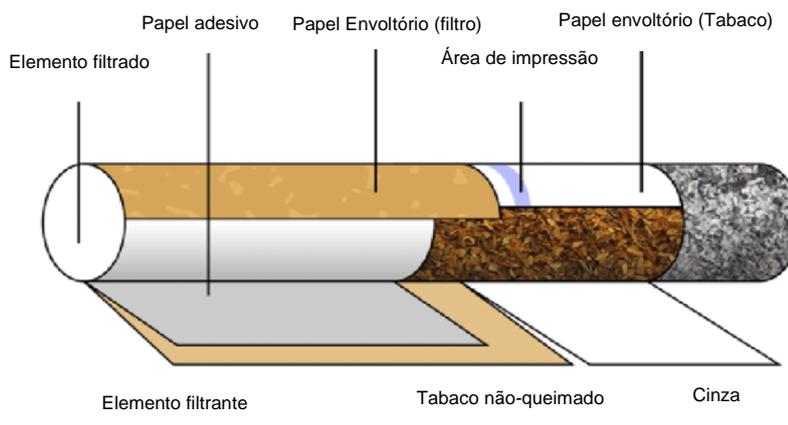
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CIGARRO E SEUS PRINCIPAIS CONSTITUINTES

3.3.1 Componentes do cigarro

O projeto de cigarros inclui as principais características geométricas do cigarro, tais como a escolha adequada da mistura de tabaco (Blend) para constituição da barra de fumo, elementos de papel (Papel envoltório de tabaco e de filtro), bem como tipo e construção das hastes de filtro. Dessa forma, pode ser subdividido em partes principais, sendo elas a barra de fumo, enrolada em papel envoltório; e a região do filtro, envolta em papel de ponteira, acoplada à barra de fumo por meio de um papel específico contendo aditivo colante (o chamado *Plugwrap*).

A queda de pressão de uma haste de filtro é uma característica que os fumantes reconhecem e sua variação depende da mistura de tabaco, largura de corte, densidade e características dos materiais de pré-produção. Isto significa que a variação na queda de pressão tem um impacto direto na formação de cinza e nicotina (SRBINOSKA *et al*, 2010). A Figura 1 indica os principais componentes de um cigarro e a forma como o mesmo é projetado. Já na Figura 2, pode-se observar exemplos de carteiras de cigarro.

Figura 1 – Esquema de cigarro com seus principais constituintes.



Fonte: POPPENDIRCK et al (2016)

Figura 2 – Carteiras articuladas de cigarros Lucky Strike.



Fonte: British American Tobacco (2021).

3.3.2 O tabaco

Resumidamente, os principais tipos que podem ser usados são o *tabaco marrom*, *virgínia*, *burley* e *oriental*. As misturas inglesas compreendem principalmente o tabaco tipo Virgínia, enquanto as misturas para mercados americanos contêm *Blends* geralmente compostos por tabacos *Virgínia*, *Burley* e *Oriental*. Demais ingredientes de invólucro e aromatizantes podem ser usados nas misturas, em quantidades variadas, dependendo do estilo de mistura e mercado a qual se destina (KOTZIAS *et al*, 2007). A imagem 3 ilustra uma plantação de fumo, processo inicial de produção de tabaco e ponto de partida para o desenvolvimento de cigarros.

Figura 3 – Plantação de tabaco.



Fonte: British American Tobacco (2021).

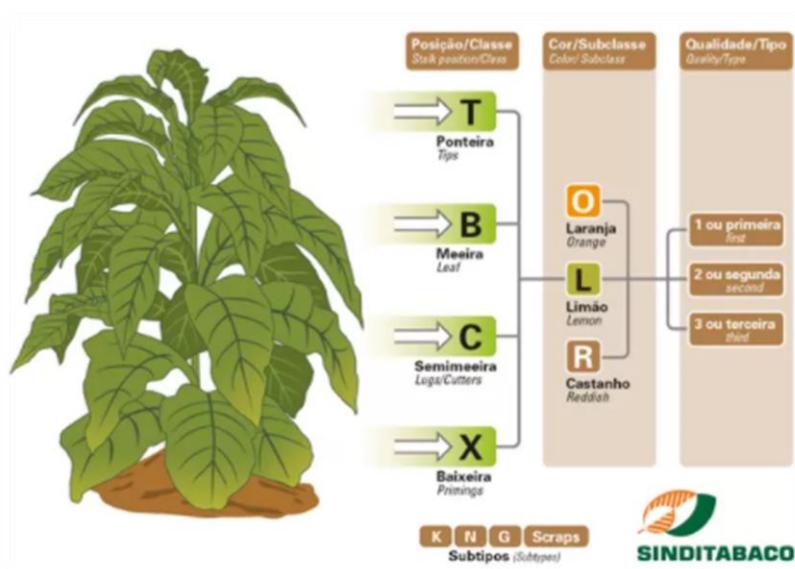
3.3.3 Cura do tabaco

Processos posteriores de cura são geralmente implementados, com o intuito de trazer diferentes aromas e alterações físicas ao produto final. Este processo provoca a rápida destruição da clorofila, dando às folhas aparência amarelada, convertendo amido em açúcar e removendo sua umidade. Muitos fatores afetam o processo de cura, incluindo o tipo de solo, a posição da folha no talo e o clima regional (KOTZIAS *et al.*, 2007).

Cada região do planeta conta com diferentes tipos de misturas (*Blends*). A produção de tabaco na região Sul do Brasil, por exemplo, é majoritariamente de folhas provenientes da espécie *Nicotiana tabacum*, L., submetidos à cura natural ou artificial, destinados à fabricação de cigarros, desfiados e outras finalidades. O tabaco produzido nos três estados do Sul do Brasil é dividido em dois grupos: Tabaco de Galpão e Tabaco de Estufa. As variedades do grupo de tabacos de galpão, são assim chamadas porque plantas são curadas em galpões ventilados naturalmente, levando cerca de 40 dias para completar o processo de cura.

Na região Sul do Brasil, duas variedades desse grupo são produzidas: o *Burley* e o Galpão Comum, ambos com tonalidade escura e que participam com aproximadamente 14% e 1%, respectivamente, do total produzido. Para tabacos de estufa, fazem parte deste grupo as folhas claras submetidas à cura em estufas com temperatura e umidade controladas (*flue cured*), em processo que demanda de cinco a sete dias para ser concluído. (SINDITABACO, 2016). A figura 4 indica a classificação das folhas de tabaco realizada durante processo de colheita.

Figura 4 - Classificação da folha de tabaco para a colheita.



Fonte: Sinditabaco (2021).

3.3.4 Papéis de cigarro

O papel de cigarro é o componente que envolve o tabaco e demais constituintes de um cigarro (*Stick*). O papel de cigarro enquadra-se em um grupo de materiais especiais, distinguidos pelo cumprimento de características específicas exigidas por suas funções particulares e uso. Para isso, são utilizados papéis de alta qualidade da polpa química, bem como realizada a seleção adequada de constituintes químicos das tintas no processo de impressão (PAPCEL, 2021). A aplicação dos diferentes tipos de papel em um cigarro são as seguintes:

- *Papel envoltório de barra de fumo (Cigarette Tissue)* - Envolve o tabaco;
- *Papel envoltório de plugue (Plugwrap)* – Plugue entre a barra de fumo e o filtro;
- *Papel interno de filtro (Filter Inner paper)* – Proteção interna de filtro;
- *Papel externo de filtro (Tipping paper)* – Envoltório externo do filtro; exerce função de servir como conexão mecânica entre o filtro e o papel do cigarro envolvendo o tabaco.

Além da função física complementar à alocação dos elementos em um cigarro, conferindo-lhe a forma cilíndrica, o papel de cigarro também atua como agente regulador da queima, associado à sua influência no consumo de teores e no número de tragadas, associado à sua taxa de queima e porosidade (KOTZIAS *et al.*, 2007).

3.3.5 O filtro

Os filtros de cigarro são geralmente cortados, de acordo com o tipo de cigarro, a partir de um monofilamento de acetato de celulose, sendo capazes de reduzir a quantidade de cinzas e nicotina na fumaça em até 50% em comparação com cigarros não-filtradores (SLOAN, F.A; SHAH, S.P, 2014).

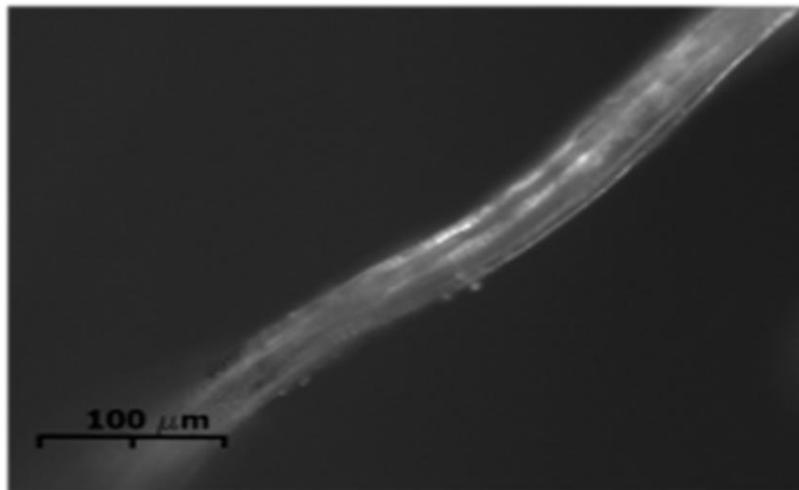
Atualmente, o acetato de celulose é o material mais empregado na fabricação de filtros, devido às suas características intrínsecas de alta eficiência e facilidade de fabricação. Além destes fatores, introduz aspecto de higiene e limpeza para com o produto – relacionado a sua alvura - e, principalmente por não conferir mudanças perceptíveis no sabor da fumaça ingerida (HOFFMANN e HOFFMANN; NORMAN, 1999). Filtros de acetato de celulose comumente utilizados na produção de cigarros podem ser observados Figuras 4, bem como a micrografia da Figura 5, evidenciando a fibra de AC.

Figura 5 - Filtros de acetato de celulose.



Fonte: Essentra (2021)

Figura 6 – Micrografia da fibra de acetato de celulose utilizada na construção do filtro.



Fonte: MADERUELO-SANZ et al (2017)

Os filtros podem possuir composições variadas, contando com diferentes tipos de plastificantes (geralmente empregada a triacetina, aglutinante que confere resistência mecânica à barra de filtro de acetato de celulose) e demais aditivos, como cápsulas flavorizantes e corantes.

3.3.6 Mecanismo de funcionamento de filtro

Filtros de cigarro fibrosos captam a fumaça de partículas por vários mecanismos diferentes. Dos principais mecanismos, a captura difusional e o impacto inercial são funções da velocidade do fluxo de fumaça, enquanto que a interceptação direta não é.

Dessa forma, o equilíbrio entre os diferentes mecanismos na filtração da fumaça é tal que a eficiência global da filtração é fortemente influenciada pela *velocidade de fluxo* no processo de fumada. Isso foi demonstrado por Keith e Derrick (1960), por meio do uso de aerossóis pirenos homogêneos; por Kiefer (1969), através da fumagem de cigarros com vários volumes e durações, e; por Keith (1960), usando cigarros com diferentes graus de ventilação de ponta. A eficiência de filtragem na taxa de fluxo tem um significado muito prático com o advento de construções de filtros ventilados com ponta. Nesses filtros, a velocidade de fluxo de fumaça através do segmento de filtros pode ser significativamente reduzida, resultando em um aumento concomitante em sua eficiência. (NORMAN *et al.*, 1984).

Os materiais de fase de partículas podem ser removidos até certo ponto com um acetato de celulose ou filtro de papel. Porém, gases específicos não ficam retidos (por exemplo, CO) e conseqüentemente, não são removidos. Dessa forma, uma solução aplicável pode ser a utilização de aditivos, como por exemplo o uso de filtro de carbono combinado, permitindo a retenção de fase gasosa e redução do impacto tóxico na ingestão da fumaça gerada (PODRAZA, 2013).

3.3.7 O Acetato de celulose e suas aplicações

O acetato de celulose (AC) é um polímero natural com características notáveis de biodegradabilidade e termoplaticidade. Dependendo da forma como foi processado, o acetato de celulose pode ser usado para grandes variedades de aplicações, como por exemplo, para filmes, membranas ou fibras (FISCHER *et al.*, 2008).

Este polímero natural pode ser amplamente aplicado em têxteis, em filtros de cigarro para absorver vapores e acumular componentes de fumaça de partículas, em revestimentos e tintas superficiais como aditivo e em negativos fotográficos. No entanto, a principal aplicação do acetato de celulose está na produção de membranas, associado ao baixo custo de produção, fabricação simples e outras vantagens (GODOY, 2017; GONÇALVES, 2017).

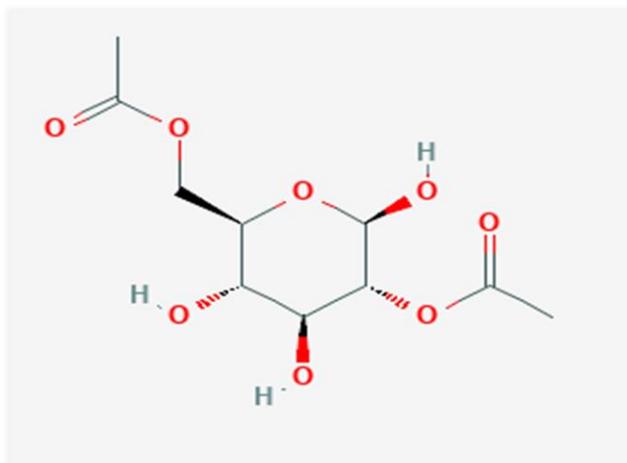
3.3.8 Obtenção do acetato de celulose

Os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos por dois tipos diferentes de reações de acetilação: homogênea e heterogênea (SASSI, J.F; CHANZY, H., 1995). Ambas as reações ocorrem geralmente através da utilização de ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores.

O AC é, assim, produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Como consequência pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS), sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica) o qual pode variar de zero (para a celulose) a 3 (para um material trissubstituído). O GS é um parâmetro de extrema importância, pois afeta a cristalinidade do polímero, seu potencial de biodegradabilidade e sua solubilidade em diferentes solventes, entre outras propriedades (*apud* CERQUEIRA, *et al.*, 2010).

Dessa forma, possui temperatura de fusão na faixa de 230 a 300°C, dependendo do grau de substituição e acetilação. Tais fatores influem diretamente nos valores de temperatura de transição vítrea (entre 160°C e 180°C) e viscosidade do polímero (DAICEL CORP., 2021). A Figura 6 ilustra a estrutura molecular do acetato de celulose.

Figura 7 - Estrutura molecular do acetato de celulose.



Fonte: PubChem (2021).

3.3.8.1 Filmes de acetato de celulose

Os filmes e membranas de acetato de celulose possuem vasta aplicação industrial e farmacológica/biológica. (GVS FILTER TECHNOLOGY, 2021).

A aplicação dos filmes de acetato de celulose, por sua vez, data épocas mais antigas. Na busca por um suporte seguro para filmes fotográficos, a partir da década de 1950, suportes de AC foram desenvolvidos e produzidos em massa, objetivando substituir os suportes de nitrato de celulose. Entretanto, por apresentarem elevada fragilidade e exigirem conservação em condições não oxidantes, estes filmes entraram em desuso com o tempo (REVISTA DO ARQUIVO PÚBLICO MINEIRO, 2009).

Demais aplicações denotam a importância da produção e comercialização de filmes em acetato de celulose, como por exemplo, o uso no desenvolvimento de filmes radiográficos. O filme radiográfico é composto por plástico transparente, acetato de celulose que serve para dar suporte à emulsão. A parte principal do filme é a emulsão que consiste em uma mistura homogênea de gelatina e sais que são os grãos de prata (BAMPI *et al.* 2013).

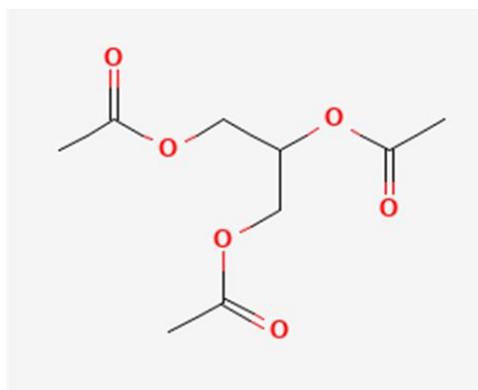
3.3.8.2 Plastificantes

A firmeza do filtro é obtida através da adição ao mesmo do composto plastificante triacetato de glicerol – também chamada de triacetina - ao acetato de celulose durante a fabricação do filtro, em média de 5 a 10%. A triacetina é um composto aglutinante que age como plastificante (BOUVIER, 2018).

A Triacetina (IUPAC 2,3-diacetiloxipropil acetato; massa molar 218.20 g/mol) é um triglicerídeo obtido pela acetilação dos três grupos hidróxidos de glicerol. Possui temperatura de ebulição da ordem de 258° C e coeficiente de solubilidade da ordem de 64 g/L (MERCK, 2021). Suas propriedades fungistáticas (baseadas na liberação de ácido acético), tolerando diversas aplicações, como metabólito de plantas, solvente, emulsificante alimentar e plastificante atóxico (PubCHEM, 2020). Sua aplicação como produto plastificante objetiva aumentar a flexibilidade de diversos polímeros (inclui-se aqui sua utilização nos filtros de cigarros), cápsulas de remédios, em combustíveis sólidos de foguete, em produtos de higiene pessoal, umectante e como aromatizante em alimentos. Produzida à temperatura ambiente sob forma Líquida, sendo solúvel em líquidos polares, como água, dissolve outras substâncias (solutos), geralmente sólidos, sem qualquer alteração em sua composição química (ANVISA, 2020).

O principal efeito é a solda dos filamentos do acetato, proporcionando firmeza ao filtro e aumento da capacidade de filtração, devido a algumas interrupções do caminho percorrido pela fumaça (HOFFMANN e HOFFMANN, 1997; NORMAN, 1999). A Figura 7 expressa a estrutura molecular da triacetina.

Figura 8 - Estrutura molecular da triacetina.



