

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
EVILON LUIZ DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
CIGARROS APREENDIDOS PELA POLÍCIA RODOVIÁRIA FEDERAL (PRF)
POR CONTRABANDO**

**DOURADOS /MS
2023**

EVILON LUIZ DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
CIGARROS APREENDIDOS PELA POLÍCIA RODOVIÁRIA FEDERAL (PRF)
POR CONTRABANDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Ciência e tecnologia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos

Orientador: Dr. Gustavo Graciano Fonseca

**DOURADOS/MS
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S729d Souza, Evilon Luiz De

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE CIGARROS APREENDIDOS PELA POLÍCIA RODOVIÁRIA FEDERAL (PRF) POR CONTRABANDO : 2. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE CIGARROS (elemento filtrante, papel envoltório, fumo) APREENDIDOS PELA POLÍCIA RODOVIÁRIA FEDERAL (PRF) POR CONTRABANDO [recurso eletrônico] / Evilon Luiz De Souza. -- 2023.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Gustavo Graciano Fonseca.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2023.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

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

1. Cigarro. 2. Filmes. 3. Degradáveis. 4. Contrabando. 5. Atividade Antimicrobiana. I. Fonseca, Gustavo Graciano. II. Título.

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

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



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE CIGARROS APREENDIDOS PELA POLÍCIA RODOVIÁRIA FEDERAL (PRF) POR CONTRABANDO ”**, de autoria de **Evilon Luiz de Souza**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Gustavo Graciano Fonseca
Presidente da banca/Orientador

Documento assinado digitalmente
 WILLIAM RENZO CORTEZ VEGA
Data: 10/10/2023 19:05:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Willian Renzo Cortes Vega
Membro Examinador (UFAM)

Documento assinado digitalmente
 MARCELO FOSSA DA PAZ
Data: 10/10/2023 15:25:31-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Fossa Paz
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 10 de outubro de 2023.

A Deus,

A minha querida mãe

Maria Dovaneide de Souza,

Às minhas irmãs e irmãos

A minha companheira de vida

Thiely Nunes Serpa

A minha filha

Maria Ester Serpa Marangon

Pelos ensinamos, companheirismo e amor.

AGRADECIMENTOS

A Polícia Rodoviária Federal (PRF) que por meio de sua atuação na área de segurança pública e seu valor institucional de transparência subsidiou a construção desse trabalho;

A Receita Federal Brasileira (RFB), alfandega de Ponta Porã-MS, por ceder cigarro apreendido por contrabando para desenvolvimento deste trabalho;

Agradecimento ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) pelas análises realizadas nos filmes desenvolvidos nesta dissertação, em especial a Professora Dra. Vilásia Guimarães Martins por sua disponibilidade;

Ao Professor Dr. Gustavo Graciano Fonseca por sua amizade, generosidade, orientação, conselhos, apoio, oportunidade, paciência e principalmente por achar um ponto de intersecção entre minha área de atuação profissional, segurança pública, e área de minha formação acadêmica, Engenharia de Alimentos, o que proporcionou o desenvolvimento desta dissertação;

Ao Professor Dr. Marcelo Fossa da Paz e o Professor Dr. Willian Renzo Cortez Vega pelos conselhos, apoio, paciência e disponibilidade;

As Dra. Alessandra Oliveira da Silva, Dra. Rafaela da Silva Cesca e a pesquisadora Isabelle Moreira Souza Ferreira que contribuíram sobremaneira com o desenvolvimento do trabalho;

À Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) pela oportunidade e por ceder espaço físico e materiais necessários para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus colegas de laboratório que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer da minha pesquisa;

A minha companheira Thiely Nunes Serpa, por ser meu porto seguro, por dividir as incertezas da vida, pelo incentivo, por ser esposa e mãe de meus filhos;

A minha filha Maria Ester, por me proporcionar vivenciar paternidade em meio ao desenvolvimento deste projeto;

E por fim, a minha Mãe, Maria Dovaneide, que desde cedo me incentivou a dar o primeiro passo, mesmo que o início da caminhada seja rodeado de incertezas, por me ensinar a ser forte e corajoso.

“Antes dos olhos havia luz, antes do ouvido o som... eis que surgem os cinco sentidos, assim nascemos para o mundo, embora ele tenha nascido a cada dia para nos preencher, desta forma tudo o que faz parte dele é parte de mim, se você faz parte dele, então é parte de mim e foi por isso que Ele disse: ame o próximo como a si.”

Oliven Liuz

RESUMO

A Polícia Rodoviária Federal (PRF) em 2020 apreendeu cerca de 115 milhões de maços de cigarros. Já no ano de 2021 foram destruídos cerca de 307 milhões de maços pela Receita Federal Brasileira (RFB). Para haver outras apreensões, o material deve ser inutilizado rapidamente. Uma alternativa é produzir adubo, outra é desenvolver plásticos biodegradáveis substitutos dos de origem petroquímico, desta forma colaborar com a agenda de 2030 da ONU. O objetivo do trabalho é desenvolver plásticos biodegradáveis como alternativa a destruição de cigarros apreendidos. Para isso os cigarros foram submetidos aos tratamentos: M (mecânico), MT (mecânico e térmico), MAT (mecânico, ácido e térmico), S45 (mecânico, separação em diâmetro médio de 112 μm), S (mecânico e separação diâmetro médio 375 μm), STT (mecânico, separação em diâmetro médio de 375 μm , tratamento térmico), STAT (mecânico e separação em diâmetro médio de 375 μm com tratamento térmico e ácido), foi usada técnica de *casting* para produção dos filmes. O diâmetro médio de Sauter do material obtido da trituração do cigarro foi de 310 μm . Os filmes não apresentaram fratura, ruptura, bolhas de ar e com excelente manuseabilidade. Já a L^* dos filmes variou entre 37,9 e 46,4. O valor de a^* foi de 4,1 até 11,2 tendendo ao vermelho. Os valores de b^* variaram de -2,2 até 10,7. Valores de resistência à tração ficaram entre 25,26 a 55,75, o maior para o filme F2. O alongamento variou de 18,75% a 33,78%. A aplicação de tratamento térmico e ácido aumenta esse parâmetro. As espessuras variaram de $0,157 \pm 0,013\text{mm}$ à $0,297 \pm 0,013\text{mm}$, superiores aos dos PVC comerciais. A solubilidade em água foi de $38,40 \pm 0,40$ até $20,97 \pm 1,14$. Após 15 dias de teste de degradação verificou-se perda de massa dos filmes indicando biodegradabilidade. Na MEV os filmes F3 e F4 apresentam superfícies lisas e sem rachaduras, já F7 apresentou rachaduras que condiz com RT menor. Imagens transversais indicaram que o F2 é homogêneo. Os picos da região próxima as bandas 2918 e 2852 cm^{-1} apresentados no gráfico de FTIR não foram visualizados no F3. A análise de DSC apresentou pico de temperatura mais elevado para o F7 seguido do F3. A análise de DRX permitiu verificar que os filmes F7 e F3 se mostraram menos cristalinos em relação aos outros. Os testes de ecotoxicidade indicam que os filmes F3 e F7 tem menor toxicidade a meio aquoso. Observou-se atividade antimicrobiana nos filmes. Foi possível desenvolver bioplásticos de origem em cigarros apreendidos por contrabando, os tratamentos aplicados no material influenciaram as características mecânicas do filme.

Palavras-chave: Cigarro, Plásticos, Biodegradáveis.

ABSTRACT

In 2020, the Federal Highway Police (PRF) seized around 115 million packs of cigarettes. In 2021, around 307 million packs were destroyed by the Brazilian Federal Revenue Service (RFB). For other seizures to occur, the material must be rendered useless quickly. One alternative is to produce fertilizer, another is to develop substitute biodegradable plastics of petrochemical origin, in this way collaborating with the UN 2030 agenda. The aim of the work is to develop biodegradable plastics as an alternative to destroying seized cigarettes. For this, the cigarettes were subjected to the following treatments: M (mechanical), MT (mechanical and thermal), MAT (mechanical, acid and thermal), S45 (mechanical, separation in average diameter of 112 μm), S (mechanical and separation average diameter 375 μm), STT (mechanical, separation at an average diameter of 375 μm , heat treatment), STAT (mechanical and separation at an average diameter of 375 μm with heat and acid treatment), casting technique was used for film production. The average Sauter diameter of the material obtained from cigarette crushing was 310 μm . The films do not present fracture, rupture, air bubbles and excellent handling. L^* values vary between 37.9 and 46.4. The value of a^* ranged from 4.1 to 11.2, tending towards red. The b^* values ranged from -2.2 to 10.7. Tensile strength values ranged from 25.26 to 55.75, the highest for the F2 film. The elongation ranged from 18.75% to 33.78%. The application of heat and acid treatment increases this parameter. Thicknesses ranged from $0.157\pm 0.013\text{mm}$ to $0.297\pm 0.013\text{mm}$, higher than commercial PVC. Water solubility ranged from 38.40 ± 0.40 to 20.97 ± 1.14 . After 15 days of degradation testing, there was a loss of mass in the films, indicating biodegradability. In the SEM, films F3 and F4 present smooth surfaces without cracks, whereas F7 presented cracks, consistent with a lower RT. Cross-sectional images indicated that F2 is homogeneous. The peaks in the region close to the 2918 and 2852 cm^{-1} bands presented in the FTIR graph were not visualized in F3. The DSC analysis showed a higher temperature peak for F7 followed by F3. The XRD analysis allowed us to verify that the F7 and F3 films were less crystalline in relation to the others. Ecotoxicity tests indicate that films F3 and F7 have lower toxicity in aqueous media. Antimicrobial activity was observed in the films. It was possible to develop bioplastics from cigarettes seized for smuggling, the treatments applied to the material influenced the mechanical characteristics of the film.

Keywords: Cigarette, Bioplastic, Biodegradable.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tratamento mecânico aplicado ao cigarro.....	19
Figura 2 – Peneiras e mesa agitadora.....	20
Figura 3 – a) abertura da peneira 1180 µm e material; b) abertura da peneira 600 µm e material; c) abertura da peneira 150 µm e material; d) abertura da peneira 75 µm e material; e) fundo e material.....	21
Figura 4 – a) Gelatina hidratada em água destilada por 1 h; b) Gelatina hidratada em água destilada e Glicerina; c) Gelatina + glicerina + cigarro; d) Solução em chapa de aquecimento 80 °C; e) Solução homogeneizada; f) Solução nas placas; g) Biofilmes após 48 h; h) Biofilmes no dessecador por 24 h.....	22
Figura 5a – Fluxograma de obtenção até caracterização do filme.....	23
Figura 5b – Diagrama dos filmes relacionando as características de seus materiais.....	23
Figura 6 – Teste de resistência a tração e alongamento.....	26
Figura 7 – a) Filme sobre o solo dentro da tela hexagonal preta; b) filmes coberto com 5 cm de solo.....	26
Figura 8 – Percentual de amostra retida nas peneiras durante a classificação granulométrica do cigarro moído em moinho de facas.....	30
Figura 9 – Biofilmes desenvolvidos a partir de cigarro submetido a diferentes tratamentos.....	32
Figura 10 – Solo arenoso.....	38
Figura 11 – Aspecto e perda visual de massa dos filmes do dia 0 até 15 dias enterrado em solo arenoso.....	39
Figura 12 – Fotomicrografia da superfície dos filmes ampliada 1000X.....	41
Figura 13 – Fotomicrografia da superfície do F7 e corte demonstrando fissuras com ampliação de 1000X.....	41
Figura 14 – Fotomicrografia eletrônica de varredura transversal, borda dos filmes. Ampliação de 1000X.....	42
Figura 15 – Fotomicrografia eletrônica de varredura transversal, borda dos filmes. Ampliação de 100X.....	43
Figura 16 – Espectro do infravermelho dos sete filmes desenvolvidos a partir de cigarro apreendido por contrabando submetido a diversos tratamentos.....	45
Figura 17 – Difratoograma dos filmes desenvolvidos a partir de cigarro contrabandeado submetido aos tratamentos.....	46
Figura 18 – Difratoograma filmes desenvolvidos a partir de cigarro contrabandeado.....	47
Figura 19 – Raízes dos bulbos do vegetal <i>Allium Cepa</i> após 5 dias em solução aquosa contendo filmes desenvolvidos a partir de cigarro submetido a diferentes tratamentos....	48
Figura 20 – Coloração do sobrenadante após 48 horas do filme em água destilada.....	50
Figura 21 – Teste de atividade antimicrobiana dos filmes.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações das Peneiras utilizadas.....	20
Tabela 2 – Massa dos componentes do cigarro.....	29
Tabela 3 – Análise de Granulometria.....	31
Tabela 4 – Diâmetro das partículas dos materiais usados no desenvolvimento do filme..	31
Tabela 5 – Resultados da avaliação subjetivas dos filmes obtidos a partir de cigarro submetido a pré-tratamentos com gelatina e glicerol.....	31
Tabela 6 – Respostas dos filmes de resistência à tração, alongamento, espessura, solubilidade em água, diâmetro médio de partículas.....	33
Tabela 7 – Respostas dos atributos de coloração dos filmes desenvolvidos a partir de material de cigarro.....	36
Tabela 8 – Tamanho das raízes dos bulbos imersos em solução aquosa contendo 2x3cm de filme.....	49