Fonte: PubCHEM (2021)

Muitos objetos de acetato de celulose contêm plastificantes que são adicionados à matriz de polímeros para conferir flexibilidade e maleabilidade graças à sua capacidade de reduzir as interações secundárias entre cadeias, além de modificar a estrutura cristalina do polímero (Brydson, 1999). O dietilftalato (DEP) foi um dos principais plastificantes usado historicamente no acetato de celulose. No entanto, devido ao seu impacto na inflamabilidade do polímero, pode ser utilizado em conjunto com o Trifenilfosfato - este, atuando como retardante de chama (Brydson, 1999).

3.4 O CENÁRIO DO DESCARTE E RECICLAGEM DE PONTEIRAS ATUALMENTE

Ponteiras de cigarro formam atualmente o grupo de resíduos mais comumente jogado em áreas urbanas, compondo de 22 até 46% do resíduo visível descartado, como relatado em numerosas auditorias em diversas regiões do planeta (SCHNEIDER *et al.*, 2011; SECO PON *et al.*, 2012; MORIWAKI *et al.*, 2009; MARINELLO, *et al.*, 2020). Bitucas são então transportadas, através de rios e águas urbanas até outros ecossistemas, como áreas costeiras, onde caracterizam o elemento mais numeroso de lixo coletado (ARIZA *et al.*, 2008; MARINELLO *et al.*, 2020). As ponteiras de cigarro são, portanto, uma preocupação em termos de suas consagrações ambientais, de saúde pública, sociais e econômicas (MARAIS & ARMITAGE *et al.*, 2012; SCHULTZ *et al.*, 2013).

De acordo com PULS *et al.* (2011), inicialmente, as avaliações de biodegradabilidade do acetato de celulose chegaram à conclusão incorreta de que o polímero não é biodegradável, devido às avaliações realizadas apenas com organismos degradantes de celulose como fungos. Posteriormente, mostrou-se a importância da etapa de deacetilação, quando se soube que enzimas de acetila esterase são comuns em microrganismos.

Atualmente, o acetato de celulose é reconhecido como um polímero biodegradável dentro da comunidade científica. Diversas iniciativas e trabalhos científicos na área de reciclagem e reprocessamento de ponteiros vêm sendo desenvolvidos, objetivando propor alternativas para oferecer soluções, utilizando-se dos conceitos de logística reversa para agregar valor ao resíduo atualmente produzido (MARANELLO *et al.*, 2020), analisaram os estudos recentes sobre soluções de reciclagem de ponteiros. A literatura científica contém muitos exemplos interessantes, no entanto, o aspecto logístico associado à coleta e manuseio de ponteiros é um elemento extremamente crítico do processo, de forma a tornar o produto desenvolvido ineficaz e o sistema econômico inviável pelo momento. Ponteiros usados de cigarro podem ser vistos na Figura 9.

Figura 9 - Ponteiros de cigarro descartados.



Fonte: NBC News, 2021

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de se estudar a viabilidade de reciclagem e reprocessamento de bitucas de cigarros, foram produzidas soluções com diferentes composições, considerando o processo de limpeza prévia dos filtros utilizados e, posteriormente, utilizando-se da técnica de *Casting* para a produção de filmes de acetato de celulose virgens (ACV) e recuperados (ACR). Os diferentes parâmetros de processo foram considerados, de modo a avaliar seus efeitos no produto gerado. Neste capítulo serão descritos todos os materiais utilizados, bem como a metodologia empregada no desenvolvimento deste estudo.

4.1 MATERIAIS

No presente trabalho, utilizou-se filtros virgens oriundos de cigarros de marcas variadas de propriedade da *British American Tobacco*®, todos adquiridos em varejo comum, para a produção de filmes, a serem utilizados como parâmetros de referência. Bitucas de cigarro foram obtidas aleatoriamente de pontos de coleta no espaço pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale (Cidade de Porto Alegre, RS, Brasil), bem como de dois pontos de coleta externos, também na mesma região.

Álcool Etílico 99,5% P.A. (Marca Dinâmica, Brasil) e água destilada foram utilizados no processo de limpeza das bitucas coletadas. Acetona 99,5% P.A. (Marca Anidrol, Brasil) e Acetato de Etila 99,5% P.A (Marca Dinâmica, Brasil) foram utilizados como solventes no processo de obtenção de filmes via *Casting*

Glicerol (PM: 92,10, Dinâmica, Brasil), Etilenoglicol (PM 62,07; Dinâmica, Brasil) e Dioctilftalato.

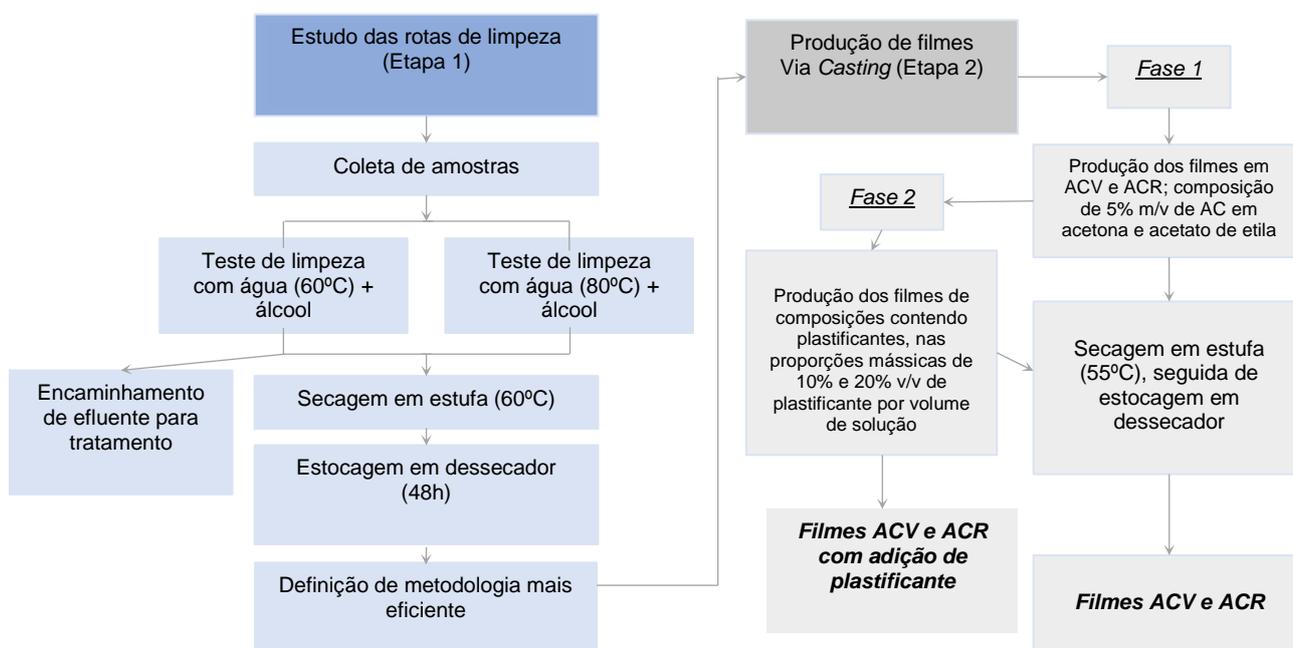
Desse modo, foram avaliados os efeitos da adição dos plastificantes considerando os respectivos solventes, em diferentes composições de solução. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem nenhuma alteração.

4.2 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido por meio de duas etapas principais. Primeiramente, foi realizada a caracterização, pelo estudo preliminar das rotas de limpeza mais adequadas, objetivando-se a obtenção de acetato de celulose recuperado. Posteriormente, em uma 2ª etapa, o estudo dos reagentes e da composição ideal para a produção de filmes poliméricos via *Casting* foram analisados detalhadamente.

A etapa inicial baseou-se no estudo das metodologias abordadas nas diferentes bibliografias contempladas. Logo após, este estudo foi incrementado, direcionando-se para a definição dos parâmetros adequados para a produção de filmes, contemplando os demais objetivos específicos deste trabalho, por meio da determinação das condições ótimas de processamento; avaliação da influência da incorporação de plastificante nos filmes e; caracterização técnica de viabilidade e eficiência do(s) produto(s) final(is). O fluxograma da Figura 10 apresenta de forma ampla os procedimentos seguidos sequencialmente.

Figura 10 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento realizado.



Fonte: Autor

4.2.1 Etapa I - Recuperação das ponteiros de Acetato de Celulose

Após a coleta de bitucas, alguns testes foram realizados para limpeza e tratamento das ponteiros já utilizadas. Inicialmente, foram retirados todos os papéis envoltórios das ponteiros, conforme a Figura 11. Estas, foram então cortadas em partes menores, retirando-se eventuais partes carbonizadas das mesmas e, em seguida, abertas, objetivando aumentar a área de contato dos filtros com o meio líquido.

Figura 11 - Bitucas coletadas, antes do processo de corte e limpeza.



Fonte: Autor

A técnica implementada foi a sugerida por FENZO, A.D. et al. (ITÁLIA, 2019). Esta, foi selecionada por apresentar uma solução eficaz, demonstrando resultados adequados frente à aplicação, além de utilizar-se de reagentes acessíveis economicamente e atóxicos.

O processo de limpeza iniciou-se com água filtrada à 80°C sob agitação contínua, por 1 hora, em chapa de agitação magnética. Os efluentes gerado nos processos de limpeza foi encaminhado para tratamento e descarte adequado. A Figura 12 demonstra o procedimento experimental realizado na etapa de aquecimento sob agitação.

Figura 12 - Processo inicial de limpeza das ponteiros, sob aquecimento e agitação magnética.



Fonte: Autor.

O seguinte passo foi a extração com álcool etílico 99% P.A., por 3 vezes, com 30 minutos de imersão entre cada lavagem. A etapa final do processo de limpeza ocorreu na secagem em estufa das amostras, à aproximadamente 60°C pelo período de 1 hora e descarte da solução remanescente. O resultado gerado pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Filtros de acetato de celulose recuperados.



Fonte: Autor

4.2.2 Etapa 2 – Obtenção dos filmes

Após obtenção das amostras recuperadas, a metodologia de desenvolvimento de filmes foi implementada. Os filmes de acetato de celulose (virgem e recuperado) foram produzidos por *casting*.

Em um primeiro momento, foram realizados o estudo da composição ideal e definição da metodologia adequada para preparação da solução formadora do filme. Este processo considerou testes iniciais, utilizando-se acetona (Propanona, P.A. 99%) e Acetato e Etila (P.A. 99%) como solventes.

Os testes foram realizados considerando as proporções mássicas de 2,5% e 5% em massa de acetato de celulose (amostras virgens – ACV – e recuperadas – ACR), por volume de solução, em recipiente tipo Béquer, sob agitação manual por 20 minutos, culminando na dissolução completa do acetato. Posteriormente, as soluções geradas foram despejadas em Placas de Petri, de tamanhos similares - 140mm de diâmetro por 15mm de altura - e então, deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e obtenção dos filmes. Os respectivos resultados podem ser vistos na Figura 14.

Figura 14 - Primeiros filmes tipo ACV e ACR gerados via Casting.



Fonte: Autor

Os filmes gerados foram alocados em dessecador por 48 horas, para evaporação completa do solvente remanescente. Após, o processo de obtenção dos filmes caracterizou-se pela inserção de plastificantes nas amostras geradas, considerando diferentes composições. O estudo e aplicação de plastificantes objetivou a produção de filmes com aspectos morfológicos e de resistência mecânica diferentes dos filmes produzidos somente em ACV e ACR.

Novas amostras de filmes foram produzidas, mantendo-se a proporção mássica de ACV/ACR com a adição de glicerol como plastificante, considerando composições distintas – 20% e 10% v/v de glicerol por volume de solução.

Em seguida, o solvente etilenoglicol foi testado, considerando mesmas proporções mássicas e os dois solventes distintos. A etapa de secagem praticada foi a mesma descrita anteriormente. Os resultados obtidos são os expressos nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Filmes ACV e ACR produzidos com adição de plastificante etilenoglicol.



Fonte: Autor

Figura 16 - Filme ACR produzido com adição de plastificante etilenoglicol.



Fonte: Autor.

Para as etapas seguintes de caracterização dos filmes, foram geradas réplicas de quatro composições de referência. As composições e proporções mássicas utilizadas em cada amostra de filme podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 1 - Descrição da composição das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Solvente utilizado</i>	<i>% m/v AC</i>	<i>% v/v Etilenoglicol</i>
ACV s/EG	Acetona	2,5	N/A
ACR s/EG	Acetona	2,5	N/A
ACV c/EG	Acetato de Etila	2,5	10
ACR c/EG	Acetato de Etila	2,5	10

Fonte: Autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Processo de limpeza

Foi realizada a caracterização das soluções através de avaliações físicas, por meio de inspeção visual. O ensaio foi performedo a partir da comparação visual do aspecto de cor entre as soluções geradas nos processos de limpeza performedos à 60°C e 80°C. O mesmo ensaio foi realizado para comparação das soluções após tratamento com álcool etílico.

4.3.2 Filmes

Os filmes gerados foram então caracterizados, por meio de ensaios e testes analíticos, que serão descritos detalhadamente a seguir:

4.3.2.1 Análises térmicas e químicas

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em instrumento da marca Perkin Elmer, modelo DSC Q20 Build 124. As amostras foram aquecidas em três etapas de varredura, sendo a primeira de 25°C até 120°C, sob atmosfera inerte e mantida nessa temperatura por 1 minuto. Na segunda varredura, as amostras foram resfriadas até 25°C e mantidas em isoterma por 1 minuto. Por último, uma nova varredura foi realizada, com aquecimento até 260°C. A rampa de aquecimento/resfriamento foi de 10°C/min em todas as etapas.

Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR-ATR foi realizada em um Espectrômetro da marca Perkin Elmer - modelo Spectrum 1000. Foram feitas 4 leituras, utilizando-se resolução de 4 cm^{-1} , por transmitância em intervalo de 4000 - 600 cm^{-1} .

Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas utilizando-se uma balança termogravimétrica modelo Q50 - marca TA Instruments, usando-se atmosfera de nitrogênio com fluxo de 90 mL/min. Amostras de aproximadamente 10 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 900 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20° C/min. A análise e tratamento dos dados foi realizada com o auxílio do software TA Universal Analysis.

4.3.2.2 Morfologia superficial

Análise Colorimétrica e óptica

O ensaio de colorimetria para caracterização de cor e brilho foi realizado para os filmes selecionados, utilizando-se de um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, marca BYK - Gardner, modelo *Sphere Gloss n6834*. Este teste considerou a adoção do método de Espaço de Cor L^*a^*b (CIELab – *Commission Internationale de l'Eclairage, ISO CIE*), sendo performado com 3 pontos distintos da superfície exposta de cada filme, gerando-se os valores de a (Faixa variante do verde (“- a ”) – ao vermelho (“+ a ”)), b (Faixa variante do azul (“- b ”) – ao amarelo (“+ b ”)) e o fator L , associado à luminosidade do material analisado (faixa variante de 0 (Preto) à 100 (Branco)). Além dos parâmetros de cor, foram obtidos os valores de opacidade e brilho (G) das amostras.

Microscopia óptica

Análise óptica foi realizada com os filmes. Para tal, foi utilizado Microscópio Digital HD, com capacidade de aumento até 1600x – Marca Durawell.

4.3.2.3 Degradação

Ângulo de contato

Testes de ângulo de contato foram realizados com cada filme. Para o teste, um Microscópio Digital HD, com capacidade de aumento até 1600x – Marca Durawell, foi utilizado. As medidas foram realizadas aleatoriamente em 10 pontos da face exposta de cada filme.

Devido à elevada higroscopicidade dos filmes contendo plastificante etilenoglicol, os ensaios foram performados com um intervalo de até 1 minuto apenas, de modo à evitar erros estatísticos associados à deformação dos filmes por absorção de água ou absorção completa da gota. Dessa forma, os resultados foram comparados em no mínimo triplicata, considerando a gota em t_0 (Tempo inicial) = 3 segundos e t_f (tempo final) = 1 minuto.

Absorção de umidade

A determinação da absorção de umidade dos filmes foi realizada com base nas normas ASTM D5229/D5229M (2014) e ASTM E 104-02 (2012). Dessa forma, foram selecionadas quatro amostras de aproximadamente 2x3 cm, de massa semelhantes (medidas devem ser realizadas em no mínimo triplicata), cada frasco contendo amostras de composições distintas.

Os filmes dos quais as amostras foram retiradas foram armazenados em dessecador com sílica por 48h previamente ao início do ensaio, para extração da umidade superficial remanescente. Estas foram então pesadas e colocadas em frascos fechados sob umidade controlada, obtida com o emprego de solução salina saturada em NaCl, simulando atmosfera de umidade relativa próxima à 75%. A manutenção do ambiente salino foi feita à cada medida, em ambiente isolado, mantido em estufa à temperatura média de 35°C. Os frascos contendo os filmes demonstram a metodologia utilizada e podem ser vistos na Figura 17.

Figura 17 - Recipientes contendo as amostras para ensaio de umidade, em umidade relativa próxima à 75%.



Fonte: Autor

Foram realizadas medidas de massa durante 8 horas de exposição, em intervalos de 1 hora e 30 minutos entre cada medição, em uma balança analítica da marca Marte – modelo AY220, com precisão de .0001g, sendo posteriormente a diferença de massa atribuída à umidade absorvida pela amostra, podendo ser expressa pela Equação (1).

$$M, \% = \left(\frac{W_i - W_o}{W_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

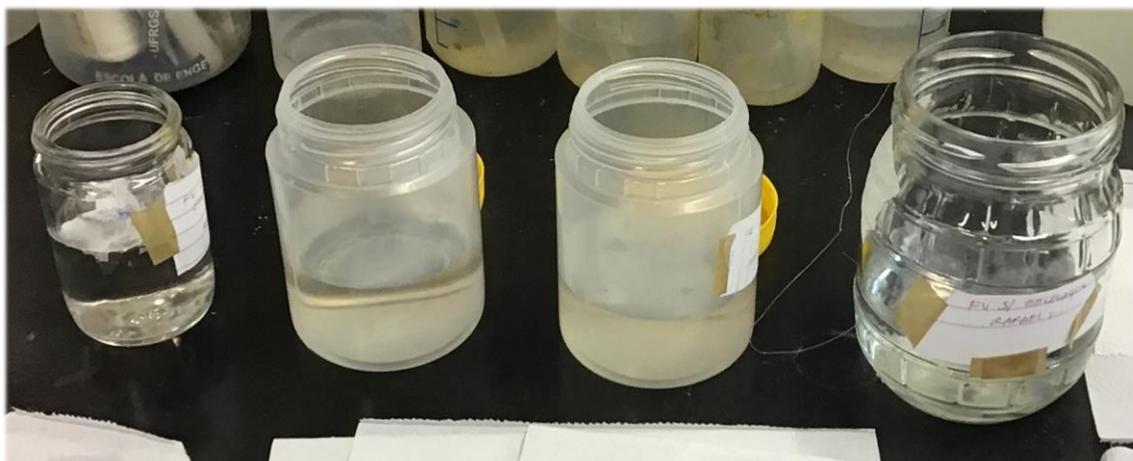
W_i = Massa do Espécimen no momento da medida [g];

W_o = Massa inicial do espécimen (seco) [g].