LISTA DE ABREVIATURA E SIMBOLOS

A	Área da secção transversal do filme (m ²)
a*	Cromaticidade verde-vermelha
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b*	Cromaticidade azul-amarela
C	Continuidade
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
do	Separação inicial entre as garras (cm)
dr	Separação entre as garras no momento da ruptura (cm)
Dps	Diâmetro médio de Sauter (cm);
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Di	Diâmetro médio entre fração mássica passante e a retida (m)
E	Elongação (%)
Fm	Força máxima no momento da ruptura (N)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
G	Glicerina
GS	Grau de substituição
H	Homogeneidade
L*	Luminosidade
M	Mecânico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mf	Massa seca final da amostra (g)
mi	Massa seca inicial da amostra (g)
MS	Mato Grosso do Sul
O	Opacidade (%)
PRF	Polícia Rodoviária Federal
RFB	Receita Federal do Brasil
RT	Resistência à tração (MPa)
S	Separação
SA	Solubilidade em água (%)
t	Tempo de armazenamento (dias)
T	Tratamento

TAT	Tratamento ácido e térmico
TT	Tratamento térmico
UFGD	Universidade Federal da Grande Dourado
Y	Opacidade
Y_b	Padrão branco
Y_p	Padrão preto
***	Excelente
**	Bom
*	Deficiente
χ_i	Distribuição de frequência

LISTA DE EQUAÇÕES

$$Dps = 1/(\sum \frac{x_i}{D_i})$$

Equação 1

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Equação 2

$$\text{Sol} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times 100$$

Equação 3

$$RT = \frac{Fm}{A}$$

Equação 4

$$E = \frac{(dr - do)}{do} \times 100$$

Equação 5

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	14
OBJETIVOS	14
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i>	14
1.1.2. <i>Objetivo Específicos</i>	14
2. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE CIGARROS (ELEMENTO FILTRANTE, PAPEL ENVOLTÓRIO, FUMO) APREENDIDOS PELA POLÍCIA ROFOVIÁRIA FEDERAL POR CONTRABANDO	16
INTRODUÇÃO	17
MATERIAIS E MÉTODOS	18
2.1.1. <i>Obtenção da Matéria Prima</i>	18
2.1.2. <i>Obtenção dos Filmes poliméricos</i>	22
2.1.3. <i>Avaliação subjetiva dos filmes poliméricos</i>	23
2.1.4. <i>Caracterização dos filmes poliméricos</i>	23
RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
2.1.5. <i>Análise da massa das Partes do Cigarro.</i>	29
2.1.6. <i>Análise de granulometria das partículas formadoras do cigarro moído</i>	30
2.1.7. <i>Avaliação subjetiva dos filmes poliméricos</i>	31
2.1.8. <i>Caracterização dos filmes poliméricos</i>	33
2.1.9. <i>Degradação em Solo Arenoso</i>	38
2.1.10. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	40
2.1.11. <i>Espectroscopia Infravermelha (FTIR)</i>	43
2.1.12. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	45
2.1.13. <i>Análise de difração de Raio-X (DRX)</i>	47
2.1.14. <i>Teste de Ecotoxicidade</i>	48
2.1.15. <i>Atividade Antimicrobiana</i>	50
CONCLUSÃO	52
CONSIDERAÇÕES	53
REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO GERAL

Esta dissertação apresenta as atividades realizadas pelo acadêmico Evilon Luiz de Souza durante o seu Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), iniciado em maio de 2021.

O decorrer do trabalho deu-se a partir da obtenção do cigarro contrabandeado do Paraguai apreendido pela PRF no MS, cedido pela Receita Federal Brasileira, aduaneira de Ponta Porã-MS, responsável por sua guarda e destruição. Após obtenção foram aplicados tratamentos no material.

Os materiais obtidos da aplicação dos tratamentos foram utilizados para desenvolvimento dos filmes, o que originou sete tipos de filmes, diferindo entre si somente no tipo de tratamento empregado na obtenção da matéria prima.

Os filmes obtidos foram utilizados para caracterização e os resultados encontram-se no capítulo dois descritos e discutidos.

Desta forma, a estrutura do trabalho foi organizada a partir desta Introdução Geral (**Capítulo 1**) da seguinte forma:

- a) **Capítulo 2:** Desenvolvimento e caracterização de filmes degradáveis a partir de cigarro apreendidos pela PRF por contrabando.

Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar filmes degradáveis à base cigarro apreendido pela PRF por contrabando.

1.1.2. Objetivo Específicos

- a) Caracterizar a matéria prima obtida do cigarro quanto ao peso e realizar análise de granulometria;
- b) Desenvolver filmes a partir de solução filmogênica contendo cigarro, plastificante (glicerol) e gelatina;
- c) Caracterizar os filmes poliméricos obtidos;
- d) Avaliar as propriedades mecânicas, cor e solubilidade;
- e) Avaliar a biodegradabilidade dos filmes poliméricos;

- f) Avaliar os filmes poliméricos meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- g) Avaliar os filmes poliméricos por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- h) Avaliar os filmes poliméricos por meio da Análise de Difração de Raio-X (DRX);
- i) Avaliar os filmes poliméricos por meio da Espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- j) Avaliar a ecotoxicidade dos filmes poliméricos;
- k) Avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes poliméricos.

2. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE CIGARROS (elemento filtrante, papel envoltório, fumo) APREENDIDOS PELA POLÍCIA ROFOVIÁRIA FEDERAL (PRF) POR CONTRABANDO

Resumo: Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes, pelo método de *casting*, a base de cigarros apreendidos pela PRF por contrabando como alternativa ao processo de inutilização do material pela RFB colaborando com os 17 objetivos da agenda de 2030 da ONU para um mundo sustentável, dentre os objetivos temos: Ação Contra a Mudança Global do Clima, Consumo e produção responsáveis. Todos os filmes degradáveis desenvolvidos se apresentaram visualmente simétricos, sem rupturas ou bolhas, de fácil manuseio e coloração tendendo ao marron. A adição de glicerol permitiu a obtenção de filmes com uma maior flexibilidade. Houve um aumento da resistência à tração e diminuição do alongamento com aplicação do tratamento térmico no cigarro. A adição da matéria prima, que teve origem no cigarro, na matriz polimérica aumentou a resistência a tração (RT), no entanto a aplicação do tratamento ácido e térmico, dentre os tratamentos aplicados teve o menor valor de RT, o que não foi observado no alongamento, já que houve aumento desse parâmetro nos filmes cujo tratamento aplicado foi ácido e térmico. As espessuras dos filmes foram semelhantes quando comparadas entre si, no entanto esses valores se mostraram maiores que os valores de espessura comercial do PVC. A utilização do tratamento ácido e térmico na matéria prima adicionada de gelatina e glicerol mostrou-se eficiente na diminuição da solubilidade do filme. Os tratamentos influenciaram na estrutura dos filmes conforme análises de MEV, DSC, FTIR e DRX. Os filmes possuem características de degradabilidade e embora apresentem algum grau de toxicidade em meio aquoso, houve crescimento das raízes do vegetal. Os filmes mostraram-se ativos quando aos microrganismos testados, pois não houve crescimento de microrganismos na região onde o filme polimérico foi posicionado. Assim, foi possível desenvolver filmes degradáveis com características relevantes para diversas aplicações, isso de acordo com características demandas.

Palavras-chave: cigarro; contrabando; *casting*; filmes; degradáveis; atividade antimicrobiana; alternativa.

Introdução

Segundo o Atlas de Combate ao Crime da Polícia Rodoviária Federal (PRF), a instituição no ano de 2020 realizou apreensão de cerca de 115 milhões de maços de cigarros contrabandeados, maior número registrado desde o início da série histórica que é de 2001 a 2021 [1].

Esse material apreendido pela PRF é encaminhado a Receita Federal do Brasil (RFB) responsável por sua inutilização. No ano de 2021 esse órgão registrou recorde na destruição de cigarros contrabandeados que foram, conforme dados da instituição, de 9,2 mil toneladas que equivalem a 307 milhões de maços de cigarros ou 710 carretas lotadas do resíduo [2].

A atuação desses órgãos favorece a diminuição da sonegação fiscal, defesa da economia nacional, saúde pública e descapitalização das organizações criminosas que se utilizam de mercados ilícitos para permanecer operante. Para haver continuidade no combate ao ilícito esse material deve ser destruído rapidamente, pois isso viabiliza a liberação de espaço dos armazéns da RFB para acomodação de outras apreensões realizadas pelos órgãos de segurança pública.

Existem alternativas usadas pela RFB para destruição do resíduo dentre elas produção de adubo, fertilizantes, destinação dos filtros do cigarro e papel para reciclagem etc.

Outra alternativa sugerida ao processo de inutilização do tabaco apreendido pela PRF por contrabando é desenvolver plásticos biodegradáveis a partir desse resíduo com potencial de aplicação como adesivos biodegradáveis de liberação rápida de nicotina sem queima para tratamento de tabagismo, aplicação na agricultura, já que há em sua composição nicotina, bem como substituir ou diminuir o uso dos plásticos de origem petroquímica e colaborar com a agenda 2030 da ONU e seus 17 objetivos para atingir um mundo melhor para todos os povos e nações [3].

Há no tabaco material celulósico que pode ser usado para obtenção de nanofibras por métodos físicos, químicos e mecânicos. O que aumenta sua superfície de contato e conseqüentemente facilita a interação com outras substâncias da matriz polimérica, desta forma pode melhorar características mecânicas do filme desenvolvido [4].

O filtro do cigarro é composto de acetato de celulose um polímero com características de biodegradabilidade e termoplasticidade que pode ser usado no desenvolvimento de filtros, membranas e biofilmes [5].

Para a elaboração de filmes biodegradáveis é necessário pelo menos um polímero natural capaz de formar o biofilme e um plastificante [6].

Dentre os polímeros naturais mais utilizados no desenvolvimento de filmes podemos citar os polissacarídeos (amido, celulose) e proteínas (colágeno), podendo ser utilizados em combinação para formação de matriz polimérica [7]. Eles têm a característica de se decomporem naturalmente através de processos microbiológicos quando em condições ambientais favoráveis de umidade, temperatura e pressão [8].

Já os plastificantes possibilitam a formação de filmes biodegradáveis mais flexíveis, dentre os mais utilizados estão os polióis, principalmente o glicerol, sorbitol e xilitol [9].

Alguns filmes apresentam características bioativas após acréscimo de substâncias ativas, o que pode ser obtido com adição de tabaco a matriz polimérica, já que possui em sua composição a nicotina que tem atividade inseticida e antimicrobiana [10].

A técnica de *casting* é o método mais empregada em escala laboratorial para formulação de filmes biodegradáveis. É baseada no espalhamento da solução filmogênica geralmente em uma placa de vidro, evaporação do solvente com formação do filme sobre a superfície do substrato. O processo de secagem pode ser acelerado por aquecimento [11].

Desta forma pode-se desenvolver plásticos biodegradáveis ativos a base de cigarro, já que ele possui em sua composição celulose, acetato de celulose e nicotina que é considerada substância bioativa. No entanto para melhorar características mecânicas do filme deve-se aplicar tratamentos físicos e químicos, bem como adicionar plastificante (glicerol) e gelatina para formar matriz polimérica.

Materiais e Métodos

2.1.1. Obtenção da Matéria Prima

Os cigarros apreendidos por contrabando pela PRF foram adquiridos junto à Receita Federal do Brasil (RFB), alfandega da cidade de Ponta Porã – MS, responsável pela guarda e destruição do material.

Após sua obtenção, os cigarros foram submetidos a separação e pesagem das partes que o compõe (elemento filtrante, papel envoltório e tabaco).

O cigarro inteiro foi submetido a aplicação de tratamento físico e químico com objetivo de aumentar superfície de contato e melhorar a interação do material (cigarro triturado) com os componentes da matriz polimérica (gelatina bovina em pó incolor/sem sabor Dr. Oetker do Brasil e glicerol).

Tratamento Mecânico (M)

Inicialmente os cigarros inteiros (elemento filtrante, fumo e papel) foram retirados dos maços e submetidos à trituração em moinho de facas de marca SOLAB.

O material obtido pela primeira trituração foi submetido ao mesmo procedimento por 5 (cinco) vezes, Figura 1.

Após o processo mecânico foram separadas duas alíquotas nomeadas de M, sendo uma das amostras M encaminhada para o teste de granulometria e posterior aplicação do processo de separação, já a segunda amostra M reservada para desenvolvimento do filme, aplicação de tratamento térmico, ácido e térmico com posterior desenvolvimento do biofilme, conforme Figura 5.



Figura – 1. Tratamento mecânico aplicado ao cigarro.