Absorção de água

A determinação da absorção de água dos filmes ocorreu seguindo o embasamento teórico existente na Norma técnica *ASTM D570-98 – Standard Test Method for Water Absorption of Plastics (2018)*. Dessa forma, foram selecionadas quatro amostras de massa semelhantes. Os filmes dos quais as amostras foram retiradas foram armazenados em dessecador com sílica por 48h previamente ao início do ensaio, para extração da umidade superficial remanescente. Estas foram previamente pesadas e, posteriormente, inseridas em 100mL de água destilada, contida em frascos abertos, deixados à temperatura ambiente. A Figura 18 ilustra a metodologia utilizada para imersão dos filmes em água.

Figura 18 - Recipientes contendo as amostras em água destilada.



Fonte: Autor

Foram realizadas medidas de massa durante 14 dias de exposição, em uma balança analítica – marca Marte; modelo AY220, com precisão de 0,0001g, sendo posteriormente a diferença de massa atribuída à quantidade de água absorvida pela amostra, podendo ser expressa por meio das Equações (2) e (3).

$$\text{Ganho de massa, \%} = \left(\frac{M_i - M_c}{M_c} \right) \times 100 ; \quad (2)$$

$$\text{Massa Solúvel perdida, \%} = \left(\frac{M_c - M_r}{M_c} \right) \times 100 ; \quad (3)$$

Onde:

M_i = Massa após imersão, pesada logo após retirada do meio;

M_c = Massa condicionada; inicial;

M_r = Massa recondicionada; pesada logo após processo de secagem;

Sendo a equação (2) considerada em casos em que há maior **absorção** de água por parte dos compostos presentes nas amostras e a equação (3) empregada quando há prevalência de perda de massa dos compostos presentes nas amostras.

Ecotoxicidade

O ensaio de Ecotoxicidade foi performedo com base em uma adaptação da metodologia descrita por Fiskesjö (1985) de análise ecotoxicológica *Allium Cepa* L. A análise foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, selecionados previamente de maneira aleatória, 5 grupos contendo 6 bulbos do vegetal *Allium Cepa*. O crescimento de raiz foi estimulado para cada um dos vegetais por meio da imersão dos bulbos em água filtrada - aproximadamente 50mL, contidos em recipientes de poliestireno e mantidos à temperatura ambiente por 48 horas. O passo seguinte foi a exclusão dos bulbos com menor crescimento de raiz e/ou ausentes de crescimento em cada grupo, restando então 4 vegetais por grupo com raízes plenamente desenvolvidas. As raízes foram todas removidas com o auxílio de uma pinça previamente à segunda etapa.

Em um segundo momento, os 5 grupos foram divididos de modo a conter os filmes de diferentes composições, sendo um deles o grupo controle. As Figuras 18 e 19 ilustram o arranjo montado para realização do ensaio e posterior processo de seleção de bulbos.

Figura 19 – Arranjo utilizado no ensaio de ecotoxicidade.



Fonte: Autor

Figura 20 - Exclusão dos bulbos com menores raízes e ausentes de crescimento de raiz.



Fonte: Autor

As análises foram realizadas em no mínimo triplicata, sendo assim, performadas com filmes de dimensões (2x3 cm, aproximadamente) e massas semelhantes, variando de acordo com cada composição. Nesta etapa, os vegetais foram novamente alocados dentro dos respectivos recipientes, contendo os filmes imersos.

A intenção de tal experimento foi a de avaliar a ocorrência de liberação de substâncias tóxicas por parte dos filmes de diferentes composições, quando dispostos no meio ambiente e durante o seu processo de degradação em meio aquoso. Nessa fase, o crescimento das raízes foi estimulado por 5 dias. A ecotoxicidade foi avaliada a partir da comparação do comprimento das raízes dos bulbos durante os cinco (5) dias. A medição das raízes dos bulbos foi feita com o auxílio de uma régua graduada. Finalmente, o pH das soluções remanescentes também foi analisado. Para tal, foi utilizado um pHmetro portátil da marca AKSO, modelo AK90.

Biodegradação

O ensaio de biodegradação por compostagem foi realizado seguindo uma adaptação do embasamento teórico existente na Norma técnica ASTM G 160 – 03 (2003). As análises foram realizadas em triplicata, sendo assim, performadas com filmes de dimensões e massas semelhantes (aproximadamente 5x5 cm, com massas iniciais variando de acordo com cada composição. As medidas de massa foram realizadas novamente, após os períodos de 20 e 35 dias, posteriormente à inserção dos filmes em solo adubado adquirido comercialmente (Marca Terral), ocorrendo com a retirada de uma amostra por vez. Foi avaliada a modificação no aspecto visual das amostras de filmes, objetivando registrar a ocorrência de degradação. Posteriormente, estas foram limpas, secas e pesadas para avaliar a perda de massa sofrida, conforme demonstrado na Figura 20.

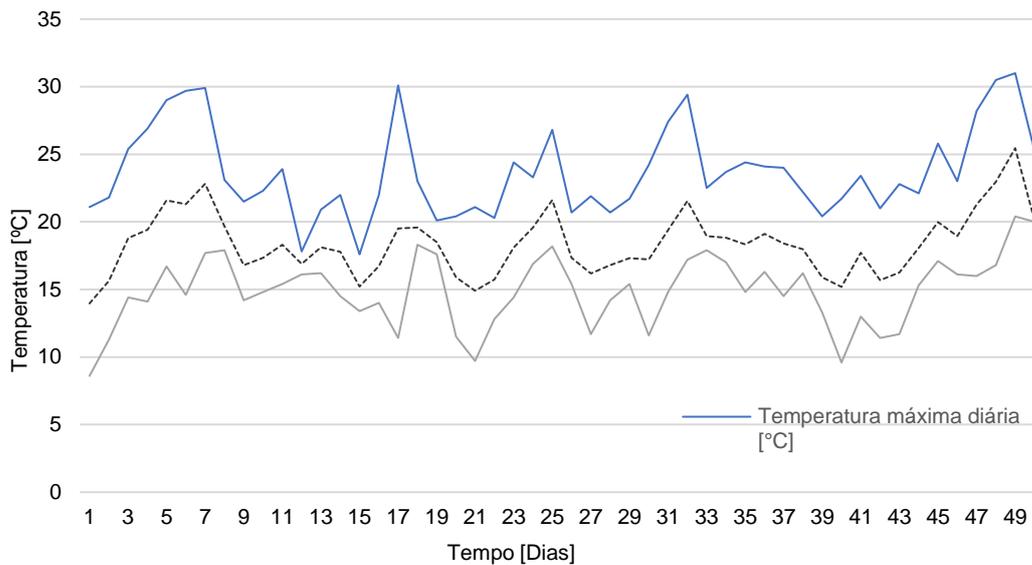
Figura 21 - Coleta das amostras para pesagem durante ensaio de biodegradação.



Fonte: Autor

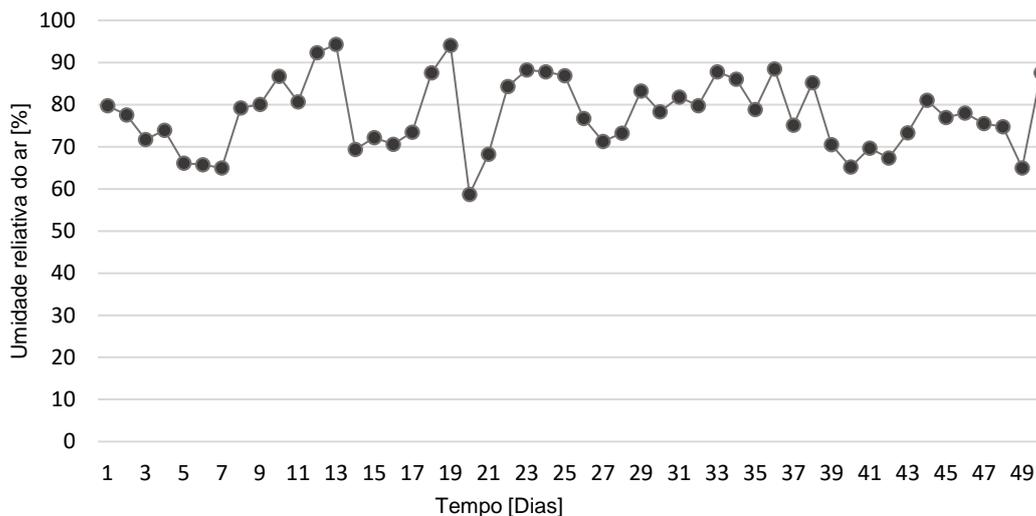
Além da medida de massa, o pH do solo utilizado foi medido 3 vezes em um total de 35 dias, sendo a primeira medida realizada no início do ensaio, a segunda medida no vigésimo dia e a demais após 15 dias a partir da segunda análise. Para tal, foi utilizado um pHmetro portátil da marca AKSO, modelo AK90. O controle de temperatura e umidade relativa do ar foi feito, a partir de dados metrológicos gerados nos boletins mensais do INMET – Instituto Nacional de Metrologia, durante o período de 6 de setembro à 11 de outubro de 2021, para a cidade de Porto Alegre, bairro Petrópolis (Latitude: $30^{\circ} 01' 59''S$; Longitude: $51^{\circ} 13' 48'' W$ (IBGE, 2021)). Estes dados podem ser visualizados nas Figuras 21 e 22, referentes às variações de temperatura e umidade relativa do ar, respectivamente, registrados durante o período de ensaio.

Figura 22 - Dados metroológicos de temperatura registrados durante o período de ensaio.



Fonte: Instituto Nacional de Metrologia (2021).

Figura 23 - Dados metroológicos mensais de umidade relativa registrados durante o período de ensaio.



Fonte: Instituto Nacional de Metrologia (2021).

4.4 Análise estatística e tratamento dos dados

Todos os ensaios foram realizados em no mínimo triplicata. ANOVA de fator único e o teste de Tukey foram usados para verificar diferenças estatísticas entre os grupos com 95% de confiança. As análises de variância foram realizadas utilizando os softwares Microsoft Excel 2017 e Past, versão 4.03.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo objetiva descrever detalhadamente os resultados obtidos nas análises performadas nas etapas I e II de desenvolvimento de filmes de acetato de celulose.

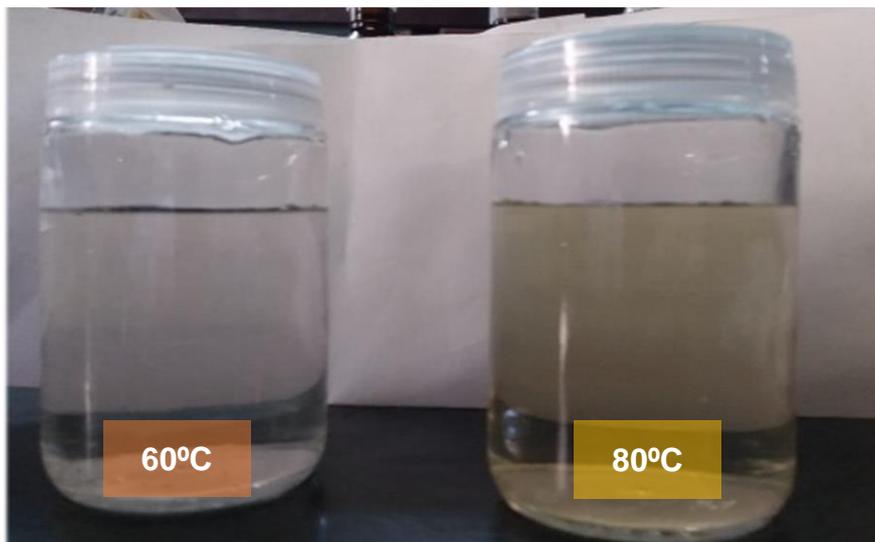
5.1 Resultados da Etapa I

5.1.1 Determinação dos parâmetros ótimos de limpeza

Durante a primeira etapa, foram performados os testes para limpeza e tratamento das ponteiros já utilizadas, bem como a definição da metodologia a seguir segundo bibliografia definida. No início desta etapa, observou-se que, a formação de pasta celulósica, proveniente do papel envoltório das ponteiros, gerou efeitos negativos na solução, pois impactou reduzindo a ação da água na solubilização das substâncias presentes nas bitucas, evidenciando a importância de retirada do papel envoltório antes do processo de limpeza, seguindo assim, o procedimento proposto por FENZO, *et al.* (2019).

Referente à temperatura de tratamento, os resultados foram analisados pelo aspecto visual da solução gerada, sendo o meio resultante do teste performado à 80°C, mais turvo (indicando maior solubilização dos compostos presentes nas bitucas), conforme ilustrado na Figura 22. Os resultados gerados para a amostra de 60°C não foram satisfatórios conforme referenciado por por FENZO, *et al.* (2019), com base nos resultados da análise visual realizada. O mesmo pode ser observado na Figura 23.

Figura 24 – Efluente obtido após o processo de limpeza com água a diferentes temperaturas.



Fonte: Autor

Resultados também indicaram que a implementação de uma etapa de extração adicional com álcool etílico foi efetiva, com base na redução da turbidez da solução remanescente. Esta etapa é responsável pela solubilização de grande parte dos compostos orgânicos não solúveis em água presentes nas ponteiras, bem como composto(s) plastificante(s) presente(s), como a triacetina, por exemplo. A Figura 24 apresenta os resultados obtidos após o processo de limpeza sequencial com álcool etílico.

Figura 25 – Efluentes gerados logo após tratamento de limpeza com álcool.

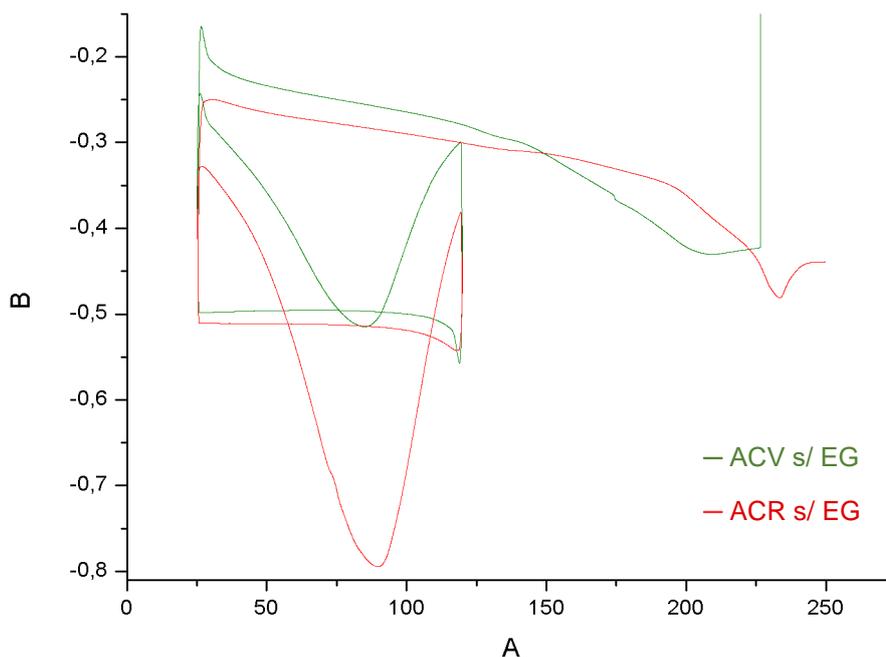


Fonte: Autor

5.1.2 Análise Térmica de DSC

Análise de DSC também foi performeda, porém, apenas para os filmes ACR s/ EG e ACV s/ EG. Os resultados podem ser observados na Figura 41.

Figura 26 - Curvas de DSC para os filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG



Fonte: Autor

Como pode-se observar, a primeira varredura foi utilizada para desorção de água, na faixa 25-120°C no caso dos dois filmes analisados, seguida de um resfriamento, até 25°C e então ocorrência de uma segunda varredura. A temperatura de fusão do filme recuperado não foi identificada, visto que o pico endotérmico em aproximadamente 233° (filme ACR) e 200°C (filme ACV) podem estar associados aos eventos de relaxação da transição vítrea no material.

Segundo VIEIRA (2018), isso pode ser explicado pelo fato de que a triacetina e/ou demais possíveis plastificantes (neste caso, presentes no filme virgem apenas) – permitem maior mobilidade das cadeias poliméricas, diminuindo as interações intermoleculares entre as mesmas, fazendo com que ocorram variações nas temperaturas de transição vítrea e de fusão do polímero (neste caso, evidenciando o efeito da presença de plastificantes em reduzir a temperatura de transição vítrea, no caso da amostra de filme de AC virgem).

Estes eventos possuem entalpias de fusão de aproximadamente 4,1 J/g e 7,7 J/g, respectivamente. Ainda, segundo FENZO *et al.* (2020), a curva referente ao filme ACV s/ EG mostra um pico amplo devido à provável eliminação da triacetina ou demais possíveis aglutinantes presentes nas ponteiras. A transição vítrea medida para os filmes foram de aproximadamente 126,6°C para a amostra de filme ACR s/ EG e 122,9°C para a amostra de filme ACV s/ EG.