Teste de Granulometria

Ao final do tratamento mecânico uma das amostras M foi submetido a análise granulométrica para caracterizar o material utilizando mesa agitadora de marca Matest com peneiras de marca Tamis Produtos Laboratorias Ltda de acordo com a Figura 2:



Figura – 2. Peneiras e mesa agitadora.

O diâmetro médio de partículas da amostra foi obtido por meio do diâmetro médio de Sauter que é um dos métodos mais utilizados em sistemas particulados [12].

Onde:

$$D_{ps} = 1 / \left(\sum \frac{x_i}{D_i} \right) \quad (1)$$

Sendo:

- D_{ps} diâmetro médio de Sauter;
- x_i representa a distribuição de frequência;
- D_i representa o diâmetro médio entre fração mássica passante e a retida.

O teste de granulometria foi aplicado em peneiras com as características apresentadas na Tabela 1, a seguir:

Tabela 1 – Informações das Peneiras utilizadas.

Ordem	Código	Abertura (μm)	Malha/Tyler	Caixilho
1	365298	1180	16	INOX8''x2''
2	365305	600	30	INOX8''x2''
3	361471	150	100	INOX8''x2''
4	365306	75	200	INOX8''x2''
5	Fundo	Fundo	Fundo	-

Separação (S)

Após o procedimento granulométrico as alíquotas retidas na peneira de ordem 4 e 5 (abertura 75 μm e fundo respectivamente) foram misturadas e armazenadas, sendo nomeada como amostra S45, conforme itens (d, e) da Figura 3.

Já as alíquotas retidas nas peneiras de ordem 1, 2 e 3 (1180, 600 e 150 μm respectivamente), itens (a, b, c) da figura 3, foram juntas e submetidas novamente ao

processo de moagem por 5 vezes obtendo um material homogêneo que foi nomeado de amostra S.

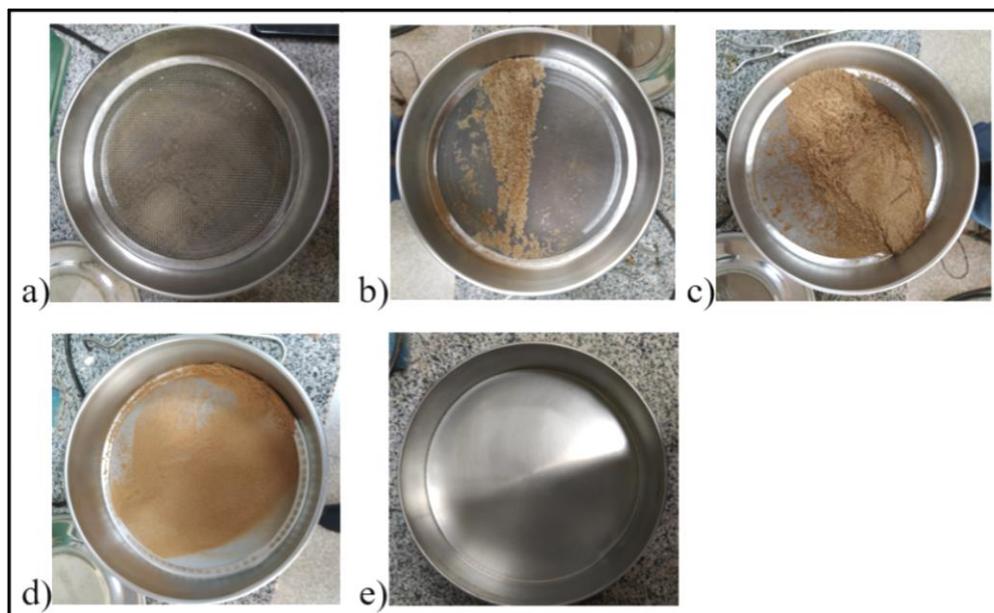


Figura – 3. a) abertura da peneira 1180 µm e material; b) abertura da peneira 600 µm e material; c) abertura da peneira 150 µm e material; d) abertura da peneira 75 µm e material; e) fundo e material.

Tratamento Térmico (TT)

Foi adicionada água destilada em dois frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo cada um material de cigarro (amostras M e S), na proporção de 1:10 (m/v) de massa seca do material por volume de água destilada.

A mistura foi submetida a 121 °C por 35 min em autoclave. Após, as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 24 h. Do tratamento térmico originou-se o material MTT e STT.

Tratamento Ácido e Térmico (TAT)

Foi adicionado uma solução de ácido sulfúrico a 3% (H₂SO₄) em dois frascos Erlenmeyer de 250 mL cada um contendo material de cigarro (amostras M e S), na proporção de 1:10 (m/v) de massa seca do material triturado por volume de solução ácida. O material reagiu por 4 h. Após esse período, a mistura foi submetida a 121 °C por 35 min em autoclave.

Ao final do procedimento foi realizado a neutralização com 5 lavagens sucessivas usando 250 mL de água destilada, por lavagem, passando por filtragem em papel filtro. O material sólido foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. Do tratamento originaram-se as amostras MTAT e STAT.

2.1.2. Obtenção dos Filmes poliméricos

Os filmes foram obtidos pelo método de *casting* em triplicata [8]. Preparados com a seguinte formulação por 100 mL de água destilada: 2,5 g de gelatina (Dr. Oetker); 5 g de cada material de cigarro obtido anteriormente (M, MTT, MTAT, S45, S, STT, STAT); 5 g de glicerol dando origem, respectivamente aos filmes (F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7).

A solução foi aquecida em chapa de aquecimento a 80 °C por 10 min com agitação mecânica constante. Uma alíquota de 40 mL da solução foi distribuída em cada placa descartável estéril 90x15 mm. Os filmes foram secos à temperatura ambiente (25 °C) durante 48 h, depois armazenados em dessecador por 24 h e após submetido as análises, conforme Figura 4 e 5.

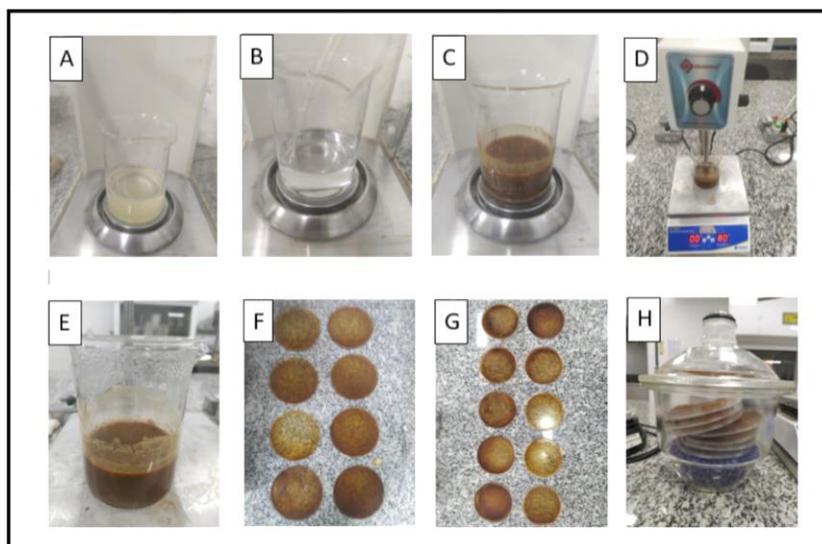


Figura – 04. A) Gelatina hidratada em água destilada por 1 h; B) Gelatina hidratada em água destilada e Glicerina; C) Gelatina + glicerina + cigarro; D) Solução em chapa de aquecimento 80 °C; E) Solução homogeneizada; F) Solução nas placas; G) Biofilmes após 48 h; H) Biofilmes no dessecador por 24 h.

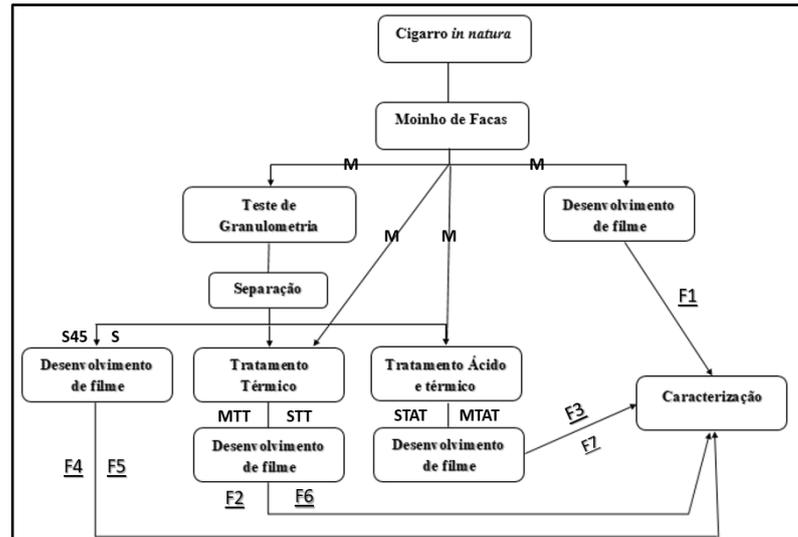


Figura – 05a. Fluxograma de obtenção até caracterização do filme.

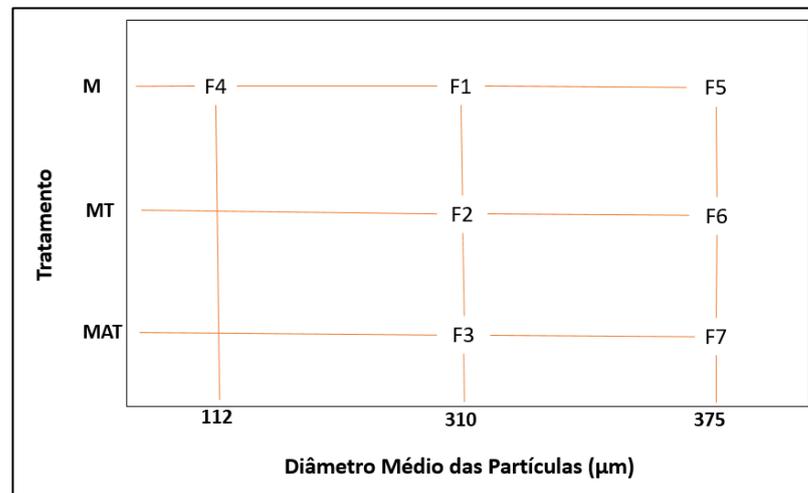


Figura – 05b. Diagrama dos filmes relacionando características de seus materiais.

M = Mecânico; MT = Mecânico e térmico; MAT = Mecânico, ácido e térmico.

2.1.3. Avaliação subjetiva dos filmes poliméricos

Os seguintes parâmetros foram determinados para os filmes usando análise visual e tátil: (a) continuidade (ausência de ruptura após secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar ou zonas de opacidade) e flexibilidade (manuseio sem risco de ruptura).

2.1.4. Caracterização dos filmes poliméricos

Espessura

A espessura dos filmes foi obtida utilizando um paquímetro digital (Digimess, São Paulo – Brasil) e determinado pela média de nove medidas aleatórias em diferentes partes do filme.

Coloração

A coloração foi determinada pela média de três medições realizadas: uma no centro e as outras duas nas laterais (distância da borda). Utilizou-se um colorímetro CR-400 (Konica Minolta, Chroma Meter, Japão).

Os filmes foram colocados em um quadro branco definido como padrão. As escalas CIE-Lab foram utilizadas para medir a cor dos filmes. L^* indica a luminosidade, enquanto a^* e b^* indicam as coordenadas cromatográficas. L^* varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia de verde (-) a vermelho (+) e b^* varia de azul (-) para amarelo (+). Por fim, a coloração do filme foi determinada pela Equação 2:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

Onde:

- ΔE^* = diferença de cor;
- ΔL = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = escuro)
- Δa = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)
- Δb = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - mais azul)

Solubilidade em água

Solubilidade em água dos filmes foi determinada conforme descrito na literatura [13]. Em triplicatas, as amostras foram cortadas em discos de 2 cm de diâmetro. A massa seca inicial foi obtida após secagem das amostras em estufa de circulação a 105 °C e renovação de ar por 24 h. Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada e colocadas em agitação constante com 150 rpm em agitador orbital a 25 °C por 24 h. Em seguida as amostras solubilizadas foram removidas e secadas em estufa de circulação a 105 °C e renovação de ar por 24 h, obtendo assim a massa seca final. A solubilidade do filme foi representada pelo total de material solúvel dissolvido em água, calculando através da Equação 3:

$$\text{Sol} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

- **SOL** corresponde a solubilidade em água (%);
- **mi** a massa seca inicial da amostra (g);
- **mf** refere-se à massa seca final da amostra (g).

Resistência a tração e alongação

A resistência à tração e o alongamento na ruptura foram determinados, em triplicata, por meio da utilização de um analisador de textura TA-XT2 (SMS, Surrey, Reino Unido), operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-83 (ASTM, 1995), com modificações [13]. Os filmes foram cortados em retângulos de 8,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura e fixados em barras com distância inicial de separação de aproximadamente 6 cm. A velocidade dos testes foi fixada em 2 mm/sec. A resistência à tração foi calculada dividindo a força máxima necessária para a ruptura do filme pela área de seção transversal do filme (Equação 4).

$$RT = \frac{F_m}{A} \quad (4)$$

Onde:

- RT = resistência à tração (MPa);
- Fm = força máxima no momento da ruptura (N);
- A = área da secção transversal do filme (m²).