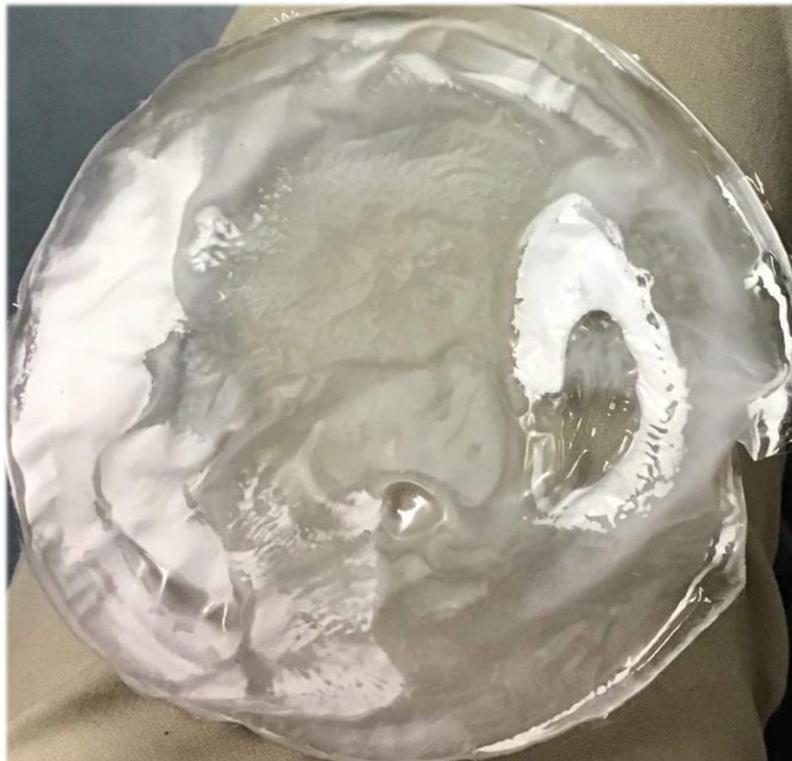
5.2 Resultados da Etapa II

5.2.1 Compatibilidade com solventes

A etapa da secagem com aquecimento em estufa gerou resultados importantes. O aquecimento dos filmes à 55°C após o processo de *Casting* acelera o processo de evaporação do solvente, além de manter o filme em ambiente de baixa umidade relativa, garantindo que o mesmo não absorva água durante processo de secagem. Tal feito garantiu que os filmes fossem gerados com aspecto mais translúcido, além de possuírem maior uniformidade morfológica superficial. De fato, conforme NGUYEN *et al.* (2020), a morfologia de filmes finos é frequentemente influenciada pelo seu histórico de processamento, como solventes e tratamentos térmicos. Outros parâmetros, como espessura e a dispersão mássica em polímeros semicristalinos desempenham papéis importantes de influência sobre a cristalização.

As Figuras 25 e 26 ilustram a diferença entre filmes de mesma composição, secos à diferentes temperaturas e condições após *Casting*.

Figura 27 - Filme ACV produzido via Casting e seco ao ar livre e temperatura ambiente.



Fonte: Autor

Figura 28 - Filme ACV produzido via Casting e seco em estufa, à temperatura de 55°C.



Fonte: Autor

Os parâmetros de solubilidade são empregados como ferramentas de previsão da compatibilidade entre polímeros e solventes. Segundo Hansen (1967), estas interações moleculares se apresentam em três tipos parâmetros, relacionando-os a três forças de ligação: forças de dispersão (δd), forças de pontes de hidrogênio (δh) e forças do tipo dipolo-dipolo (δp). Hansen e Barton (1967) tabularam o raio de interação a solubilidade parcial para diversos polímeros e solventes, com base na relação de parâmetros criados por eles, considerados coordenadas no chamado *Espaço Hansen*, no qual, quanto mais próximos dois pontos se encontram, maior a probabilidade de ocorrer dissolução entre os dois componentes.

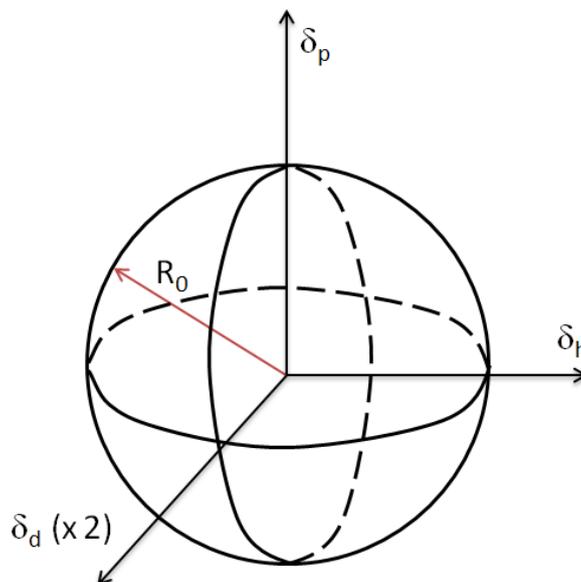
Para polímeros ou moléculas de massa molar elevada, muitas vezes a solubilidade não é um parâmetro obtido diretamente. Dessa forma, a mesma pode ser estimada com base em um diagrama dos parâmetros de solubilidade, através da determinação de um volume neste espaço tridimensional.

Assim, para que ocorra a solubilização desta molécula o ponto representante do parâmetro de solubilidade do solvente deve estar inserido no volume correspondente ao parâmetro de solubilidade do soluto.

Hansen propõe que o volume representante do parâmetro de solubilidade de um soluto deva ser descrito como sendo uma esfera de raio R_0 , o menor possível, na qual exista o maior número de solventes.

A escala de solubilidade é fornecida com base em um volume aproximado de solubilidade, com base na razão entre as distâncias dos raios dos solventes em estudo. O esquema de Coordenadas de solubilidade para solventes e solutos pode ser visto na Figura 27.

Figura 29 - Coordenadas de solubilidade para os solventes e solutos estudados.



Fonte: POLYMER PROPERTIES DATABASE, 2021

A distância das coordenadas do solvente até as do soluto, passando pelo centro da esfera de solubilidade é dada por meio da equação (4) (POLYMER PROPERTIES DATABASE, 2021):

$$R_a^2 = 4(\delta d_2 - \delta d_1)^2 + (\delta p_2 - \delta p_1)^2 + (\delta h_2 - \delta h_1)^2 \quad (4)$$

Na qual a distância R_a pode ser comparada com o raio de solubilidade do polímero, R_0 . O raio da esfera de solubilidade é frequentemente chamado de *raio de interação* e a razão R_a/R_0 a *diferença de energia relativa* (RED) do sistema:

$(R_a/R_0) > 1$: O componente não é solvente;

$(R_a/R_0) < 1$: O componente é solvente;

$(R_a/R_0) \sim 0$: Afinidades muito próximas. O componente pode causar inchamento.

Sendo RED igual a “0”, isto indica que não existem diferenças energéticas entre o solvente e o polímero, isto é, as interações em ambos são idênticas e a afinidade entre ambos é máxima, ou seja, a distância entre o solvente e o polímero é nula.

Sendo RED menor do que “1,0” a afinidade entre o solvente e o polímero é elevada. Se RED for maior do que “1,0”, a afinidade entre o solvente e o polímero é pequena e com o crescimento do valor de RED diminui progressivamente a afinidade entre os dois. A condição limite de solubilização, ou a condição de fronteira, ocorre quando o valor de RED é igual ou muito próximo a “1,0” (HANSEN, 1967; SKAARUP, 1967; BARTON, 1975).

No processo de definição da composição dos filmes, foram testados os solventes acetona e acetato de etila, considerando o uso de etilenoglicol e glicerol, como plastificantes. Os dados utilizados e os cálculos realizados com base na metodologia de Hansen foram realizados, cujos resultados estão descritos nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Parâmetros de forças de interação para os solventes e solutos estudados.

Solvente / Solute	δD	δP	Δh	R0
Acetato de Celulose	14,90	7,10	11,10	12,40
Acetato de etila	15,8	5,3	7,2	18,1
Acetona	15,5	10,4	7,0	19,9
Glicerol	17,4	12,1	29,3	36,1
Etilenoglicol	17	11	26	32,9

Fonte: Dados coletados de <https://www.hansen-solubility.com/> (2021) e <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-solubility/hsp-basics.php> (2021).

Tabela 3 – Coordenadas de solubilidade para os solventes e solutos estudados.

Solvente	RED - AC	RED – Etilenoglicol	RED - Glicerol
Acetona	5,40	~0,65	~0,69
Acetato de etila	4,66	~0,60	~0,65

Fonte: Dados coletados de <https://www.hansen-solubility.com/> (2021) e <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-solubility/hsp-basics.php> (2021).

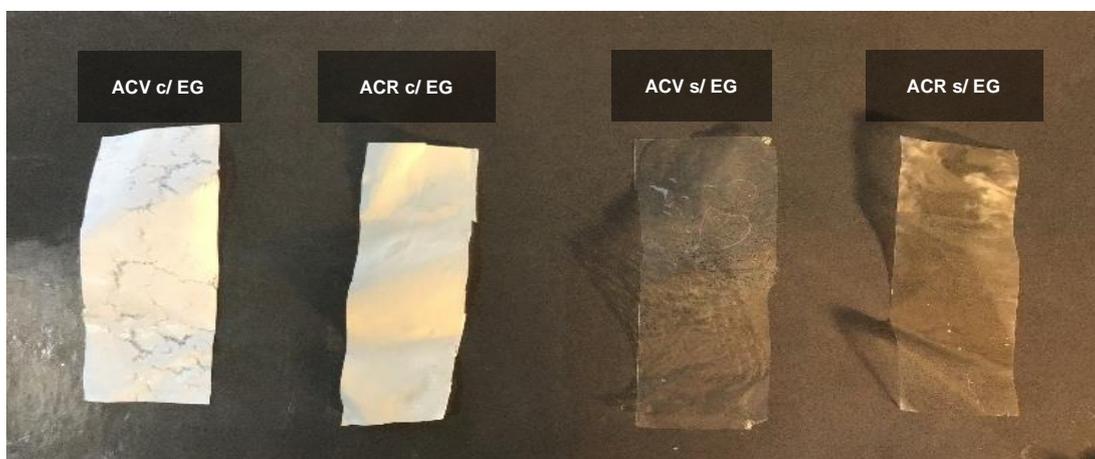
Como pode-se observar, o uso dos plastificantes Glicerol e Etilenoglicol apresentaram valores de solubilidade próximos nos dois solventes, sendo o etilenoglicol o mais solúvel, por apresentar um valor de RED inferior nos dois casos. A análise dos valores obtidos permite concluir que tanto o solvente acetona quanto o acetato de etila apresentaram valores adequados na solubilização do acetato de celulose, sendo ideal para a produção de filmes tipo ACR s/EG.

Entretanto, o solvente acetato de etila apresentou melhores valores na solubilização dos plastificantes frente à acetona, sendo o de menor valor o etilenoglicol – representando uma maior região de miscibilidade – e, conseqüentemente, sendo selecionado como o mais eficaz dentre os demais, quando em solução de acetato de etila e acetato de celulose. De fato, constatou-se experimentalmente a ocorrência de uma maior eficiência na dissolução do plastificante etilenoglicol em acetato de etila, devido à melhor compatibilidade entre os respectivos parâmetros de solubilidade. Este, em comparação, possui menor solubilidade em acetona, culminando de fato, na não-ocorrência de formação de filme após procedimento de secagem.

5.2.2 Aspectos e propriedades morfológicas

O aspecto físico dos filmes foi analisado, dado sua abrangente importância frente à aplicação como produto final. Os filmes produzidos nas condições estudadas podem ser vistos na Figura 28.

Figura 28 – Filmes de acetato de celulose obtidos com as distintas composições.



Fonte: Autor

É notória a diferença de opacidade entre o filme recuperado e o filme virgem, bem como quando comparados com os filmes produzidos com plastificante.

Esses resultados indicam a eficiência do plastificante em reduzir as interações secundárias polímero-polímero, impactando na redução de cristalinidade do mesmo, além de modificar algumas propriedades intrínsecas, como temperatura de transição vítrea e de fusão (BRYDSON, 1999; GAUDIO *et al.*, 2021).

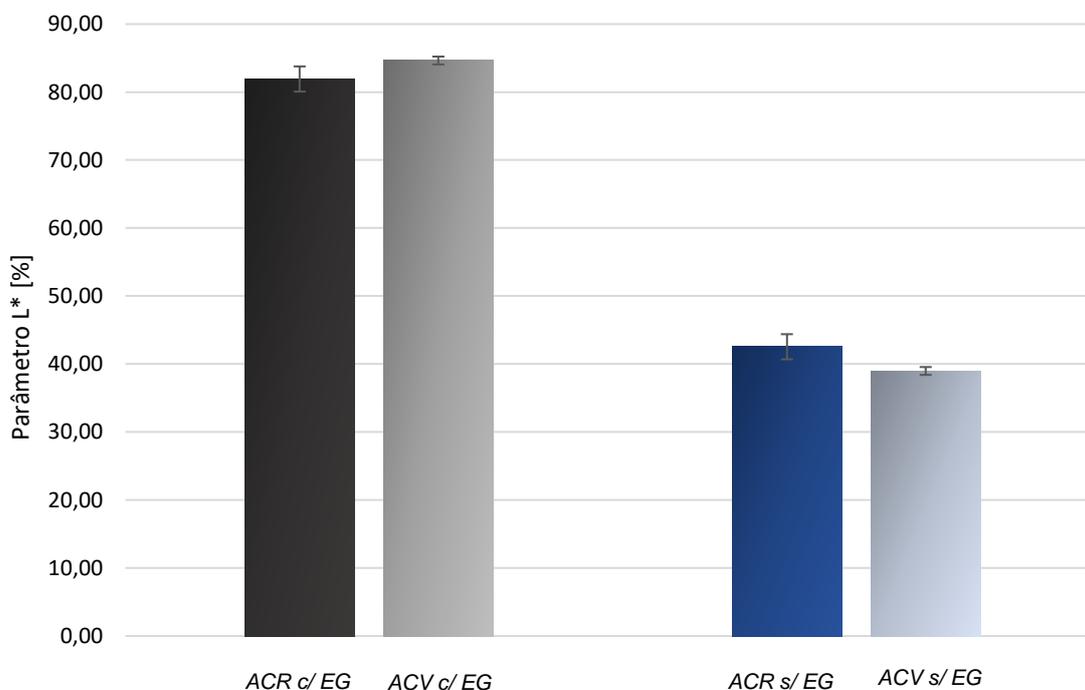
Para melhor avaliar a influência do processamento sobre a coloração e sobre propriedades óticas das amostras, analisou-se os resultados obtidos por análise colorimétrica. A tabela 4 indica os resultados registrados nas análises de colorimetria. Já a Figura 29 ilustra a comparação entre os resultados obtidos para o parâmetro L* para os filmes de diferentes composições.

Tabela 4 – Resultados das análises durante ensaio de colorimetria.

Filme	L*	a*	b*	Brilho
ACR c/ EG	81,92 ± 1,85 ^a	0,71 ± 0,44 ^a	6,10 ± 2,22 ^a	3,58 ± 0,47 ^a
ACV c/ EG	84,64 ± 0,75 ^b	-0,31 ± 0,19 ^b	0,42 ± 0,20 ^b	3,81 ± 0,12 ^a
ACR s/ EG	42,54 ± 0,58 ^c	-0,03 ± 0,03 ^c	1,78 ± 0,53 ^c	18,46 ± 0,43 ^b
ACV s/ EG	38,98 ± 0,23 ^d	-0,19 ± 0,09 ^d	-0,34 ± 0,04 ^d	15,51 ± 1,71 ^c

Fonte: Autor. Diferenças significativas entre as médias foram identificadas pelo Teste de Tukey (teste p < 0,05), no qual letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança.

Figura 29 – Comparação dos dados obtidos para o parâmetro de luminosidade (L*).



Fonte: Autor

Pode-se observar a partir dos dados gerados valores de luminosidade dos filmes contendo etilenoglicol superiores aos filmes sem adição de plastificantes. Esses valores indicam maior tendência à cor branca para os filmes contendo plastificante, sendo a amostra de filme ACV c/ EG a que possui maior valor. Antagonicamente, tais resultados podem ser comparados com os valores de brilho. Os filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG apresentam resultados bastante expressivos quando comparados às amostras de filmes contendo plastificantes. Isso se relaciona ao fato de estas amostras apresentarem maior translucidez, enquanto que as demais tendem a apresentar maior opacidade.

De fato, as propriedades demonstradas relacionam-se diretamente com o aspecto morfológico dos filmes. Segundo GUERRINI *et al.* (2004), o brilho é um fenômeno reflexivo medido num ângulo pré-determinado e, em geral, quanto mais lisa a superfície de um filme, maior o brilho desta, pois esta propriedade é função da rugosidade superficial, dependente das condições de processo e das propriedades reológicas do material (*apud* COFFERRI, 2020).

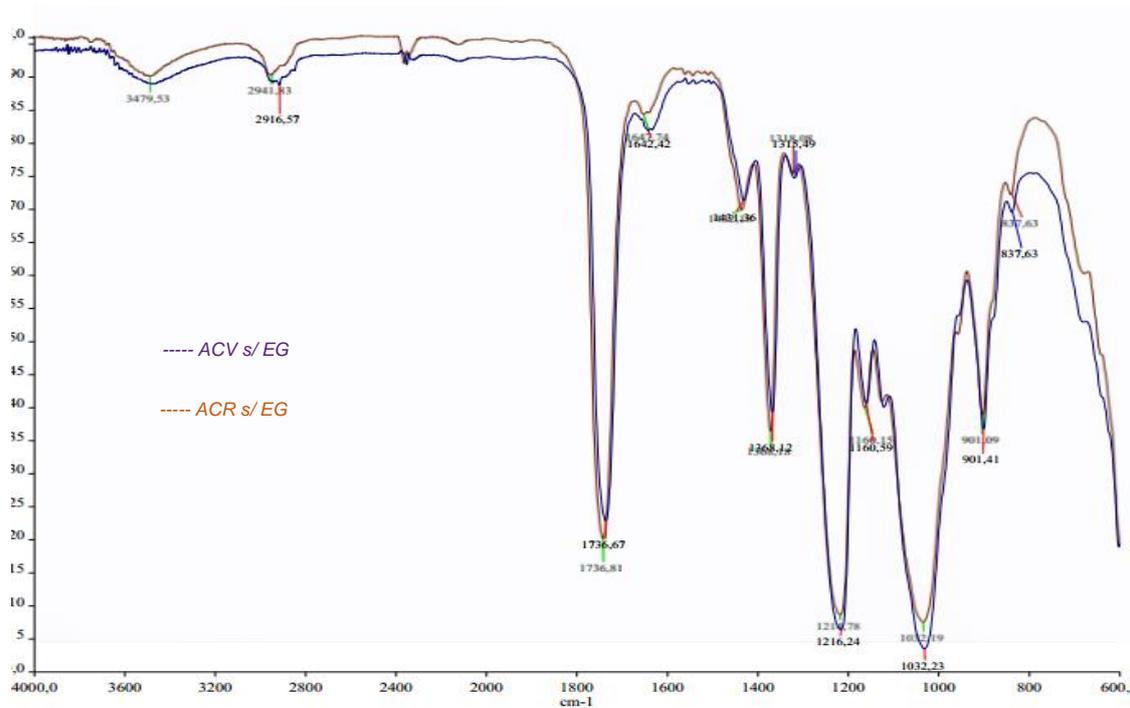
O parâmetro b^* indica claramente uma tendência maior ao amarelamento para os filmes de composição ACR, sendo estes valores intermediados pelo fator a^* , cuja tendência para estes filmes é a cor avermelhada. Já no caso dos filmes tipo ACV, os valores de b obtidos foram próximos de zero, indicando sua tendência à cores frias, como o azul neste caso.