O alongamento na ruptura foi determinado dividindo-se a diferença entre a distância final percorrida até a ruptura e a distância inicial de separação dividido pela distância inicial de separação multiplicada por 100 (Equação 5).

$$E = \frac{(dr - do)}{do} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

- E = alongamento (%);
- do = distância inicial de separação entre as garras (cm);
- dr = distância na ruptura (separação entre as garras no momento da ruptura) (cm).



Figura – 6. Teste de resistência a tração e alongamento.

Degradação em Solo

Os ensaios de biodegradação foram realizados de acordo com a metodologia proposta pela norma G160-98 da ASTM (1998) com adaptações. Para o ensaio foi coletado solo (arenoso) na região de Guia Lopes da Laguna – MS, visando a simulação de condições naturais. As amostras dos filmes (diâmetro 5 cm) em triplicata foram primeiramente colocadas dentro de uma tela plástica hexagonal preta para facilitar na hora de desenterrar, em seguida os filmes foram enterrados (horizontalmente) nas bandejas com 10 cm de solo na parte inferior da bandeja e cobertos com 5 cm de solo (Figura 7), para possibilitar assim a ação de microrganismos aeróbios. As bandejas foram armazenadas em local arejado, foi realizado a dispersão de água destilada na superfície do solo durante o experimento. A cada 5 (cinco) dias os filmes eram desenterrados do solo cuidadosamente, removendo o excesso de solo com um pincel e fotografados para se avaliar a degradação, bem como pesados em balança analítica para verificar perda de massa ao longo do tempo.

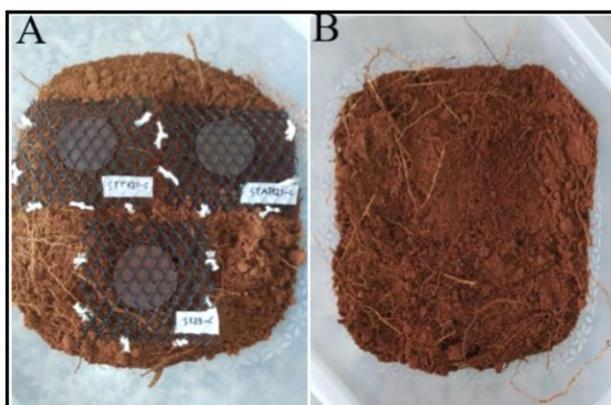


Figura – 7. A) Filme sobre o solo dentro da tela hexagonal preta; B) filmes coberto com 5 cm de solo.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos filmes foi observada em microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6610LV, Japão), operada a 15 kV e 50 mA. Antes da análise, as amostras foram colocadas em um suporte de alumínio e cobertas por uma fina camada de ouro (Sputter Coater, SCDO50) para melhorar a sua condução térmica. As fotografias foram tiradas com ampliação de 1000, 500 e 100 vezes [14].

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A transição vítrea de temperaturas e as variações de entalpia de fusão dos filmes foram determinadas utilizando calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu, modelo DCS 60, Osaka, Jap) com o módulo de resfriamento por nitrogênio líquido. Amostras com cerca de 2-10 mg foram hermeticamente seladas em cápsulas de alumínio e pré-condicionadas a 25 °C e 50 % de umidade relativa. As medições foram realizadas em atmosfera inerte de grau cromatográfico ultra-seco a gás nitrogênio, para a mesma vazão de alimentação e arrasto de 50 mL min⁻¹. Os testes foram iniciados a 40 °C e depois as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até atingir 200 °C. A referência material para essa análise foi o ar atmosférico [14].

Difração de raio X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro D8 Advance Bruker com radiação de cobre (Cu). As condições de análise foram: (i) tensão e corrente a 40 kV e 40 mA, respectivamente; (ii) faixa de varredura 2θ de 5 a 30°; (iii) passo: 0,1 ° e (iv) velocidade 1° min⁻¹, fornecido com grafite monocromador de feixe secundário. A variação dos tamanhos dos cristais foi determinada usando o software PC - APD Diffraction. As amostras, em triplicata, foram armazenadas à temperatura ambiente de 25 °C e umidade relativa de 50 % [14].

Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho dos filmes foram realizadas em um espectrométrico FT-IV (Prestige 21. 210045, Japão) em uma região espectral entre 4000–500 cm⁻¹ [15].

Teste de Ecotoxicidade

Os testes de ecotoxicidade foram realizados conforme metodologia descrita na literatura com adaptações [5].

Na primeira etapa foram selecionados de maneira aleatória, 8 grupos contendo 6 bulbos do vegetal *Allium Cepa*, cada.

O crescimento de raiz foi estimulado para cada um dos vegetais por meio da imersão dos bulbos em água filtrada - aproximadamente 50 mL, 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 3 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 8 grupos foram divididos de modo a conter os diferentes filmes, sendo um deles o grupo controle (sem filme).

As análises foram realizadas em triplicata, sendo assim, performadas com filmes de dimensões (2x3 cm, aproximadamente) e massas semelhantes, variando de acordo com cada material usado na obtenção do filme. Nesta etapa, os vegetais foram novamente alocados dentro dos respectivos recipientes, contendo os filmes imersos, exceto o controle (sem filme).

A intenção de tal experimento foi a de avaliar a ocorrência de liberação de substâncias tóxicas por parte dos filmes de diferentes materiais, quando dispostos no meio aquoso e durante o seu processo de degradação no meio.

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 e por meio de análise visual. A medição das raízes dos bulbos foi feita com o auxílio de uma régua graduada.

Atividade Antimicrobiana

Placas de Petri de 09 cm de diâmetro foram preenchidos com \pm 20 mL de ágar mueller-hinton, inoculado com o micro-organismo a ser testado. A produção de meio de cultura, por ágar muller-hinton (KASVI, MODELO: K25-620033) foi realizada conforme proporções descritas pelo fabricante.

Os filmes poliméricos foram cortados em forma de disco de 1,5 cm de diâmetro, esterilizados em lâmpada UV por 10 minutos, e colocados em uma placa de ágar muller-hinton contendo bactéria *Staphylococcus Aureus* ATCC 25923, *Klebsiella Pneumonie* ATCC 13883 e *Salmonella Typhimurium* ATCC 14028, cultivadas. As placas de Petri

foram colocadas em incubadora durante 48 h a 34 °C para formação dos halos de inibição bacteriana [16].

Resultados e Discussão

2.1.5. Análise da massa das Partes do Cigarro.

Dentre os principais itens pertencentes ao projeto do cigarro pode-se citar o elemento filtrante (elemento filtrando, ponteira), papel envoltório e tabaco não queimado [17]. A Tabela 2 apresenta a massa de cada um desses componentes e a massa do cigarro inteiro.

Tabela 2 – Massa dos componentes do cigarro.

Elemento Filtrante (g)	Papel Envoltório (g)	Tabaco (g)	Cigarro inteiro (g)
0,142 ± 0,001	0,031 ± 0,003	0,656 ± 0,003	0,849 ± 0,013
17%	4%	79%	100%

O elemento filtrante é composto por acetado de celulose que se caracteriza pela substituição das hidroxilas presentes nas unidades monoméricas da celulose por grupos acetila. Quanto mais números de hidroxilas forem substituídos nas moléculas de glicose presente na celulose, maior será o grau de substituição (GS) do acetato de celulose. Conforme Tabela 2, o elemento filtrante responde por aproximadamente 17% do total da massa do cigarro inteiro.

O acetato de celulose é amplamente utilizado, dentre as aplicações pode-se ressaltar o desenvolvimento de filmes, matrizes para liberação controlada de fármacos, elementos filtrantes de cigarro. O GS está ligado ao tipo de solvente que pode ser utilizado para solubilizar o acetato de celulose e pode variar de 0 até 3, sendo que a celulose tem GS 0. A substituição de uma hidroxila das unidades monoméricas torna o acetato de celulose solúvel em água. O GS também interfere na capacidade de degradação do material desenvolvido a partir dele [18].

Existem estudos utilizando ponteiras de cigarro descartadas no lixo após sua utilização para desenvolver filmes biodegradáveis como alternativa ao descarte desse material na natureza.

Já o tabaco, que responde por aproximadamente 77% da massa total do cigarro, além de conter celulose, assim como o papel envoltório, possui em sua composição a nicotina que pode ser aplicada no combate a *Candida Albicans*, um microrganismo

responsável pela doença candidíase. Assim, os trabalhos além de verificar a atividade inseticida da nicotina, também têm indicado ação antimicrobiana [19].

Por meio de estudos difundidos pela literatura, pode-se verificar o teor de nicotina em cigarro comercializado legalmente e ilegalmente no Brasil. Alguns estudos chegaram a conclusão de que o teor de nicotina é maior em cigarros comercializados ilegalmente (11,04 a 13,74 mg g⁻¹) em comparação com o comercializado legalmente (5,18 a 7,57 mg g⁻¹), outros indicam quantidade maior em cigarros nacionais (9,0 a 10,7 mg g⁻¹) comparado ao contrabandeado (5.5 a 6.7 mg g⁻¹) [20].

2.1.6. Análise de granulometria das partículas formadoras do cigarro moído

A análise de granulometria foi utilizada para caracterizar as partículas de cigarro triturado usadas no desenvolvimento de cada filme biodegradável.

A partir da Figura 8, pode-se observar o percentual retido em cada peneira durante a análise granulométrica do cigarro submetido ao tratamento mecânico.

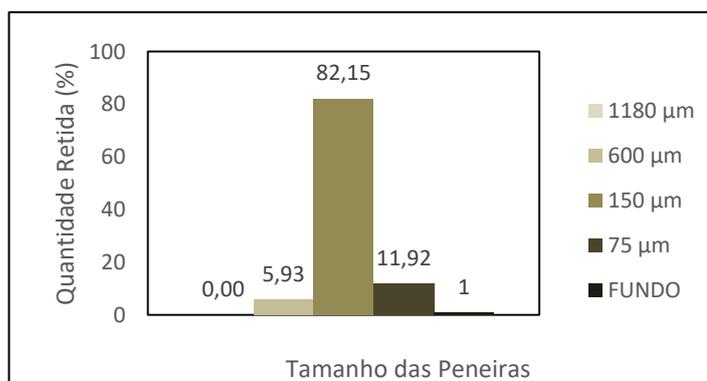


Figura – 8. Percentual de amostra retida nas peneiras durante a classificação granulométrica do cigarro moído em moimho de facas.

Conforme o gráfico, 82,15 % das partículas formadoras do cigarro moído apresenta tamanho entre 150 e 600 µm, tendo em vista permanência de partículas entre esse conjunto de malhas, o que implica em diâmetro médio dessas partículas de 375 µm.

Esse valor vai ao encontro do diâmetro médio de Sauter calculado para todo o material que é de 310 µm.

Registrou-se percentual de 5,93 % retido entre as malhas de 1180 a 600 µm e 11,92 % entre as malhas com diâmetro entre 150 até 75 µm, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de Granulometria.

Ordem	Abertura (μm)	Tyler (mesh)	Diâmetro Médio (μm)	Fração Mássica Retida (%)
1	1180	16	1180	0
2	600	30	890	5,95
3	150	100	375	82,15
4	75	200	112	11,86
5	Fundo	Fundo	37	0,05

A moagem de materiais reduz o tamanho das partículas e também quebra de ligações de grandes cadeias diminuindo o grau de polimerização. Além disso aumenta a área de superfície de contato [21].

A Tabela 4 apresenta os materiais usados no desenvolvimento de cada um dos filmes biodegradáveis com seus respectivos tamanhos médios de partícula.

Tabela 4 – Diâmetro das partículas dos materiais usados no desenvolvimento do filme:

MATERIAL	FILME	Diâmetro Médio (μm)
M	F1	310
MTT	F2	310
MTAT	F3	310
S45	F4	112
S	F5	375
STT	F6	375
STAT	F7	375

2.1.7. Avaliação subjetiva dos filmes poliméricos

Com base na análise subjetiva, as características visuais e táteis analisadas nos filmes obtidos a partir de cigarro, submetido a tratamento mecânico (M), tratamento mecânico e térmico (MTT), tratamento mecânico, ácido e térmico (MTAT), tratamento mecânico e separação em granulometria menor (S45), tratamento mecânico e separação em granulometria maior (S), tratamento mecânico e separação em granulometria maior com tratamento térmico (STT), tratamento mecânico e separação em granulometria maior com tratamento ácido e térmico (STAT), encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da avaliação subjetivas dos filmes obtidos a partir de cigarro submetido a pré-tratamentos com gelatina e glicerol.

Material	Filmes	Características dos Filmes		
		C	H	M
M	F1	***	***	***
MTT	F2	***	**	***
MTAT	F3	***	**	***
S45	F4	***	***	***
S	F5	***	***	***

STT	F6	***	**	***
STAT	F7	***	**	***

Notas: **C = continuidade, H = homogeneidade, M = manuseabilidade, *** = excelente, ** = bom, * = deficiente.