5.2.3 Análises químicas

A análise de FTIR foi realizada, objetivando analisar a ocorrência de degradação do AC ou alguma modificação significativa nos filmes recuperados obtidos, comparados dois a dois, de acordo com sua composição. Esta análise foi conduzida por meio da comparação entre os filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG, e, logo após, descrita a discussão relacionada ao espectro dos filmes ACV c/ EG e ACR c/ EG.

Os espectros sobrepostos das amostras de filmes ACV s/ EG e ACR s/ *etilenoglicol* são mostrados na Figura 39.

Figura 30 – Espectros de FTIR dos filmes “ACV s/ EG” e “ACR s/ EG” sobrepostos.



Fonte: Autor

Segundo FENZO et al. a região entre 3700 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , precisamente 3470 cm^{-1} , é possível observar a faixa estendida atribuída ao estiramento da banda O–H derivado da adsorção de água. Nessa região, percebe-se uma pequena diferença na forma do pico na região de absorção, podendo ser associada ao processo de desacetilação, sendo mais expressiva

para o filme *ACV s/ etilenoglicol*, devido ao seu maior grau de acetilação. FREITAS et al., descrevem que as bandas *O–H* na região de 3480 cm^{-1} , *C–O* em cerca de 1750 cm^{-1} e *C–H* em cerca de 1370 cm^{-1} podem ser usadas para indicar a degradação do AC. No entanto, como esses materiais contêm de 20 à 40% de plastificante triacetina em sua composição, a interpretação dos dados se torna complicada devido à possibilidade de sobreposição de picos frente ao acetato de celulose, devido à seu espectro de absorção em mesma região. À medida que o material se deteriora, ocorre a perda de grupos de acetatos e, portanto, uma redução na magnitude do pico *C–O* e um crescimento no pico *O–H* à medida que o polímero retorna à celulose.

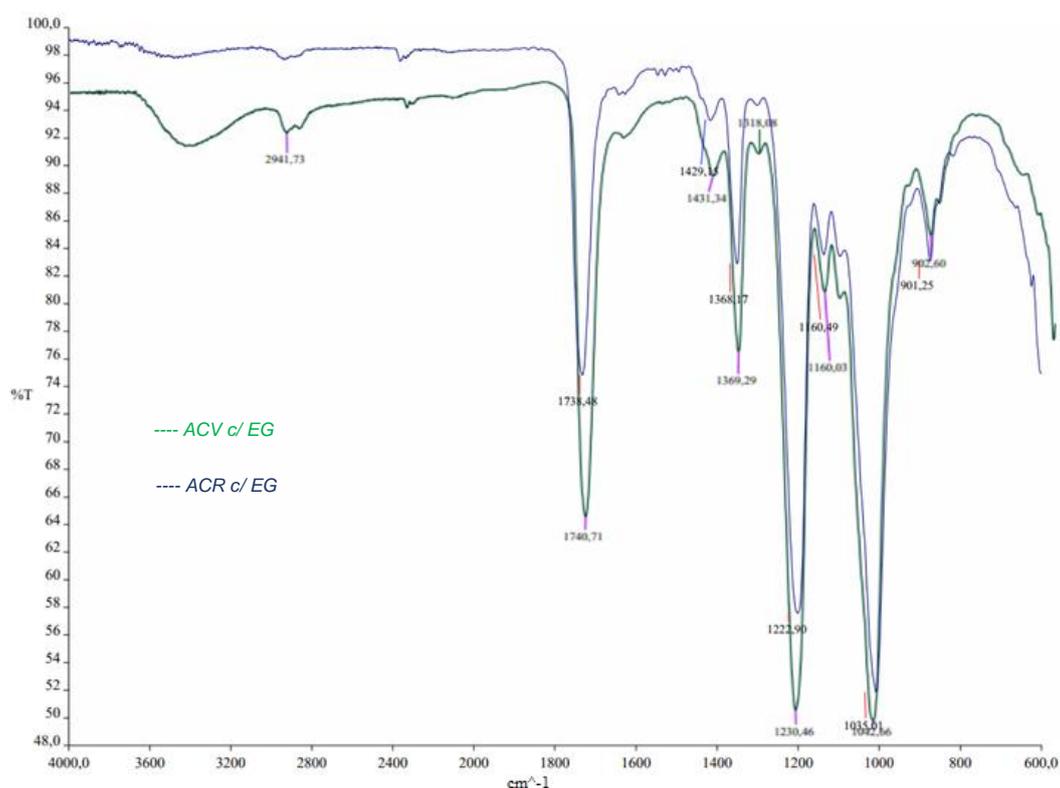
O estiramento simétrico e assimétrico característico dos grupos metila é identificado na proximidade das bandas em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} . Essas bandas estão conectadas ao pico acentuado em 1432 cm^{-1} devido à presença das ligações *–CH₂–* nas ramificações dos grupos etila. As bandas características de acetato de celulose foram destacadas e a típica faixa de estiramento de carbonila do grupo acetato é muito intensa e pode ser facilmente identificada, na região isolada do espectro FTIR à 1738 cm^{-1} (*ACR s/ EG*) e 1736 cm^{-1} (*ACR s/ EG*), ocorrendo um deslocamento de número de onda para os dois filmes, (ou seja, menos próxima de 1740 cm^{-1} , região característica de absorção do acetato de celulose) possivelmente associado à presença do composto triacetina no filme *ACV s/ EG* e devido à ocorrência de desacetilação durante o processo de limpeza realizado nos filmes de composição *ACR s/ EG*.

Bandas de grupos metila ou hidroxila no plano ocorrem à 1368 cm^{-1} e uma faixa em 1214 cm^{-1} (*ACV s/ EG*) e 1216 cm^{-1} (*ACR s/ EG*) ligada ao estiramento da ligação *C–O* dos grupos acetila, sendo menos acentuada para o filme *ACR s/ EG*, possivelmente relacionado à maior degradação dos grupos e/ou sobreposição com picos de absorção de demais componentes não-identificados presentes no filme. Segundo FREITAS et al., a assimetria do pico nesta região pode indicar claramente o efeito do processo de desacetilação (nos dois casos).

Finalmente, o estiramento assimétrico do grupo éster C–O–C à aproximadamente 1160 cm^{-1} para os dois filmes e os modos vibracionais da ligação C–O em moléculas de celulose, que geram uma banda centrada em aproximadamente 1030 cm^{-1} , são notados ($\sim 1032\text{ cm}^{-1}$ para os dois filmes), sem distinção relevante entre os dois espectros.

Os espectros sobrepostos dos filmes *ACV c/ EG* e *ACV s/EG* em sua composição, os espectros sobrepostos das amostras de filmes são relatados na Figura 40.

Figura 31 – Espectros de FTIR dos filmes “ACV c/ EG” e “ACR c/ EG” sobrepostos.



Fonte: Autor

Nesta análise, pode-se considerar uma diferença significativa entre os picos na região próxima de 3470 cm^{-1} . Assim como para o filme composto unicamente de acetato de celulose virgem, o filme *ACV c/ etilenoglicol* contém de 20 à 40% de plastificante triacetina em sua composição, tornando a interpretação dos dados mais difícil, devido à possibilidade de sobreposição de picos nas regiões de absorção das carbonilas referentes ao acetato de celulose.

O estiramento de grupos metila pode ser identificado na proximidade da banda em torno de 2940 cm^{-1} no caso do *ACV c/ etilenoglicol*, sendo menos

expressiva no espectro do filme recuperado. Isso pode indicar menor grau de substituição no acetato de celulose recuperado, ou degradação por liberação de etilenoglicol - o que pode ocorrer para os dois filmes durante o processo de secagem. De fato, O etilenoglicol, quando exposto à atmosfera é degradado pela reação com radicais hidroxila; a meia-vida para o composto puro é estimada entre 0,3 e 3,5 dias (WHO, 2020).

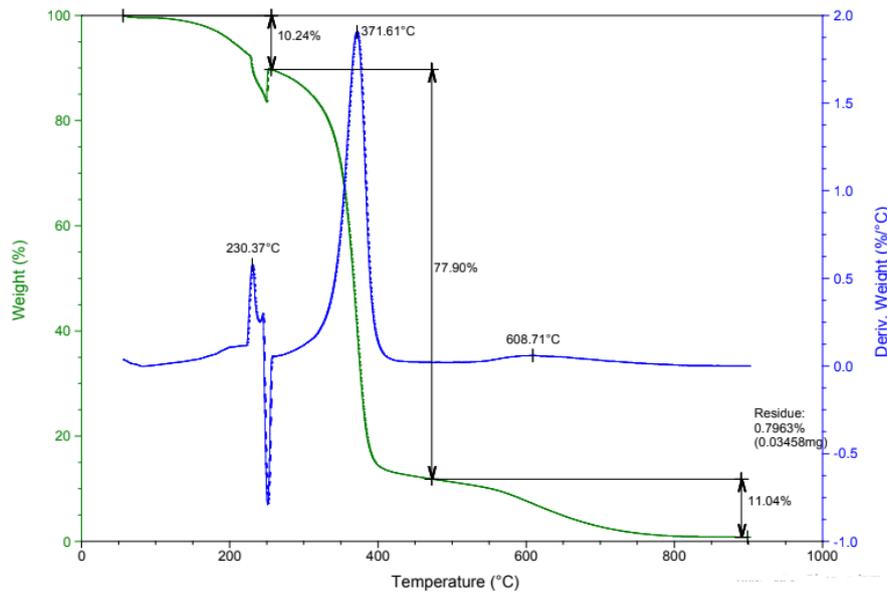
As bandas características de acetato de celulose foram identificadas, estando na região isolada do espectro à 1740 cm^{-1} para o filme ACV c/ etilenoglicol) e 1738 cm^{-1} (ACR c/ etilenoglicol). Tal deslocamento no espectro do filme recuperado também pode ser associado à ocorrência de desacetilação durante o processo de limpeza, bem como possíveis efeitos causados por compostos orgânicos não identificados na composição do acetato de celulose recuperado. Bandas de grupos metila ou hidroxila no plano ocorrem à 1368 e 1369 cm^{-1} . uma faixa em aproximadamente 1222 cm^{-1} (ACR) e 1230 cm^{-1} (ACV), ligada ao estiramento da ligação C–O dos grupos acetila, sendo mais acentuada para o filme ACV, provavelmente causado pela presença de triacetina além de acetato de celulose.

Finalmente, o estiramento assimétrico do grupo éster C–O–C à aproximadamente 1160 cm^{-1} para os dois filmes, além dos modos vibracionais da ligação C–O em moléculas de celulose, que geram uma banda centrada em aproximadamente 1030 cm^{-1} (sendo a mais próxima desse número de onda o filme de composição ACR, provavelmente associado à maior quantidade de celulose livre).

5.2.4 Análises térmicas

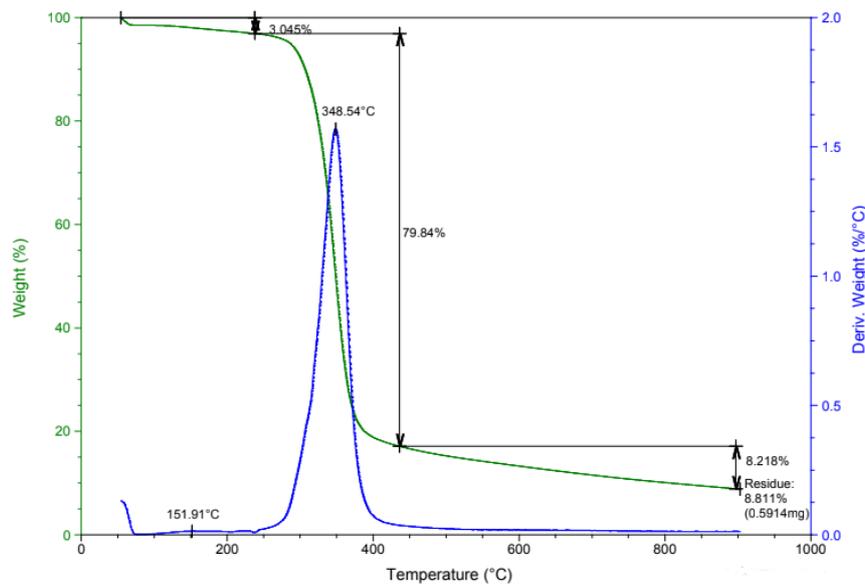
Por meio dos resultados da análise termogravimétrica se buscou avaliar, a partir dos dados de perda de massa com o aquecimento, as diferenças existentes entre os filmes recuperados em relação aos filmes virgens. As Figuras 42 e 43 representam as curvas de TG e DTG das amostras ACV s/ EG e ACR s/ EG, respectivamente.

Figura 33 – Curvas de TG e DTG referentes a degradação de filme tipo ACV s/ EG.



Fonte: Autor

Figura 34 – Curvas de TG e DTG referentes a degradação de filme tipo ACR s/ EG.



Fonte: Autor

Para o filme ACV s/ EG, é possível observar que na faixa de temperatura de ambiente a 230 °C aproximadamente, a ocorrência de degradação com 10,24% de perda de massa correlacionada.

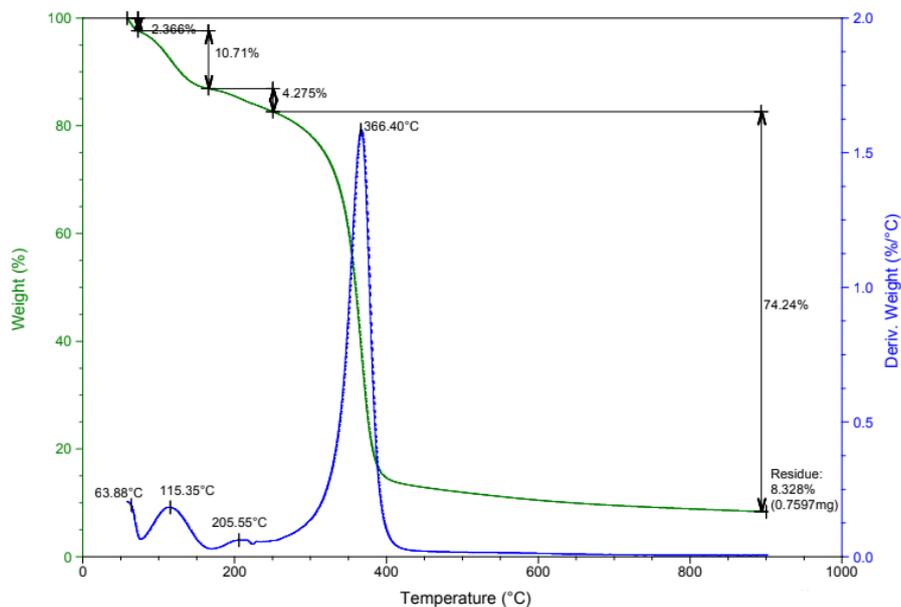
Segundo FENZO et al., este evento pode estar relacionado à decomposição do composto plastificante presente no processo de realização de filtros e à etapa de deacetilação com liberação de ácido acético. Esse evento mostra-se menos evidente no caso do material recuperado, visto que o processo de limpeza com etanol solubiliza o composto tracetina presente na composição das ponteiros, além de possuir menor quantidade de AC presente, restando assim, apenas uma parte menor de plastificante remanescente (Perda de massa de aproximadamente 3% apenas).

Na faixa de temperatura de 250 °C a 450 °C, ocorreu a etapa de degradação de quase 80% de massa perdida; esta etapa de degradação diz respeito ao processo de degradação térmica do acetato de celulose com taxa máxima de degradação correspondente à temperatura de 371,61°C para o filme ACV s/ EG e de 348,64°C para o filme ACR c/ EG, sendo esta menor provavelmente pela menor quantidade de AC íntegro devido ao processo de limpeza do material (FENZO *et al.*, 2020; BARUD *et al.*, 2007) podendo tal instabilidade térmica também estar associada ao histórico de utilização do material.

O resíduo das medidas é de aproximadamente 11% do peso inicial para o filme ACV enquanto para o filme ACR c/ EG este processo ocorre com perda de 8,2% do peso inicial. Essa diferença na quantidade de resíduo também pode estar associada com a maior presença de compostos variados na amostra recuperada, evidenciado na maior proporção de resíduos ao final da análise.

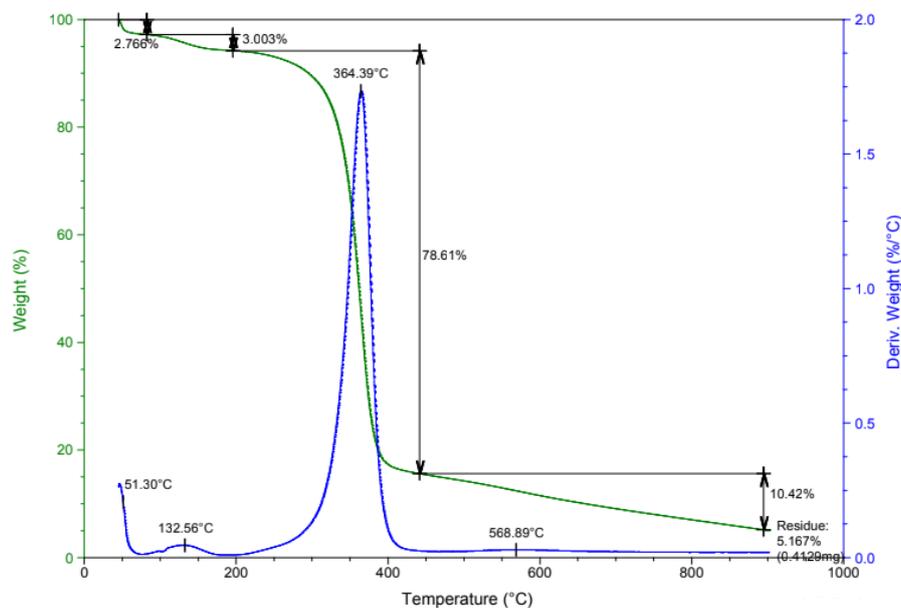
As análises também foram realizadas para os filmes ACV c/ EG e ACR c/ EG. As Figuras 44 e 45 representam as curvas de TG e DTG obtidas para as amostras analisadas, respectivamente.