Observa-se pela Figura 9 que os filmes (F1, F4 e F5) que não foram submetidos a tratamento térmico ou ácido/térmico apresentam colorações similares entre si, conservando o tom “amarronzado” do tabaco presente no cigarro. Diferindo dos filmes (F2 e F6), (F3 e F7) que tem coloração similares entre si, mas diferem em relação aos outros, ou seja, o tipo de tratamento aplicado ao material exerce influência na coloração dos filmes.

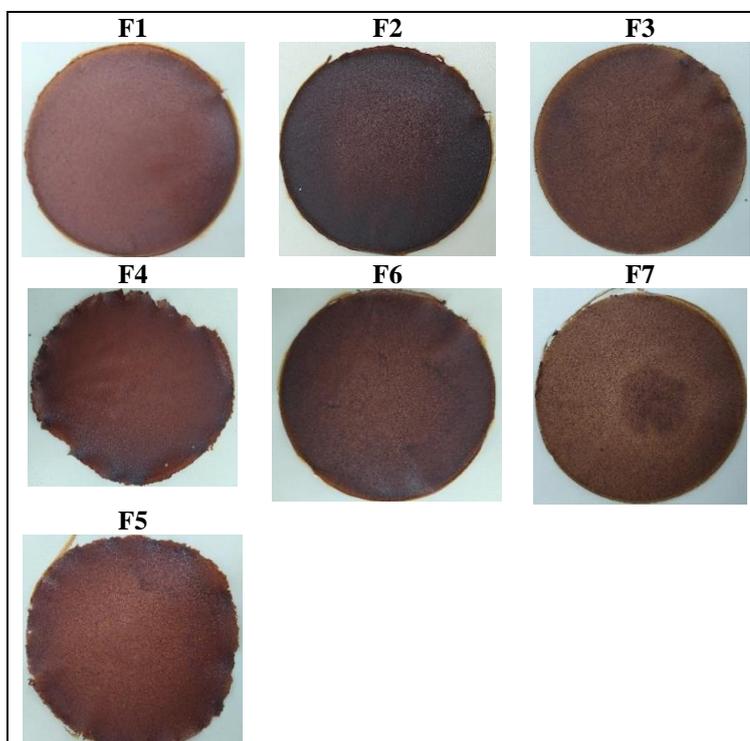


Figura – 9. Biofilmes desenvolvidos a partir de cigarro submetido a diferentes tratamentos.

Todos os filmes se apresentaram sem fratura ou ruptura, sem bolhas de ar após a secagem e ambos com excelente manuseabilidade, isso pode ser explicado pela utilização de glicerol na formulação da matriz polimérica que é um dos plastificantes utilizados com mais frequência na formulação de filmes, já que confere melhora em características mecânicas como flexibilidade [22].

Observou-se que os filmes produzidos em placas de policarbonato foram removidos com facilidade e ficaram intactos após o processo.

A elaboração de filmes através da metodologia de *casting* produz filmes com diferentes espessuras, variando de acordo com a massa aplicada em sua preparação. Essa variação é responsável pelas diferentes respostas em relação à análise mecânica [23]. O que pode não ser o caso dos filmes desenvolvidos neste trabalho, já que a variável para cada experimento foram os tratamentos aplicados ao material que teve origem no cigarro inteiro preservando desta forma a massa aplicada na preparação dos filmes que foi de 5 g do material, 2,5 g de gelatina e 5 g de glicerol para formulação da matriz polimérica.

2.1.8. Caracterização dos filmes poliméricos

Os resultados para espessura, solubilidade em água, resistência a tração e alongamento são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Respostas dos filmes de resistência à tração, alongamento, espessura, solubilidade em água, diâmetro médio de partículas.

FILME	RT* (MPa)	E* (%)	ES* (mm)	S.A* (%)
F1(M)	43,27 ± 0,05	27,16 ± 0,04	0,283 ± 0,02	38,24 ± 0,3
F2(MTT)	55,75 ± 0,04	18,45 ± 0,02	0,297 ± 0,02	38,40 ± 0,4
F3(MTAT)	33,43 ± 0,03	33,78 ± 0,09	0,196 ± 0,02	20,97 ± 1,1
F4(S45)	33,20 ± 0,01	19,94 ± 0,01	0,221 ± 0,02	33,56 ± 1,5
F5(S)	39,41 ± 0,02	20,82 ± 0,05	0,237 ± 0,01	34,89 ± 0,2
F6(STT)	39,16 ± 0,01	20,93 ± 0,06	0,241 ± 0,02	34,28 ± 0,4
F7(STAT)	25,26 ± 0,02	25,42 ± 0,05	0,157 ± 0,01	27,92 ± 1,6

RT: resistência a tração; E: alongamento; ES: espessura; SA: solubilidade em água para filmes de gelatina, glicerol e cigarro submetido a tratamentos.
*Média de três repetições ± desvio padrão.

Espessura

Os filmes apresentaram espessuras semelhantes apesar das diferenças nos tratamentos aplicados, variando de 0,297 mm à 0,157 mm (Tabela 6).

Resultados semelhantes foram relatados em outros trabalhos para filmes contendo em sua composição gelatina e glicerol (0,185 a 0,190 mm) [24]. No entanto, os valores obtidos são mais altos do que a espessura comercial do PVC, relatada como 0,0213 pelos padrões ASTM: 882-91.

Sendo a espessura dos filmes um parâmetro que exerce influência nas propriedades levando a uniformidade, observa-se que os filmes apresentaram aspecto contínuo e sem fraturas.

Solubilidade em água

A aplicação de filmes a base de gelatina apresenta algumas desvantagens por conta de sua natureza hidrofílica, outro fator que corrobora com essa característica nos filmes é a utilização de plastificantes, já que a solubilidade é influenciada pelo tipo de plastificante utilizado [6].

O glicerol aumenta a solubilidade dos filmes devido à disponibilidade de grupos hidroxila. Para algumas aplicações de filme, é necessário que o mesmo seja insolúvel em água para manter a integridade do produto a ser protegido [25].

Os filmes F3 e F7 apresentaram menor solubilidade em água (20,97 e 27,92 % respectivamente), enquanto o filme F2 apresentou solubilidade de 38,4%, seguido do F1 38,24 % foram as maiores (Tabela 6).

Uma das alternativas para contornar isso é aplicar o processo de reticulação com reagentes químicos que tem capacidade de estabilizar materiais a base de colágeno, o que pode diminuir a solubilidade do filme. Alguns trabalhos com objetivo de diminuir a solubilidade de filmes de gelatina e glicerol utilizaram a lactose e glutaraldeído para reticulação da cadeia proteica, desta forma baixaram a solubilidade de 30,3% para 16,7% na formulação contendo gelatina, glicerol, amido e glutaraldeído [26].

Assim, pode-se observar que o tratamento ácido e térmico aplicado ao material para obter os filmes reduziu a solubilidade de 38,4 % (F2) para 20,97 % (F3) indicando redução similares as obtidas pela reticulação usando glutaraldeído adicionado à matriz polimérica em filmes a base de gelatina e glicerol, já que diminuiu a solubilidade dos filmes deste trabalho em cerca de 18 %, já o glutaraldeído diminuiu cerca de 13,5 %.

Dos filmes obtidos com material submetido somente ao tratamento mecânico, o F4 apresentou solubilidade de 33,56 %, seguido do F5 com 34,89 %, já o F1 com 38,24 % de solubilidade.

Isso pode ser explicado pelo tamanho das partículas do material usado para obter o filme F4 que tem partículas com diâmetro de 112 μm (Tabela 4), desta forma possui maior superfície de contato o que facilita a interação entre as partículas do filme e as substâncias que compõe a matriz polimérica.

Os filmes com maior espessura (F1, F2) tiveram solubilidade maior em relação aos outros. Já os de menor espessura (F3, F7) apresentaram valor menor na solubilidade, indicando que a espessura também exerce influência (Tabela 6).

Resistência a tração

Os valores de resistência à tração (RT) variaram entre 55,75 a 25,26 MPa, Tabela 6. O filme F2 cujo material foi submetido ao tratamento térmico e diâmetro médio de partículas de 310 μm diferiu significativamente dos demais, obtendo a RT maior dentre os filmes avaliados. O menor valor de RT observado foi para o filme F7 com diâmetro médio de partícula 375 μm .

A aplicação do tratamento ácido e térmico no material com diâmetro de partícula de 310 μm diminuiu a RT de 55,75 para 33,43 MPa (F2 e F3), conforme Tabela 6.

Os filmes obtidos com material submetido a separação em granulometria maior, diâmetro médio de 375 μm (F5, F6 e F7), quando aplicado o tratamento ácido e térmico a RT diminuiu de 39,41 para 25,26 MPa, conforme Tabela 6.

Esse valor (25,26 MPa) está pouco abaixo do valor obtido em filmes a base de gelatina, glicerol (GG) que é de 26,19 MPa [27]. Embora o F7 tenha valor menor de RT quando comparado com valores da literatura para filmes de GG, outros filmes obtidos neste estudo possuem valores acima do relatado. Desta forma, pode-se verificar que a adição do material aumenta esse resultado, chegando a 55,75 MPa com aplicação de tratamento térmico ao material, Tabela 6.

Os valores de RT estão relacionados com as interações entre os componentes dos filmes, pois as propriedades mecânicas dos filmes dependem da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias [28].

Desta forma, os valores de RT maiores para os filmes obtidos a partir de material submetido ao tratamento térmico (F2 e F6) indicam a formação de ligações fortes entre os grupos funcionais dos componentes desses filmes.

Alongamento

Os valores de alongamento (E) dos filmes variaram de 18,75 a 33,78 %. Observou-se um maior alongamento para o filme F3 (33,78 %) que o cigarro foi submetido ao tratamento ácido com posterior aplicação calor.

Já o filme que apresentou menor valor foi o filme F2 que foi obtido a partir de material submetido a tratamento térmico, Tabela 6.

Entre os filmes obtidos com material de granulometria maior (F5, F6 e F7) o que apresentou maior E foi o filme F7 (25,42 %), já com relação aos filmes obtido sem o processo de separação (F1, F2 e F3) o de maior E foi o F3 (33,78 %), Tabela 6.

Esses valores indicam que o tratamento ácido, com posterior aplicação de tratamento térmico ao material utilizado para obter os filmes F3 e F7 exerceu influência nos valores de E, indicando aumento.

Coloração

Atributos de cor têm sua importância, visto que exerce influência na aplicação final dos filmes.

Os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) dos filmes desenvolvidos a partir de material obtido do cigarro variaram de acordo com o tratamento aplicado a matéria prima, bem como de acordo Tabela 7.

Tabela 7 – Respostas dos atributos de coloração dos filmes desenvolvidos a partir de material de cigarro.

FILME	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
F1(M)	40,4 ± 0,2	9,5 ± 0,4	1,7 ± 0,3	7,89 ± 0,35
F2(MTT)	37,9 ± 0,2	4,1 ± 0,4	-2,2 ± 0,2	3,30 ± 0,42
F3(MTAT)	42,6 ± 0,6	9,2 ± 0,4	5,7 ± 0,8	11,73 ± 0,73
F4(S45)	41,0 ± 0,4	10,1 ± 0,4	2,6 ± 0,5	8,15 ± 0,52
F5(S)	41,9 ± 0,2	11,2 ± 0,4	3,9 ± 0,4	9,75 ± 0,74
F6(STT)	39,3 ± 0,4	6,1 ± 0,6	-0,1 ± 0,4	4,91 ± 0,55
F7(STAT)	46,4 ± 0,6	10,4 ± 0,2	10,7 ± 0,8	15,99 ± 0,73

L: luminosidade; a^* : cromaticidade verde-vermelha; b^* : cromaticidade amarelo-azul para filmes de gelatina, glicerol e cigarro submetido a tratamentos. *Média de três repetições ± desvio padrão.

Exceto pelo F2, os filmes desenvolvidos nesta dissertação podem ser considerados de alta coloração ($\Delta E^* > 4$), o que pode estar associado ao cigarro usado na obtenção do filme e aos tratamentos aplicados (tratamento mecânico, tratamento mecânico e térmico, tratamento mecânico e ácido com aplicação de calor).

A coloração variou de 3,30 para F2 até 15,99 para o F7, sendo que os filmes obtidos com material submetidos somente ao tratamento térmico tiveram menores

valores, já os submetidos ao tratamento ácido com posterior aplicação do tratamento térmico, apresentaram os maiores valores de coloração, conforme dados da Tabela 7.

A L^* dos filmes variou entre 37,9 (F2) e 46,4 (F7). Na literatura pode-se verificar valores de luminosidade para filmes obtidos a partir de gelatina e glicerol de 91,3, mais próximo do branco, já que L^* varia de 0 (preto) a 100 (branco) [29]. O que dá indicativo de que o cigarro, submetido aos tratamentos, compondo a matriz polimérica adicionada de gelatina e glicerol diminui esse parâmetro, aproximando-o do 0 (preto), conforme dados da Tabela 7.

Os menores valores foram para os filmes obtidos com material submetido a tratamento térmico F2 e F6 (37,9 e 39,3 respectivamente) mais próximo ao preto, já os maiores valores foram para os filmes F3 e F7 (42,6 e 46,4 respectivamente) mais próximo ao branco, nesse caso o cigarro passou pelo tratamento ácido e térmico, Tabela 7.

Os valores do parâmetro a^* positivo indicam que os filmes tiveram pouca tendência a uma cor esverdeada, pois quanto mais negativo o valor do parâmetro, mais ele tende a verde e valores positivos para ele indicam vermelho. Esse parâmetro variou de 4,1 a 11,2 o que indica uma tendência ao vermelho, no entanto isso era esperado já que essa tendência é influenciada pela característica da matéria prima.

Os menores valores encontrados para esse parâmetro foram para os filmes obtidos a partir do material submetido ao tratamento térmico F2 e F6 (4,1 e 6,1 respectivamente), no entanto esses valores foram maiores que os observados na literatura que foi, por exemplo, de -0,77 mais próximo do verde cuja matriz polimérica era composta apenas por GG [29].

Já os valores que mais se aproximaram do vermelho foram para os filmes obtidos com as amostras submetidas somente ao tratamento mecânico que é de 9,5 para o F1, 10,1 para o F4 e 11,2 para o F5.

Os valores b^* variam de azul (-60) para amarelo (+60) [30]. Filmes obtidos com as amostras submetidas ao tratamento térmico apresentaram valores menores dentre todos os tratamentos ficando em -2,2 para o F2 e -0,1 para o F6 indicando uma leve tendência ao azul, já o maior valor foi de 10,7 para o F7 que foi obtido com material submetido ao tratamento ácido e térmico, indicando tendência ao amarelo.

Comparando com valor da literatura para filmes de gelatina e glicerol que apresentou resultado de 2,5 para b^* , pode-se observar aumento desse valor quando adicionado material com origem no cigarro.

Desta forma pode-se observar que os parâmetros de cor variam de acordo com o tipo de tratamento aplicado ao cigarro utilizado para obter o filme, bem como a adição desse material na matriz polimérica também exerce influência nesses parâmetros.

2.1.9. Degradação em Solo Arenoso

A Figura 10 apresenta as características visuais do solo utilizado para o teste de degradação.



Figura – 10. Solo arenoso

O teste de degradação das amostras dos filmes foi determinado por observação visual. Já que não foi possível realizar pesagem da perda de massa dos filmes ao longo do período de análise, pois o solo aderiu ao material já nos primeiros dias de exposição ao solo arenoso conforme Figura 11.

A aparência e perda visual de massa dos filmes no período de 15 dias de análise de biodegradabilidade são apresentadas na Figura 11.

A biodegradação de filmes poliméricos ocorre, já que os polímeros presentes na composição da matriz polimérica são utilizados como fonte de carbono pelos microrganismos do solo. [12]

Esse processo depende de características como estrutura dos polímeros presentes no filme, do tipo de microrganismo que compõe o solo onde ocorrerá a biodesintegração. Também são fatores que contribuem com a degradação a presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereo configuração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliicidade e certa flexibilidade conformacional [31].

Além disso a biodegradabilidade dos filmes está relacionada a solubilidade, pois quanto mais solúvel for o filme maior será a sua degradação em contato com a água e com os microrganismos contidos na microbiota do solo, que inclui bactérias, fungos e protozoários [32].

Os filmes desenvolvidos a partir de cigarro submetido a tratamentos e adicionado de gelatina e glicerol apresentaram valores de solubilidade na faixa de 38,4 % a 20,97 % e possuem em sua composição biopolímeros, o que pode ter sido um dos fatores de influência na degradação dos filmes desenvolvidos a partir de cigarro, pois após 15 dias do início do experimento encontraram-se com perda visual significativa de massa, Figura – 11.

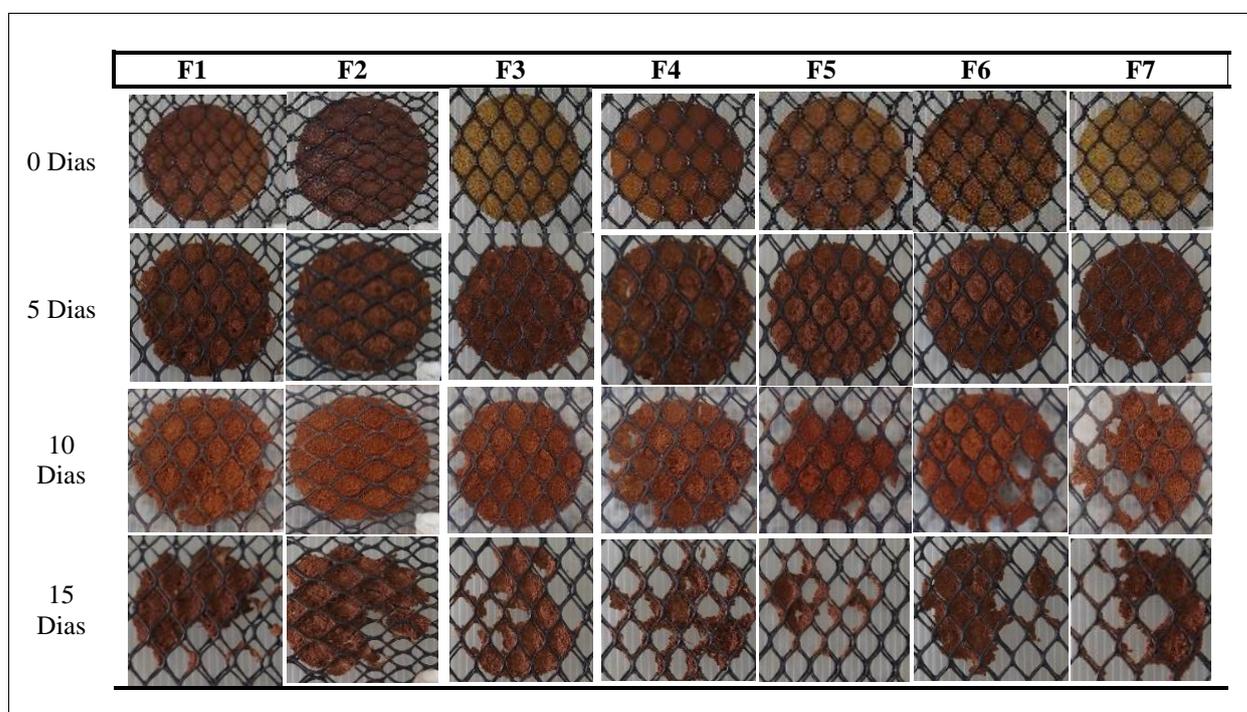


Figura – 11. Aspecto e perda visual de massa dos filmes do dia 0 até 15 dias enterrado em solo arenoso.

Apesar da microbiota do solo ser a principal responsável pela decomposição dos resíduos orgânicos, através da ciclagem dos nutrientes e pelo fluxo de energia no solo [33]. Observa-se que ocorreu uma grande deterioração macroscópica no decorrer do experimento podendo ser devido a adição periódica de água para manter umidade que provavelmente auxiliou na perda de compostos solúveis, fazendo com que os filmes perdessem seu aspecto inicial e integridade estrutural, o que pode demonstrar também a sua degradabilidade.

Filmes que tem em sua composição glicerol, gelatina e xilana em 15 dias apresentaram resultados semelhantes ao desenvolvido neste trabalho, visto que nesse período sofreram completa degradação [31].

Existe norma europeia EN13432:2000 determinando que para ser plásticos biodegradáveis eles devem ter 90% de sua massa fragmentada em água, CO₂ e biomassa em um período de seis meses. Podendo ser o caso dos filmes desenvolvidos a partir do cigarro, visto que foram degradados rapidamente perdendo visualmente sua massa em um período de 15 dias de experimento, desta forma podem ser considerados materiais biodegradáveis.

2.1.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser utilizada para estabelecer relação entre características superficiais (homogeneidade, estrutura, porosidade, rachaduras e maciez) e (resistência à tração, alongamento) [34]. Devido à grande profundidade do foco e à alta resolução, esta análise permite observar a estrutura dos filmes e os efeitos dos tratamentos no arranjo da matriz formadora de filme [35].

De acordo com as fotomicrografias apresentadas na Figura 12, a superfície do filme F3 é lisa, homogênea quando comparado com as outras superfícies, já o F4 apresenta algumas partículas suspensas na superfície, no entanto, em menor quantidade quando comparada com os outros filmes.

O filme F5 apresentou fibras de fumo sobrepostas, o que dá noção de profundidade e projeta porosidade maior em relação aos outros filmes.

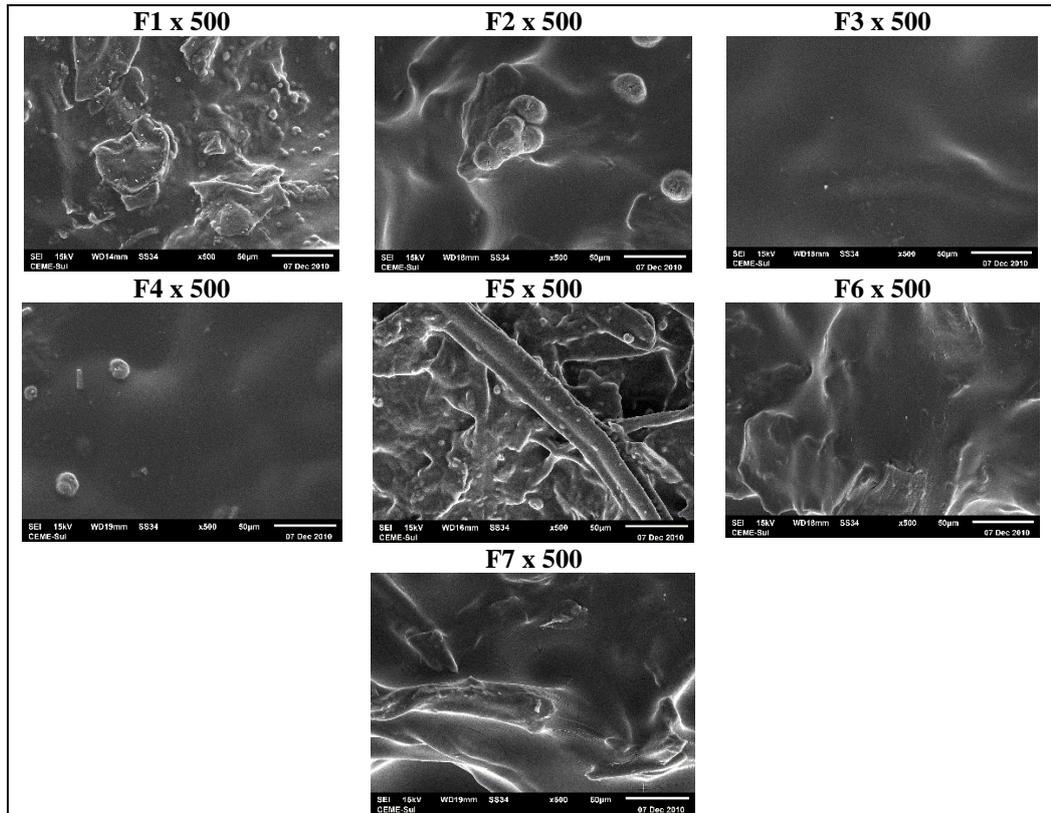


Figura – 12. Fotomicrografia da superfície dos filmes ampliada 500X.

O filme F7, conforme Figura 13, apresenta fissuras visíveis, podendo ser um dos fatores que justificam a diminuição da RT do filme, Tabela 6, quando comparado aos outros filmes analisados, já que é a menor dentre os analisados.

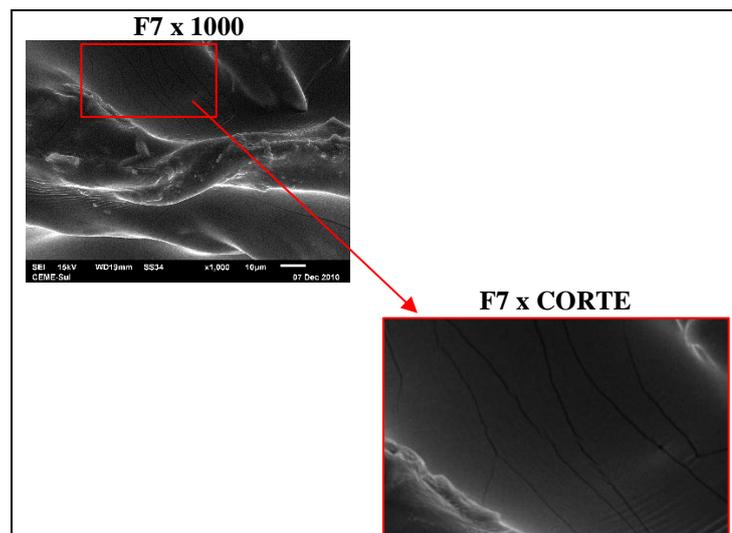


Figura – 13. Fotomicrografia da superfície do F7 e corte demonstrando fissuras com ampliação de 1000X.