Figura 42 - Curvas de TG e DTG referentes a degradação de filme tipo ACV c/ EG.



Fonte: Autor

Figura 43 - Curvas de TG e DTG referentes a degradação de filme tipo ACR c/ EG.

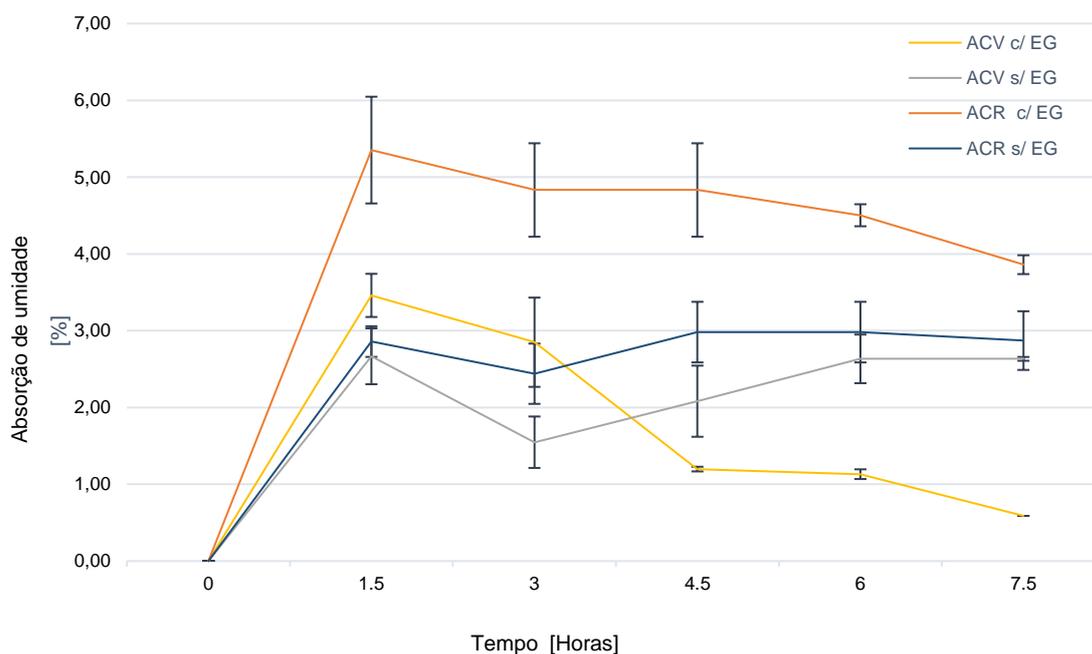


Nestas, pode-se observar a ocorrência do evento de decomposição do componente plastificante etilenoglicol, por volta de 200°C, nos dois casos. De fato, a temperatura de ebulição do etilenoglicol é de aproximadamente 197°C (MERCK, 2021), ocorrendo com maior intensidade no caso do filme ACV c/ EG. Nesta mesma região, ocorrem os mesmos eventos de degradação térmica dos componentes plastificantes presentes e de deacetilação com liberação de ácido acético, conforme documentado por FENZO *et al.* (2020).

5.2.5 Propriedades relacionadas à interação com a água

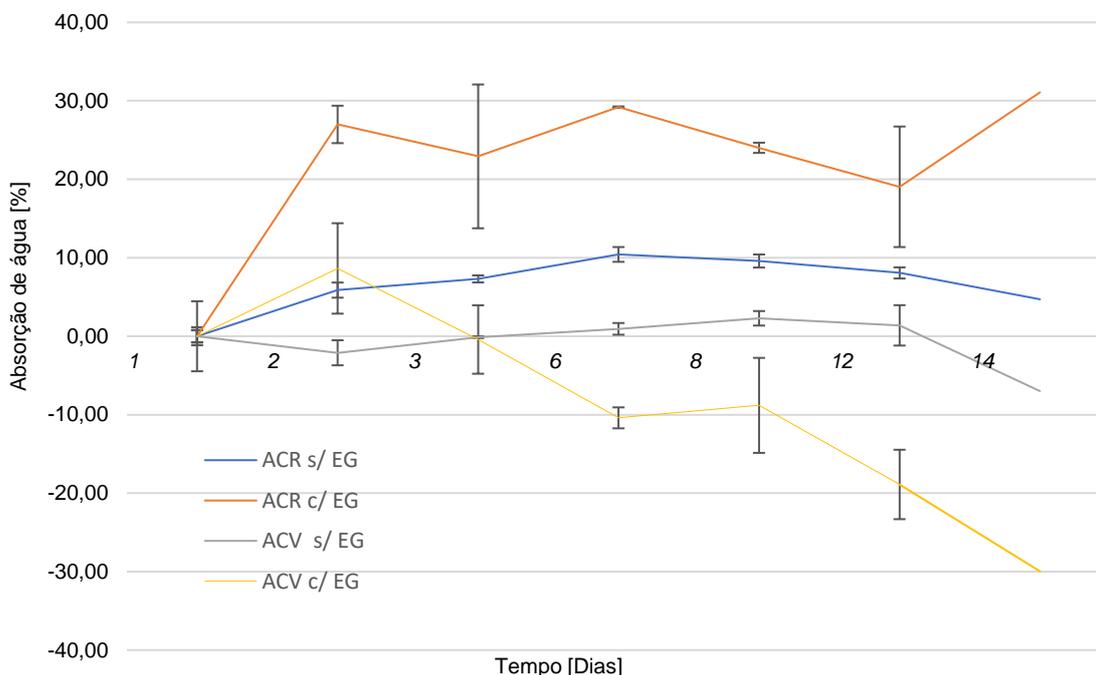
Para análise das propriedades relacionadas à degradação dos filmes por água, foram realizados os ensaios absorção de umidade, absorção de água e de ângulo de contato. As Figuras 30 e 31 mostram as curvas de umidade e absorção de água respectivamente em função do tempo.

Figura 34 - Perfil de comportamento dos filmes em relação ao ensaio de absorção de umidade em função do tempo.



Fonte: Autor

Figura 35 - Perfil de comportamento dos filmes em relação ao ensaio de absorção de água em função do tempo.



Pode-se perceber um comportamento bastante diferente do esperado para os filmes. Conforme os resultados, pode-se observar uma tendência ao ganho inicial de massa para todos os filmes, nos dois testes, conforme esperado. Porém, os eventos consecutivos diferem para os filmes, de acordo com cada composição, ocorrendo aparentes perdas de massa.

No ensaio de umidade pode-se notar uma tendência à maior perda de massa nos componentes ACV c/ EG e ACR c/ EG, sendo o filme recuperado o que mais absorve água durante o processo. Esse mesmo evento pode ser notado também no ensaio de absorção de água, ocorrendo a perda gradativa de massa nos dois casos após certo período. De fato, segundo EDGE et al. (1992), o acetato de celulose sofre hidrólise espontaneamente - potencializada por temperaturas e umidade mais elevadas ou contato com água através da liberação de ácido acético, causando conseqüentemente uma diminuição do grau de substituição por desacetilação. O ácido contido pode catalisar a hidrólise das ligações C-O da cadeia principal do polímero, reduzindo o comprimento da mesma (BALLANY et al. (2013). Esse pode ser o principal motivo associado à perda de massa excessiva nos filmes, visto que a formação de ácido acético implica na perda de massa dos filmes, que liberam este composto para o meio externo.

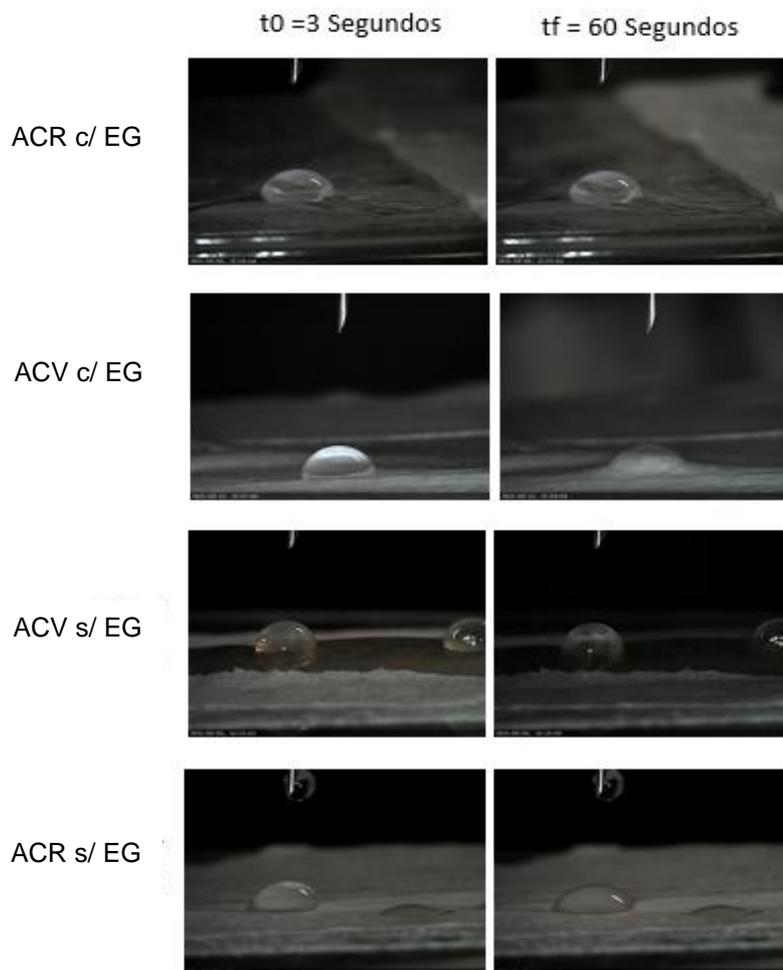
Uma justificativa para a maior absorção de água observada nos filmes contendo etilenoglicol (ACV c/ EG e ACR c/ EG) pode estar relacionada com a maior afinidade do plastificante com a água.

O fenômeno de degradação de compostos contendo etilenoglicol em meios ácidos é bem documentado. Glicóis, de forma geral, possuem a propriedade de miscibilidade completa com a água, bem como excelente higroscopicidade (SANTAMBROGUIO et al., 2016). A maior perda de massa ocorreu, nos dois casos, para o filme ACV c/ EG. Tal fator pode estar associado à presença do composto triacetina, além da presença do etilenoglicol, visto que este composto também sofre desacetilação, com liberação de ácido acético (PubCHEM, 2020), podendo influenciar diretamente na perda de massa do material – tal qual a dissociação do acetato de celulose – e, conseqüentemente, na redução do pH da solução. A migração e evaporação de plastificantes para o ambiente circundante durante degradação é um fenômeno bem documentado (SHASHOUA, 2012; GAUDIO et al, 2021). BALLANY *et al.* (2000) identificaram a perda de plastificante como um grande mecanismo de decomposição que ocorre em artefatos desenvolvidos em acetato de celulose.

Para os filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG a variação de massa foi menor nos dois testes, iniciando-se com ganhos progressivos e posteriormente sofrendo perda de massa, evidenciando a influência da presença do etilenoglicol nos filmes que tiveram maior degradação durante o ensaio (filmes ACV c/ EG e ACR c/ EG).

O ensaio de ângulo de contato também foi performedo. A hidrofobicidade superficial tem sido utilizada como um indicador importante no estudo da transferência de umidade em filmes poliméricos. Geralmente, é avaliada pelo ângulo de contato entre a superfície do filme e uma gota d'água. O ângulo de contato com a água aumenta com o aumento da hidrofobicidade superficial. (GAUDIO et al., 2021). Os resultados gerados no ensaio podem ser observados na Figura 32.

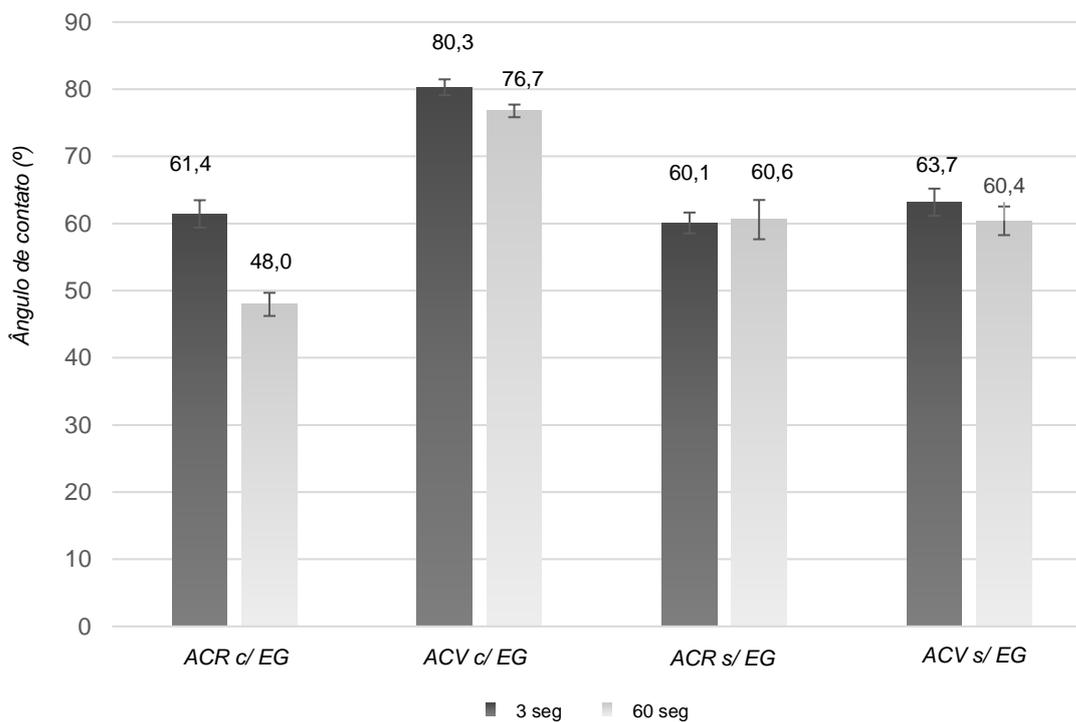
Figura 36 – Resultados gerados nos ensaios de ângulo de contato em função do tempo.



Fonte: Autor

A partir dos resultados gerados, pode-se observar que os filmes de acetato de celulose são materiais hidrofílicos, pois possuem ângulos de contato inferiores a 90°. De fato, os filmes ACV e ACR produzidos sem adição do plastificante etilenoglicol apresentam ângulos maiores. Logo após o contato da gota com a superfície do material, verifica-se alteração em sua forma, com um pequeno espalhamento. A comparação entre as medidas realizadas em função do tempo pode ser observada na Figura 33.

Figura 37 – Ângulo de contato médio medidos em 3 segundos e 60 segundos, respectivamente.



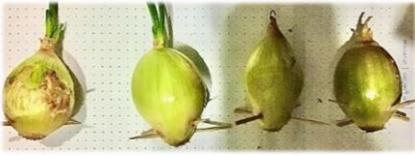
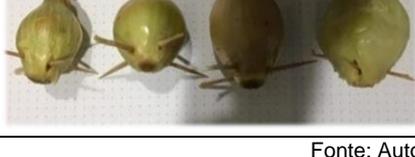
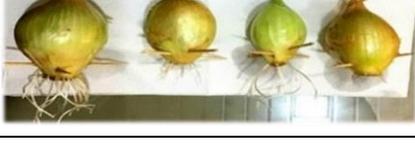
Fonte: Autor

Verifica-se uma maior tendência à ângulos menores quando as amostras possuem em sua composição o plastificante etilenoglicol. Isso ocorre provavelmente devido à sua elevada afinidade com água. Conseqüentemente, a deformação do filme é perceptiva desde o princípio para os filmes ACV c/ EG e ACR c/ EG. Fatores como os compostos químicos não eliminados no processo de reciclagem presentes na composição do filme podem contribuir positivamente para sua resposta ao contato com a água. A presença do componente triacetina também pode ser um fator influenciador no caso dos filmes virgens, devido à sua solubilidade em água da ordem de 7,17 g/100 ml (COSMOQUÍMICA, 2010) culminando com o maior espalhamento de gota por dissociação.

5.2.6 Biodegradação e ecotoxicidade

Após a seleção de bulbos para o ensaio de ecotoxicidade, o cultivo dos bulbos foi realizado à temperatura ambiente, por 5 dias. A tabela 5 apresenta as medidas realizadas para o comprimento médio das raízes, após o período de cultivo dos 5 grupos de bulbos. Já a tabela 6 mostra a evolução do crescimento das raízes, comparando diferentes períodos do ensaio.

Tabela 5 - Imagens dos grupos de amostras ao longo de 5 dias de ensaio

<i>Amostras</i> <i>Tempo</i>	<i>1º Dia</i>	<i>5º Dia</i>
Controle		
ACR c/EG		
ACR s/EG		
ACV c/EG		
ACV s/EG		

Fonte: Autor

A partir da análise dos comprimentos de raízes obtidos, é possível observar que o filme “ACR s/ EG” apresentou resultado não satisfatório ao teste, indicando considerável toxicidade ao meio ambiente.

Já a solução contendo o filme “ACR c/ EG” por sua vez, aparentemente não influenciou negativamente no crescimento de raízes no bulbo, visto que o comprimento médio das raízes para este bulbo foi de aproximadamente 1,02% superior à média do grupo controle, possivelmente indicando pouca toxicidade do meio aquoso. Uma explicação plausível para tal comportamento pode relacionar-se à presença do composto etilenoglicol na composição dos filmes. Esse produto é altamente biodegradável (meia-vida, 2-12 dias em solo) e não apresenta potencial de bioacumulação em organismos aquáticos. Também não apresenta toxicidade para os organismos aquáticos. Por não ser solúvel em gordura e de rápida degradação, os fatores de bioconcentração e bioacumulação são baixos (ATSDR, 1997).