Conforme setas nas fotomicrografias transversais apresentadas na Figura 14, constata-se que o F7 apresenta duas camadas bem definidas dos materiais que compõe a matriz polimérica, seguido do F4, F3 e F6. Pode-se relacionar isso com seus valores de RT (25,26; 33,20; 33,43 e 39,16) respectivamente, que são os menores, conforme Tabela 6.

A formação de duas fases nesses filmes indica que não houve completa formação de ligação entre alguns grupos funcionais dos componentes da matriz polimérica que é o cigarro (elemento filtrante, fumo, papel), glicerol e gelatina, o que influencia em características mecânicas, como a RT [28].

Dentre os filmes F1, F2 e F5, conforme Figura 14, o que apresentou visualmente menor porosidade foi o F2 seguido do F1, F5. Isso exerceu influência nos valores de RT (55,75; 43,27 e 39,41) respectivamente. Já que a porosidade exerce influência nas características mecânicas dos filmes, nisso inclui-se a RT e E [39].

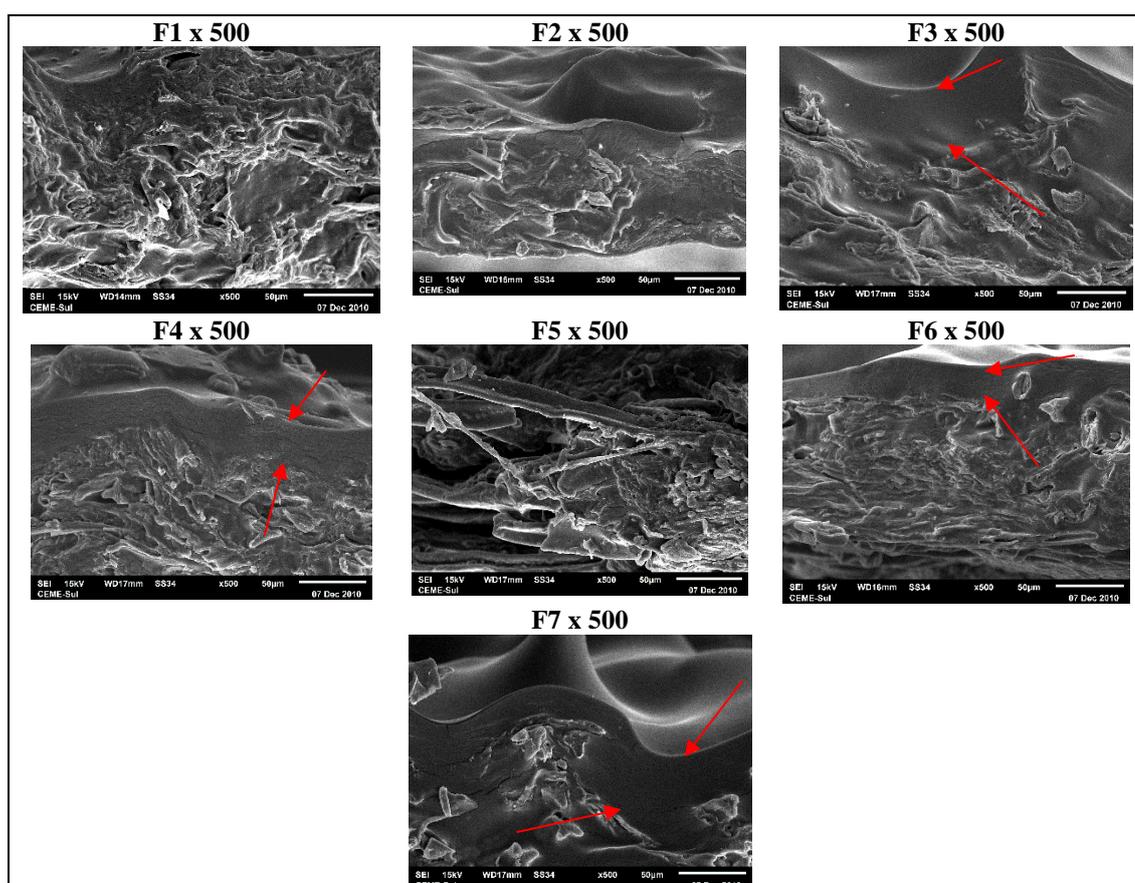


Figura – 14. Fotomicrografia eletrônica de varredura transversal, borda dos filmes. Ampliação de 500X.

Pode-se verificar pela Figura 15 que o filme F5 apresenta maior porosidade em relação aos outros filmes, bem como observa-se que os filmes F3, F6 e F7 apresentam visualmente duas fases.

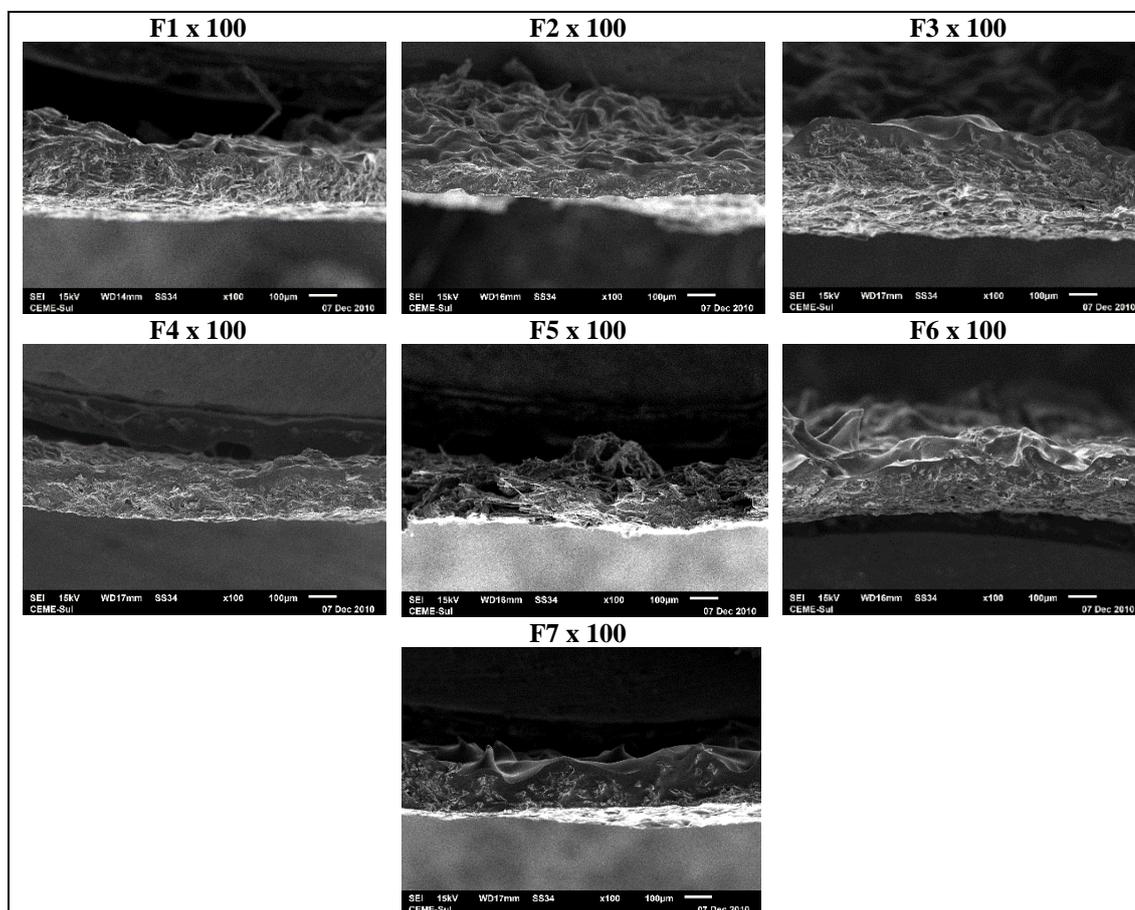


Figura – 15. Fotomicrografia eletrônica de varredura transversal, borda dos filmes. Ampliação de 100X.

2.1.11. Espectroscopia Infravermelha (FTIR)

Os espectros de absorção dos filmes são observados na faixa de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, Figura 15. Nesta região, as variações na estrutura da amostra são diferenciadas pela localização do pico de absorção na banda do comprimento de onda característico e pela intensidade da absorção de energia.

Devido à complexidade da matriz que tem em sua composição gelatina, glicerol e cigarro, pode haver sobreposição de bandas, o que dificulta a identificação das bandas de absorção.

No entanto, nos filmes desenvolvidos neste trabalho é possível distinguir algumas bandas típicas dos componentes da matriz polimérica.

Como todas as amostras têm em sua composição gelatina em pó, assim possuem comportamento espectral semelhante em regiões nos quais os grupos funcionais fazem referência a esse componente na formulação, isso quando não há sobreposição de ondas de grupos funcionais de outros componentes do filme nessa região.

As bandas dos filmes próximas a região 3275 cm^{-1} , área B, corresponde estiramento N-H da amida A. Não é possível distinguir essa banda no filme F3 nessa região.

Possivelmente a área A é atribuída ao estiramento de grupos O-H derivados da adsorção de água, já que a região atribuída a esse fenômeno está próxima a banda 3700 cm^{-1} [40].

Três picos principais foram encontrados na região de absorção da área D (1795 a 1212 cm^{-1}): amida-I (1629 cm^{-1}), amida-II (1546 cm^{-1}) e amida-III (1230 cm^{-1}). Essas bandas são característica da gelatina em pó [35]. Na amida-I a absorção está principalmente associada a uma vibração de estiramento C=O. Já a absorção de amida-II é atribuída à combinação da vibração de flexão N-H e a vibração de alongamento C-N. Amida-III geralmente representa as vibrações de alongamento C-N acopladas às vibrações de flexão N-H com contribuições fracas de C-C alongamento e flexão no plano C=O [36].

Dentre os componentes do cigarro utilizado para desenvolver o filme pode-se citar o papel, acetado de celulose presente no elemento filtrante.

Algumas bandas espectrais da celulose permaneceram visíveis área E (1105 a 920 cm^{-1}) da Figura – 16. Na região próxima ao 1030 cm^{-1} , área E, é possível verificar a curvatura do C-O da celulose.

A banda referente aos grupos funcionais da celulose apresenta-se mais visível no filme F7 e F4, Figura 16, o que pode estar relacionado a menor resistência a tração dos filmes. Pois as propriedades mecânicas dos filmes dependem da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias [28]. Também pode-se verificar por meio da Figura 14 que o F7 tem duas fases distintas, indicando pouca interação entre os componentes da matriz polimérica.

Já o filme F2 tem banda com menor intensidade, o que implica em maior interação entre a celulose e outros componentes da matriz polimérica, isso pode ter resultado em resistência a tração maior quando comparado a outros filmes. Essa banda não pode ser

visualizada no filme F3 devido a sobreposição das bandas de outros componentes do filme nessa região.

Na área E ainda é possível verificar o pico a 935 cm^{-1} que está associado as ligações glicosídicas entre unidades de glicose na estrutura da celulose [36].

Bandas de grupos funcionais do glicerol podem ser observados na área C, pois o pico da região próxima a banda 2964 cm^{-1} corresponde ao alongamento do grupo $-\text{CH}_2$, essa região encontra-se com pico atenuado em todos os filmes, no entanto são imperceptíveis nos filmes F1, F2 e F3 [37]. Já no filme F7 essa banda, mesmo com intensidade atenuada pode ser observado quando comparado com outros filmes, o que pode indicar menor interação com outros componentes da matriz polimérica.

O espectro de absorção dos filmes permitiu verificar que os tratamentos aplicados no cigarro de origem no contrabando exerceram influência na intensidade das bandas apresentadas, bem como indicam a disponibilidade de grupos funcionais.

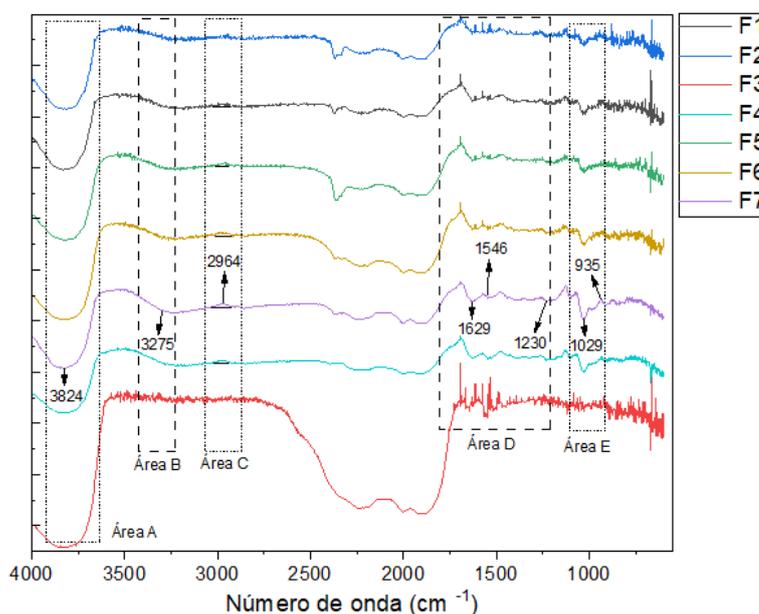


Figura – 16. Espectro do infravermelho dos sete filmes desenvolvidos a partir de cigarro apreendido por contrabando submetido a diversos tratamentos.