Sua presença em solução pode ter gerado efeito positivo para o crescimento de raízes para os bulbos, inibindo a liberação de compostos tóxicos oriundos do acetato de celulose recuperado, criando um ambiente favorável e de baixa toxicidade, consequentemente reduzindo a ação de degradação sobre as mesmas. Isso explicaria também a diferença expressiva entre os comprimentos médios de raízes medidos nas soluções contendo os filmes “ACR c/ EG” e “ACR s/ EG”, visto que o filme composto unicamente por acetato de celulose recuperado pode apresentar maior tendência à liberação dos compostos tóxicos no meio aquoso - para este filme a inibição do crescimento de raízes foi muito significativa. Conforme citado anteriormente, o acetato de celulose sofre hidrólise, causando consequentemente uma diminuição do grau de substituição, por desacetilação.

Para os filmes produzidos em acetato de celulose virgem, a inibição do crescimento das raízes foi relativamente baixa quando comparada ao grupo controle, sendo os valores médios dos tamanhos de raízes aproximadamente 13,91% menores para a solução contendo o filme “ACV c/ EG” e aproximadamente 19,03% menores na solução contendo o filme “ACV s/ EG”.

Tais resultados indicam baixa toxicidade ao meio aquoso, visto que o crescimento de raízes ocorreu normalmente, mesmo que influenciado pela dissociação de compostos orgânicos dos filmes. De fato, a ocorrência de hidrólise e desacetilação do acetato de celulose podem ser fatores concomitantes na diminuição do pH do meio, gerando um ambiente mais tóxico e menos propício para o crescimento de raízes nos bulbos.

A Figura 34 expressa o tamanho médio das raízes em relação ao comprimento médio obtido para o grupo controle. Já a Figura 35 expressa os mesmos valores em termos de porcentagem comparativa em relação ao mesmo.

Figura 38 - Tamanho médio das raízes em relação ao grupo controle, em milímetros.

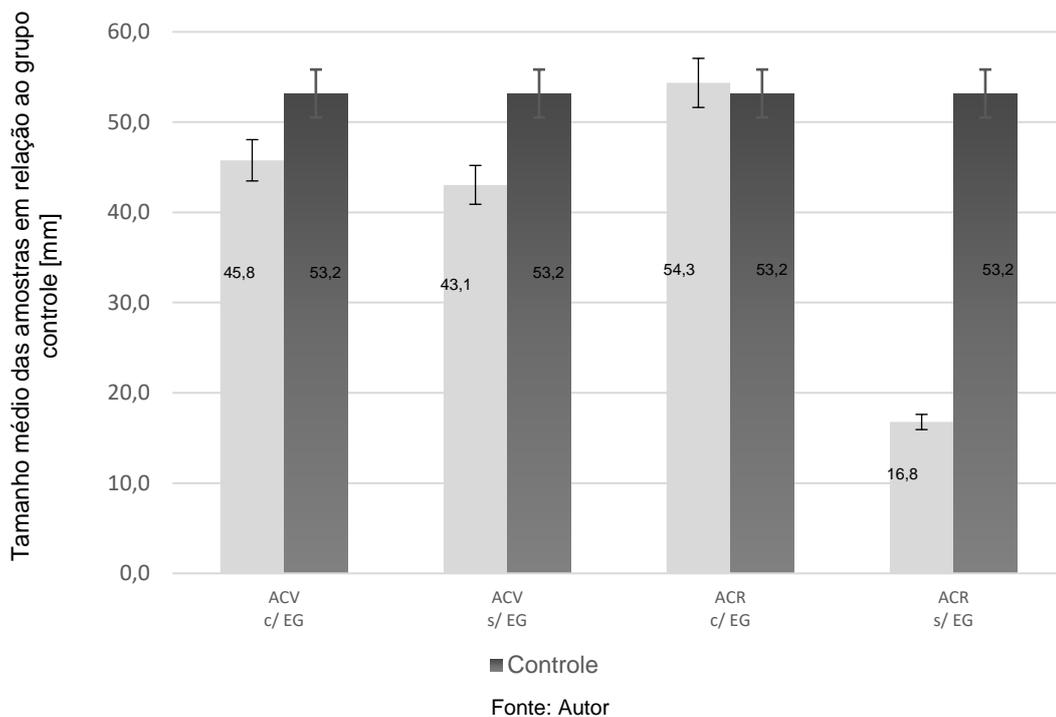
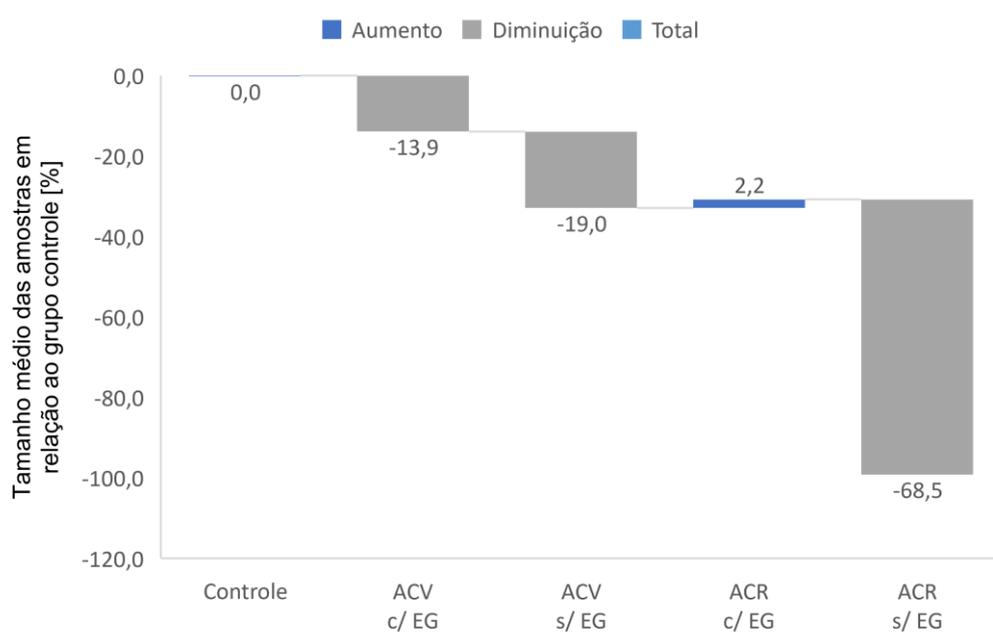


Figura 39 – Percentual médio das raízes em relação ao grupo controle.



Outro componente importante e de influência marcante é o plastificante triacetina, presente na composição dos filmes virgens. Este composto também sofre desacetilação, com liberação de ácido acético, podendo influenciar diretamente na inibição da toxicidade do meio – tal qual a dissociação do acetato de celulose – e na redução do pH da solução. (PubCHEM, 2020).

Entretanto, o fator de acidez do meio pode ser contrabalanceado com a dissociação de etilenoglicol, cujo pH em solução até 25% v/v pode variar de 6,5 até 7,5 de acordo com a composição (QUMIDROL, 2013). De fato, o pH medido após o ensaio para as soluções remanescentes para os filmes tipo ACV e ACR com etilenoglicol foram, em média em torno de 7,0-7,5, caracterizando um meio relativamente favorável para o crescimento das raízes, se comparado ao pH das amostras de controle, conforme a tabela 5.

Tabela 6 - Médias calculadas das medidas de pH dentro dos grupos de amostras.

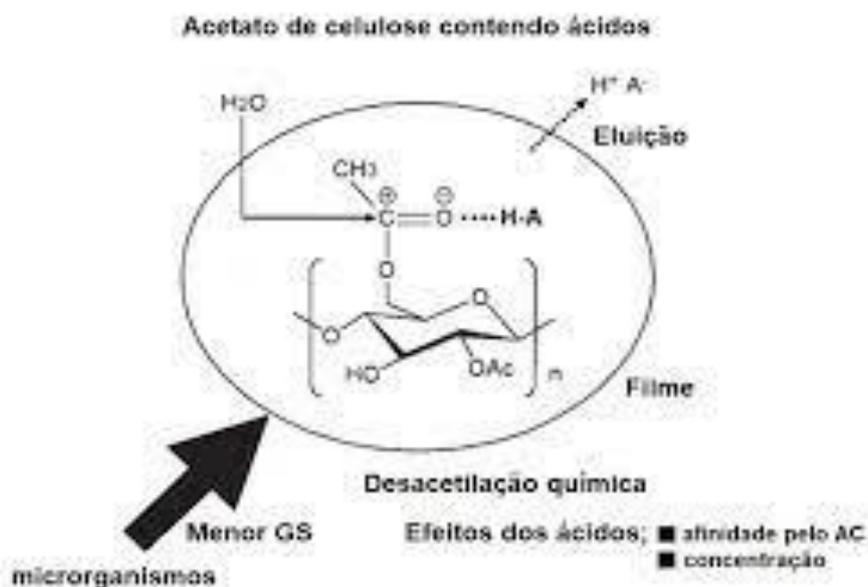
Grupo	Médias de pH das soluções remanescentes
Controle	7,25 ± 0,17 ^a
ACV c/ EG	7,00 ± 0,12 ^a
ACV s/ EG	6,90 ± 0,08 ^b
ACR c/ EG	7,05 ± 0,06 ^a
ACR s/ EG	6,83 ± 0,10 ^c

Fonte: Autor. Diferenças significativas entre as médias foram identificadas pelo Teste de Tukey (teste $p < 0,05$), no qual letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança.

Referente aos resultados gerados no ensaio de biodegradação, sabe-se que o AC é um material não tóxico. A presença de hidroxilas em sua cadeia macromolecular, fazendo com que seu potencial biodegradativo seja aumentado, reflexo de um menor grau de substituição. Estudos sobre a biodegradabilidade do AC mostram que sua taxa de biodegradação depende do seu GS. Ou seja, à medida que o GS diminui, a taxa de biodegradação tende a aumentar, sendo a etapa determinante de sua biodegradação é denominada desacetilação (VIEIRA, 2018; Hama, *et al.*, 2002).

Segundo QUINTANA *et al.* (2012), o processo de biodegradação em solos de filmes de acetato de celulose é acelerado pela presença de alguns ácidos, já que, foi observado que esses ácidos interagem com a cadeia polimérica do AC facilitando a hidrólise do polímero provocada por microrganismos presentes no solo. Dentre esses ácidos, o ácido fosfórico vem sendo utilizado pois além de acelerar a biodegradação do polímero, ainda libera o fósforo no solo, que é um importante macronutriente para as plantas. A Figura 36 expressa o processo de desacetilação por hidrólise em meio aquoso, catalisada por meio ácido.

Figura 40 – Desacetilação química por hidrólise em meio aquoso/ácido em filmes de acetato de celulose.



Fonte: VIEIRA, 2018

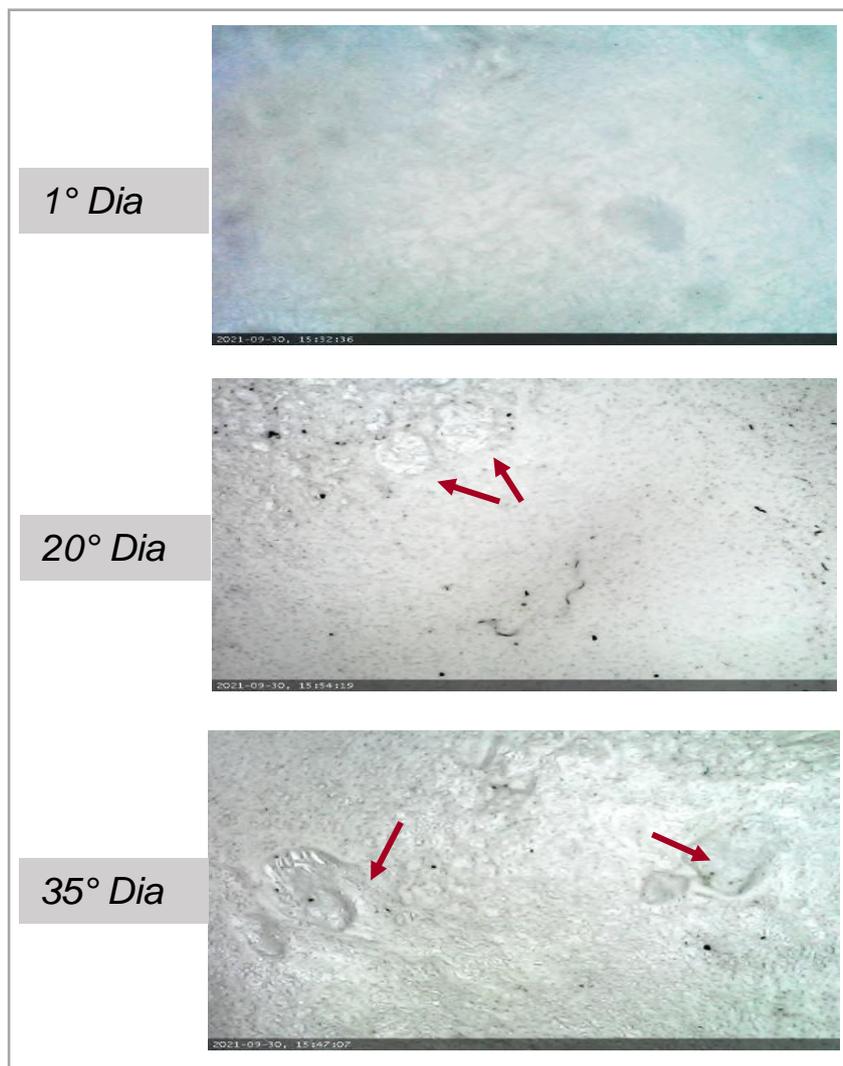
Análises de microscopia ótica permitiram enxergar os efeitos degradativos causados pela ação do solo sobre os filmes em função do tempo de compostagem.

No mecanismo de biodegradação, a desacetilação é acelerada pela enzima hidrolase, produzida por microrganismos, entretanto, é possível que o grupo acetil do AC possa ser eliminado como ácido acético por meio de hidrólise ácida ou básica, sem a participação de microrganismos, ou ainda, a hidrólise ácida ou básica pode tornar o GS do AC menor, facilitando a degradação por ação de microrganismos (YAMASHITA, *et al.*, 2004).

SAKAY *et al.* (1998) descreveram o processo biodegradativo do AC em meio do cultivo de grupos de bactérias capazes de degradar os AC têxtil (GS ~ 2.34) e filtros de membrana (GS entre 2,0 e 2,8). Os filtros de membrana em CA foram fragmentados em pedaços após 10 dias de cultivo. ISHIGAKI *et al.* (2000) também documentaram o processo biodegradativo do AC pelo cultivo e ataque de diversas bactérias, a partir de amostras obtidas de ambientes, evidenciando degradação por formação de zonas de halos transparentes nos filmes. Segundo CANGEMI *et al.*, estas zonas não necessariamente indicam uma utilização completa do composto, mas talvez a quebra da cadeia polimérica como um decisivo estágio da degradação.

A Figura 37 ilustra o processo evolutivo da degradação de amostras de um filme de composição ACV c/ EG em diferentes períodos. De fato, a evolução de algumas zonas de degradação podem ser observadas nos filmes com maior tempo de exposição ao solo.

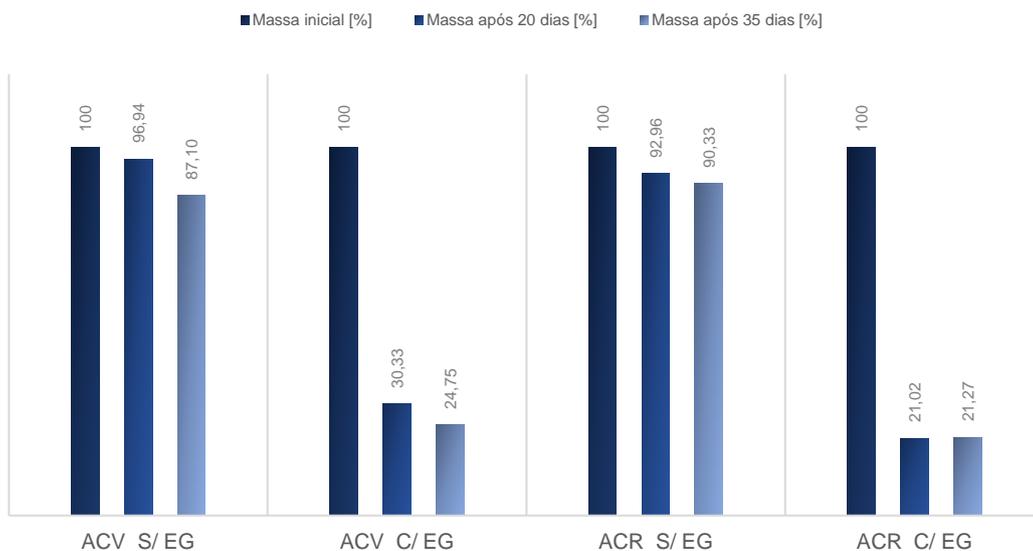
Figura 41 – Superfície do filme ACV c/ EG registradas em diferentes períodos durante ensaio de compostagem.



Fonte: Autor

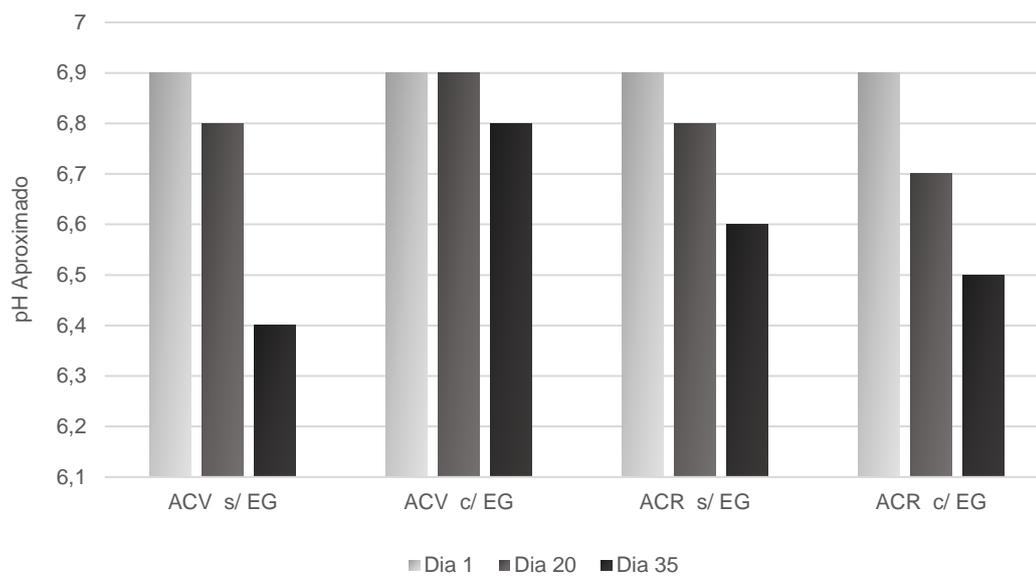
A Figura 38 indica a perda de massa registrada durante o processo degradativo, de modo comparativo. Já a Figura 38 expõe os resultados de pH resultantes dos solos.

Figura 42 - Porcentagem de massa remanescente dos filmes durante o processo de biodegradação.



Fonte: Autor

Figura 43 – Medidas de pH dos solos registradas.



Fonte: Autor

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram desenvolvidos e caracterizados filmes de acetato de celulose recuperado, produzindo versões utilizando-se de etilenoglicol como agente plastificante e composições sem adição de plastificantes, de modo a identificar os melhores resultados frente às aplicações escolhidas. Para tal, estudou-se os principais métodos de limpeza e recuperação de ponteiros de cigarro, objetivando um processo eficiente e sustentável econômico e amigável ao meio ambiente. Os parâmetros de processamento utilizados foram previamente testados e analisados, bem como o efeito dos plastificantes e sua influência nas propriedades finais dos filmes produzidos.

O estudo permitiu a produção de filmes com boa prospecção de aplicação, assim como boas propriedades se comparado aos filmes produzidos utilizando-se de matéria-prima virgem. As composições ideais foram definidas e quatro tipos de filmes foram produzidos e utilizados como referência nas análises realizadas: *ACV s/ EG* (Filme de acetato de celulose virgem sem adição de etilenoglicol; *ACR s/ EG* (Filme de acetato de celulose recuperado sem adição de etilenoglicol; *ACV c/ EG* (Filme de acetato de celulose virgem com adição de etilenoglicol e; *ACR c/ EG* (Filme de acetato de celulose recuperado com adição de etilenoglicol.

Verificou-se que o aumento da área de contato dos filmes com a água durante o processo inicial de limpeza bem como o aumento da temperatura sob agitação, apresentaram influência positiva, tornando o processo de recuperação mais eficiente. Neste estudo a temperatura de 80°C para limpeza com água sob agitação por 1 hora seguida de extração com álcool etílico por 3 vezes foram definidas como ideais.

Posteriormente, a etapa de produção dos filmes foi implementada e plastificantes distintos foram utilizados para comparação. Solventes distintos – acetona e acetato de etila foram testados, de modo a selecionar a melhor composição para a produção dos filmes.

O plastificante etilenoglicol foi definido como ideal – apesar de a acetona apresentar melhores resultados na solubilização dos filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG – visto que este se adequa melhor em relação à solubilização dos compostos, gerando resultados melhores e também devido à melhor compatibilidade em termos de solubilização com o plastificante etilenoglicol.

Posteriormente, todas as análises de caracterização foram realizadas, de modo a identificar os parâmetros físicos e químicos associados aos filmes desenvolvidos. Inicialmente, os filmes foram caracterizados por colorimetria. Neste ensaio pôde-se observar maior tendência à cor amarelada no caso dos filmes recuperados, e maior luminosidade no caso dos filmes de composição livre de etilenoglicol.

Os resultados dos ensaios de absorção de água permitiram observar uma maior absorção para os filmes contendo etilenoglicol em sua composição. Tal fator levou à maior absorção de água, seguidos de eventos de perda de massa nos dois casos, durante o processo degradativo, evidenciando assim, maior degradação dos filmes ACV c/ EG e ACR c/ EG quando dispostos em meio aquoso. A ocorrência desses eventos pode ser evidenciada também nos resultados do ensaio de ângulo de contato, onde puderam ser observados menores ângulos nos casos dos filmes contendo etilenoglicol, ocorrendo o enrugamento da superfície devido à absorção de água nestes materiais. Os filmes ACV s/ EG e ACR s/ EG apresentaram menor variação de ângulo durante o ensaio, evidenciando menor taxa de absorção, apesar de todas apresentarem características higroscópicas com ângulos iniciais inferiores à 90°.

O ensaio de ecotoxicidade evidenciou uma certa tendência à liberação de componentes tóxicos no meio aquoso no caso do filme de composição ACR s/ EG, sendo este um resultado muito importante frente aos demais. O ensaio de biodegradabilidade, por sua vez, demonstrou-se positivo, pois evidenciou a ocorrência de biodegradação em todos os casos, por formação de halos. A redução do pH do solo também foi um parâmetro importante, resultado do processo de desacetilação e degradação dos componentes dos filmes.

Finalmente, análises químicas por FTIR caracterizaram todas as regiões de estiramento de bandas, bem como análises térmicas foram realizadas.

As medidas realizadas por DSC evidenciaram as distintas temperaturas de transição vítrea, podendo ser esta variação explicada pela influência de plastificantes presentes nas amostras de acetato de celulose virgem. Os resultados das análises de TGA por sua vez, demonstraram ligeiras deslocamentos nas faixas de temperaturas de degradação do AC, bem como maior porcentagem de material remanescente tipo resíduo, no caso dos filmes recuperados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Objetivando uma melhor compreensão das interações entre os materiais estudados neste trabalho, bem como viabilizar uma melhoria nos processos e fomentar a aplicação deste industrialmente, algumas sugestões para trabalhos futuros são destacadas:

- Realização de estudos mais aprofundados dentro dos métodos de limpeza dos filtros e descarte das soluções remanescentes, objetivando maior sustentabilidade no processo;
- Estudo detalhado sobre demais componentes do material recuperado, objetivando analisar se a degradação do material pode levar à liberação de componentes tóxicos à longo prazo;
- Revisão do procedimento experimental, considerando etapas adicionais de limpeza e secagem;
- Avaliação das composições, considerando o uso de outros plastificantes com boa compatibilidade e aplicabilidade;
- Estudar formas de processamento contínuo, para viabilizar a produção industrial dos filmes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. A Anvisa e o Controle dos Produtos Derivados do Tabaco. Disponível em: Acesso em: 22 Maio 2016.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry's (ATSDR, 1997) priority list of hazardous substances. Latent effects—carcinogenesis, neurotoxicology, and developmental deficits in humans and animals - Stephanie R. Ostrowski, Sharon Wilbur, C.-H. Selene J. Chou, Hana R. Pohl, Yee-Wan Stevens, Phillip M. Allred, Nickolette Roney, Mike Fay, Carolyn A. Tylenda, 1999 (sagepub.com)
3. Acervo Fílmico do Arquivo Público Mineiro. Disponível em http://www.siaapm.cultura.mg.gov.br/acervo/rapm_pdf/arquivistica02_2009.pdf (cultura.mg.gov.br) (Acessado em 08/08/2021);
4. ASTM D5229 / D5229M-20, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020;
5. ASTM D570-98(2018), Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018;
6. ASTM G160-03, Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003;
7. Bampi, J.; Sechi, M.; Gonçalves, C.V.; Resíduos De Filmes Radiológicos: Vamos Pensar Sobre Isso? Univates, 2013;
8. Ballany J.M; Littlejohn, D.; Pethrick, Richard A.; Quye, A.; Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts, 2013;
9. BAT Brazil – Nosso Mercado. Disponível em: https://www.batbrasil.com/group/sites/SOU_AG6LVH.nsf/vwPagesWebLive/DO9YDBC8?opendocument (Acessado em 20/09/2021);
10. Barton, A.F.M. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2nd ed., 1991;
11. Barud H.O, Barud H.S, Cavicchioli, M, Amaral, T.S, Oliveira, O.B, Junior, B, Santos, D.M, Petersen, A.L.O.A, Oliveira, A.L, Furtado, R.A, Tavares, S.C, Ribeiro, S.J.L; Preparation and characterization of a bacterial cellulose/silk fibroin sponge scaffold for tissue regeneration, 2015;

12. Bouvier, V.; A influência da densidade do filtro de cigarros nos teores da fumaça, 2006;
13. BOUVIER.S, Edge, M.S.; Jewitt, T. Degradation and stabilization of cellulose triacetate base motion–picture film. *Journal of Imaging Science and Technology* 1992;36(1):4e12.
14. Cofferi, P; Estratégias de modificação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de proteína isolada de soja (2020)
15. Brydson, J. A. (1999). *Plastics materials* (7th ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
16. Cangemi, J.M; Dos Santos, A. M.; Neto, S.C.; Chierice, G.O. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. Depto. de Bioquímica e Microbiologia – I.B. de Rio Claro – UNESP, 2008;
17. Cerqueira, D. A. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H–RMN. *Polímeros*, vol. 20, nº 2, p. 85–91, 2010;
18. Cigarette Paper, Papcel; CZ, 2021. Disponível em: <https://www.papcel.cz/en/products/paper-amp-board/cigarette-paper/> (Acessado em 08/08/2021);
19. Chanzy H, Habibi I, Vignon, MR. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 2006; 13: 679–687.
20. Da Silva, W.A. Caracterização De Filmes De Acetato De Celulose Incorporado Com Laponita E Antocianina. *Anais do Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos*, 2013;
21. Derek H. R. Barton and Stuart W. McCombie; A new method for the deoxygenation of secondary alcohols (1975);
22. Dobson, S. ETHYLENE GLYCOL: Environmental aspects. U.K., 2020;
23. Daicel Corporation. Disponível em <https://www.daicel.com/yuuki/en/> (Acessado em 21/09/2021);
24. ETILENOGLICOL MONO (Quimidrol); Disponível em <https://www.quimidrol.com.br/quimica/etilenoglicol-mono-20litros.html> (Acessado em 26/09/2021);
25. FENZO, A.D. et al.; A Clean Process for Obtaining High–Quality Cellulose Acetate from Cigarette Butts, Itália, 2019;

26. Fischer, S.; Thummler, K.; Volkert, B.; Hettich, K.; Schmidt, I.; Fischer, K. Properties and Applications of Cellulose Acetate; Macromolecular Symposia, Wiley Online Library, 2008;
27. Fiskesjo, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. 1985;
28. Freitas, R.R.M; Senna, A.M; Botaro, V.R.. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate. Universidade Federal de São Carlos–UFSCAR, Rodovia João Leme dos Santos, Km 110, Sorocaba, 18052–780, São Paulo, Brazil, 2017;
29. Gaudio A.I.; Hunter-Sellars B.E; Parkin I.P, Daryl Williams b,d , Da Rosa, S; Curran K.; Water sorption and diffusion in cellulose acetate: The effect of plasticisers (2021);
30. Guo, J.H. Effects of plasticizers on water permeation and mechanical–properties of cellulose–acetate e antiplasticization in slightly plasticized polymer film. Drug Development and Industrial Pharmacy 1993;
31. G. **Hansen**, C. M., Application of the Three Dimensional Solubility Parameter to the Prediction of Mutual Solubility and Compatibility", Fiirg och Lack, 13, No. 6, 132 (1967)
32. Hansen Solubility Sphere - polymerdatabase.com) (Acessado em 27/09/2021);
33. Hansen, C.M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd Edition, 2007;
34. Heim, P. Thermal Properties of Plasticized Cellulose Acetate and Its β -Relaxation Phenomenon; MDPI Materials, 2021;
35. Hernane S. Barud*, Adalberto M. de Araújo Júnior; Rosana M. N. de Assunção; Carla S. Meireles; Daniel A. Cerqueira; Guimes Rodrigues Filho; Younes Messaddeq; Sidney J. L. Ribeiro. Thermal characterization of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose, UNESP, 2007;
36. Hoffmann, D.; Hoffmann, I. Tobacco consumption and lung cancer. In Lung cancer. Hansen, H. (Edt). Kluwer Academic. Boston, p. 42-45, 1995. Hoffmann, D.;
37. Hoffmann, I. The Changing Cigarette, 1950-1995. Journal of Toxicology and Environment Health. New York, p. 307-357, 1997.

38. Ishigaki, T.; Sugano, W.; Ike, M.; Fujita, I. Enzymatic Degradation of Cellulose Acetate Plastic by Novel Degrading Bacterium *Bacillus* sp. S2055. Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2000;
39. Keith, C. H., and J. C. Derrick: Cigarette filter efficiency as measured with a homogeneous solid aerosol; *Tob. Sci.* 9 (1965) 116–120;
40. Keith, C. H.: Physical mechanisms of smoke filtration; *Recent Adv. Tob. Sci.* 4 (1978) 25–45.;
41. Kiefer, J. E.: Effect of fiber orientation and smoke velocity on efficiency of cigarette filters; Tennessee Eastman Co., Filter products Technical Report (FTR) No. 12, 2021;
42. Kotzias, D.; Geiss, O. Tobacco, Cigarettes and Cigarette Smoke An Overview. Institute for Health and Consumer Protection 2007;
43. McCormick–Goodhart, M.H. The physical properties of photographic film polymers subjected to cold storage environments. *Journal of Imaging Science and Technology* 1995;
44. Novotny T.E.; Bialous S.A.; Burt L; Curtis C; Da Costa, L.V. The environmental and health impacts of tobacco agriculture, cigarette manufacture and consumption. *Bulletin of the World Health Organization*, 2015; 93(12):877–80;
45. Novotny TE, Lum K, Smith E, Wang V, and Barnes R. Cigarettes butts and the case for an environmental policy on hazardous cigarette waste. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2009;
46. Norman, A. Tobacco - Production, Chemistry and Technology. Davies, D.L.; Nielsen, M.T. (Edts). Blackwell Publishing. Oxford, p. 353-387, 1999.
47. PAPCEL Company; Disponível em: <https://www.papcel.cz/en/home/> (Acessado em 20/09/2021);
48. PRODUTOS GVS. Disponível em <https://www.gvs.com.br/produtos/> (Acessado em 20/09/2021);
49. Podraza, K.; Basic Principles of Cigarette Design (Isro.org). Presentation to LSRO 10/29-30/01, 2013;
50. PubChem Annotation Record for TRIACETIN - National Center for Biotechnology Information. Source: Hazardous Substances Data Bank (HSDB). [Internet]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/585> (Acessado em 20/09/2021);

51. Q.T. Nguyen, Perrin, L., D. Sacco, P. Lochon; Experimental Studies and modeling of sorption and diffusion of water and alcohols in cellulose acetate, *Polymer International*, 42 (1997) 9-16;
52. QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Recent advances in (reactive) melt processing of cellulose acetate and related biodegradable biocompositions. *Polym Chem*, v. 3, p. 591 – 594, 2012.
- 53.
54. Ram A.T.; Kopperl D.F.; Sehlin R.C.; Masaryk–Morris S.; Vincent J.L.; Miller P. The effects and prevention of the vinegar syndrome. *Journal of Imaging Science and Technology* 1994;
55. Sakai, K.; Yamauchi, T.; Nakasu, F.; Ohe, T. Biodegradation of cellulose acetate by *Neisseria sicca*. *Biosci Biotechnol Biochem*, v. 60, n. 10, p. 1617-22, 1996;
56. Santambrogio, M.; Perruccia, G.; m. Truebaa, M.; Trasattia, S.P.; Casaletto, M.P..Effect of major degradation products of ethylene glycol aqueous solutions on steel corrosion, Italy, 2016;
57. Sassi, J. F. & Chanzy, H. – *Cellulose*, 2, p. 111 (1995);
58. Scollo M. and Bayly M.; Production and trade data as a basis for estimating tobacco consumption. In Scollo, MM and Winstanley, MH [editors]. *Tobacco in Australia: Facts and issues*. Melbourne: Cancer Council Victoria; 2019. Disponível em <https://www.tobaccoinaustralia.org.au/chapter-2-consumption/2-1-production-and-trade-data-as-a-basis-for-estim>;
59. Sheyla Moreira Gonçalves, S.M.; Santos, D.C.; Mottac, J.F.G., Regiane Ribeiro dos Santos, R.R; Cháveza, D.W.H; Nathália Ramos de Melo, N.R. Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. UFRJ, Brazil, 2019;
60. Sloan, F.A. ; Shah, S.P. . Cigarette Filter – an overview. *Encyclopedia of Health Economics*, 2014;
61. Smith E.A.;Novotny T.E. Whose butt is it? Tobacco industry research about smokers and cigarette butt waste. *Tobacco Control*, 2011;
62. Srbinoska M.; Kirkova, S. Investigation On The Influence Of Some Physical Characteristics Of Cigarettes Upon Smoke Composition; Scientific Tobacco Institute, Prilep, Republic Of Macedonia; University St. Kliment Ohridski – Bitola, 2010;

63. Hama S.A , Nakano A.K, Onodera K. , Nakamura M. , Noda H., , Kondo A.B.; Saccharification behavior of cellulose acetate during enzymatic processing for microbial ethanol production, 2014;
64. Shashoua, Y.; Conservation of Plastics; Routledge (2012);
65. The intractable cigarette ‘filter problem’ | Tobacco Control (bmj.com);
66. Tipos de Tabaco – Sinditabaco. Disponível em:
<http://www.sinditabaco.com.br/sobre-o-setor/tipos-de-tabaco/> (Acessado em 08/08/2021);
67. TRIACETINA CAS 102–76–1 | 103000 (MERCK) – Disponível em
https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Triacetin,MDA_CHEM-103000 (Acessado em 20/09/2021);
68. Uso do composto triacetina (cas 102–76–1) em produtos de tabaco sob a optica da rdc 14/2012; Disponível em: [a0e34ebf–13e2–4684–889c–a80b0899a727](https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/registro-de-ingredientes/ingredientes-licitos/103000) (anvisa.gov.br) (Acessado em 20/09/2021);
69. Vieira, M.C.M; Recipientes de acetato de celulose comercial aplicados na produção de mudas vegetais: estudo de preparação e caracterização, USP 2018;
70. Van liemt, Gijsbert. (2002). The World Tobacco Industry: Trends and Prospects.
71. Wallbank L.A., MacKenzie R, and Beggs P.J. Environmental impacts of tobacco product waste: International and Australian policy responses. *Ambio*, 2016;
72. Yamashita, Y.; Endo, T. Biodegradation Behavior of Acid-Containing Cellulose Acetate Film in Soil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, p. 466-473, 2005;
73. Yamashita, Y.; Endo, T. Deterioration behavior of cellulose acetate films in acidic or basic aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, p. 3354-3361, 2004.