2.1.12. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise DSC permitiu identificar e comparar alterações nas propriedades dos filmes obtidos a partir de cigarro submetido aos tratamentos, conforme Figura 17.

Essa análise permite medir alterações nas propriedades físicas, químicas de um material em função da temperatura. A exposição a altas temperaturas pode alterar a

estrutura química e as propriedades físicas dos materiais, gerando uma degradação térmica.

De acordo com a Figura 17, pode-se observar os picos endotérmicos com as seguintes características: temperatura de reação inicial próxima a 36 °C e principais picos entre 134 °C a 175 °C.

Também se pode observar que as perdas de massa para os filmes obtidos a partir de cigarro submetido aos tratamentos diferem entre si, Figura 17.

Os filmes F7 e F3 apresentaram a maior quantidade de picos de fusão, sendo que o F2 não apresentou picos de fusão.

A quantidade de picos de fusão pode indicar que a matriz polimérica não exibe separação de fases ou a mistura é homogênea. Quanto menos picos, maior pode ser a homogeneidade da matriz polimérica [38]. Desta forma o filme F2 e F6 apresenta menos picos, podendo indicar maior homogeneidade, já o F3, seguido do F7 apresenta maiores números de picos, o que indica menor homogeneidade ou a matriz polimérica desses filmes apresenta-se separadas em fases.

Esse fato pode ser constatado na Figura 14 que mostra fotomicrografia eletrônica de varredura transversal dos filmes com ampliação de 500X.

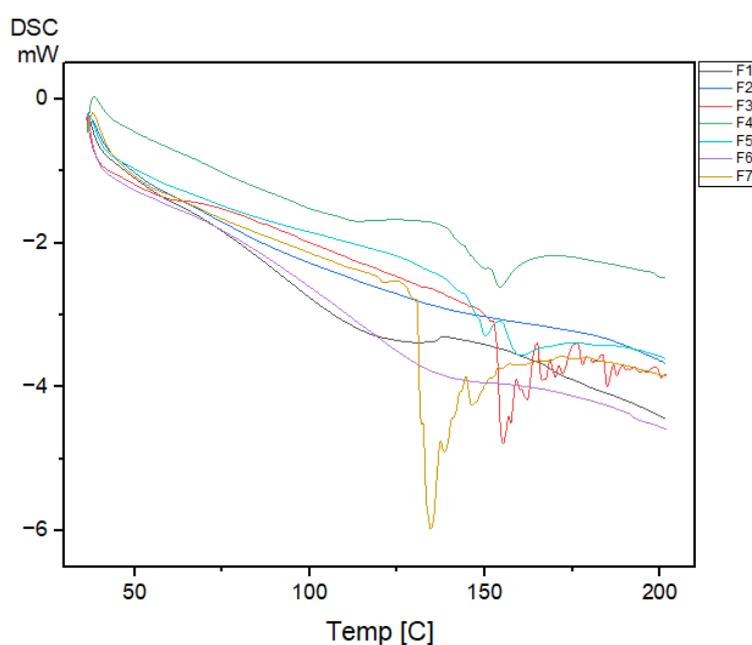


Figura – 17. Diferograma dos filmes desenvolvidos a partir de cigarro contrabandeado submetido aos tratamentos.

2.1.13. Análise de difração de Raio-X (DRX)

As propriedades estruturais dos filmes foram determinadas por análise de difração de raios X, onde as regiões cristalinas podem ser observadas através da presença de picos pontiagudos. A Figura 18 mostra o tipo de estrutura de filmes desenvolvidos a partir de cigarro contrabandeado submetido aos tratamentos.

Os difratogramas de raios X dos filmes obtidos são apresentados na Figura 17. É possível observar a presença de picos a 2θ entre $15,07^\circ$, $24,54^\circ$, $26,82^\circ$ e $29,63^\circ$.

Houve mudança observada na formação das regiões cristalinas, pois os filmes F7 e F3 se mostraram menos cristalinos em relação aos outros, já que apresentaram picos próximo ao $2\theta = 26,82^\circ$ e com pouca intensidade.

O filme F4 apresentou mais regiões cristalinas, já que foram observados picos nas regiões de $2\theta = 26,82^\circ$, $2\theta = 29,63^\circ$ e de menor intensidade nas regiões $2\theta = 15,07^\circ$ e $2\theta = 24,54^\circ$.

O filme F1 e F5 apresentaram picos bem definidos na região de $2\theta = 29,63^\circ$, sendo que os filmes F2 e F6 apresentaram picos com intensidade atenuada nessa região.

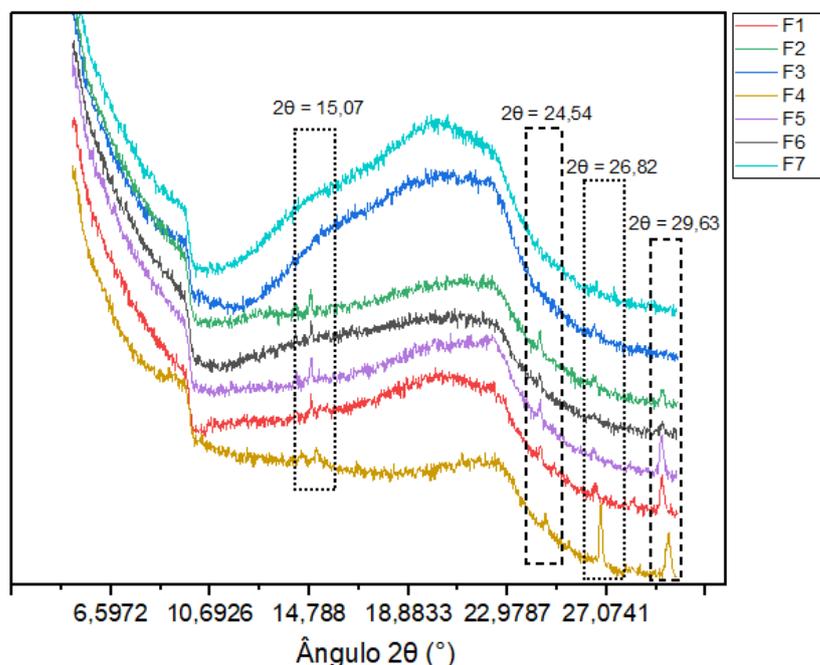


Figura – 18. Difratograma dos filmes desenvolvidos a partir de cigarro contrabandeado.

Pode-se verificar que a aplicação de tratamento ao material utilizado para obter os filmes resulta em menor cristalinidade em relação aos filmes obtidos com material que não foi submetido aos tratamentos. O maior índice de cristalinidade do F4, seguido do F1

e F5 pode ser reflexo da presença de material celulósico na matriz polimérica e não aplicação de tratamento térmico e ácido seguido de térmico [40].

O tratamento térmico, ácido e posterior aplicação do térmico tem a função de diminuir a cristalinidade da celulose, o que corrobora com esses resultados, já que o material utilizado para obter os filmes F3 e F7 foram submetidos ao tratamento ácido e térmico [41].

2.1.14. Teste de Ecotoxicidade

Após 5 dias de experimento foram constatados visualmente, conforme figura 19, que houve crescimento das raízes de todos os bulbos, no entanto os submetidos a solução aquosa contendo 2x3 cm dos filmes F3, F7 e controle (água destilada sem o filme) apresentaram maior crescimento em relação aos outros filmes:

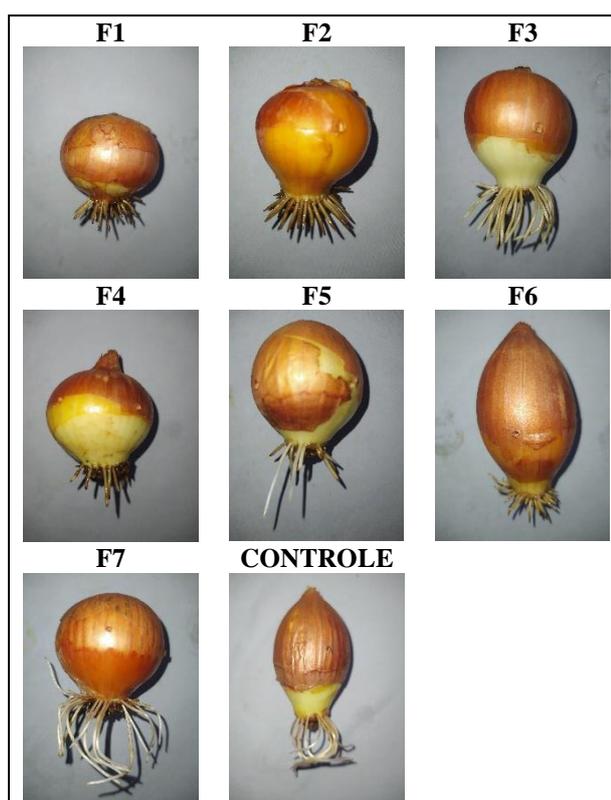


Figura - 19. Raízes dos bulbos do vegetal *Allium Cepa* após 5 dias em solução aquosa contendo filmes desenvolvidos a partir de cigarro submetido a diferentes tratamentos.

A tabela 8 apresenta o tamanho das raízes dos bulbos após 5 dias de experimento em meio aquoso com filmes obtidos a partir de cigarro submetido a diferentes tipos de tratamento, bem como os dados do controle que no meio aquoso não continha filme, mas somente 50 mL de água destilada.

O controle apresentou crescimento de 5,40 cm, seguido dos filmes F3 e F7 com crescimento de 3,08 cm para ambos.

Dentre os procedimentos para desenvolver o filme F3 e F7 incluem tratamento ácido e térmico com posterior neutralização usando água destilada e filtragem em papel filtro, o que possibilitou usar o filtrado no desenvolvimento dos dois filmes, bem como descarte do sobrenadante.

Os outros filmes apresentaram crescimento das raízes menor indicando a presença de substância que inibe o desenvolvimento pleno das raízes do bulbo, Tabela 8.

Em estudos de ecotoxicidade com filmes desenvolvidos a partir de ponteiros de cigarros usadas, verificou-se que as raízes dos bulbos pouco desenvolveram-se em relação ao controle, isso devido a desacetilação do acetado de celulose, o que gerou um ambiente menos propício ao desenvolvimento das raízes [42].

Podendo ter sido um dos fatores que contribuíram para inibição do crescimento das raízes dos bulbos em relação ao controle, visto que há na composição dos filmes obtidos a partir de cigarro o acetato de celulose.

Tabela 8 – Tamanho das raízes dos bulbos imersos em solução aquosa contendo 2x3cm de filme.

Filmes	Tamanho das raízes (cm)
F1	1,15 ± 0,15
F2	1,12 ± 0,06
F3	3,08 ± 0,39
F4	1,22 ± 0,15
F5	1,97 ± 0,36
F6	1,33 ± 0,24
F7	3,08 ± 0,39
CONTROLE	5,40 ± 0,40

A Figura 20 apresenta os filmes em água destilada após período de 48 horas. Verificou-se visualmente a existência de componentes solúveis nos filmes F1, F2, F4, F5 e F6 do filme. O mesmo não foi observado na solução contendo com filmes F3 e F7, já que a solução aquosa permaneceu incolor. Podendo ser esse outro fator de inibição do crescimento das raízes dos bulbos em meio aquoso com a presença dos filmes F1, F2, F4, F5 e F6.



Figura - 20. Coloração do sobrenadante após 48 horas do filme em água destilada.

Os resultados indicam a inviabilidade de descarte dos filmes F1, F2, F4, F5 e F6 em meio aquoso, já que esses filmes em solução aquosa afetaram o crescimento das raízes em relação aos outros dois filmes e o controle.

Já os filmes F3 e F7 podem ser descartados no meio aquoso, visto que as raízes dos bulbos cresceram menos que o controle devido a presença do acetato de celulose que não é considerado tóxico, o que pode ter influenciado o crescimento das raízes.

Uma alternativa ao descarte apropriado dos filmes F1, F2, F4, F5 e F6 pode ser a compostagem de menos de 90 dias em reator, visto que é uma técnica empregada em estudos para descarte do cigarro apreendido por contrabando com bons resultados de compostabilidade [43].

2.1.15. Atividade Antimicrobiana

Os resultados dos testes antimicrobianos (teste de difusão em ágar) foram realizados com os filmes F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7.

Podendo observar que os tratamentos não apresentaram halo de inibição desenvolvido tanto para a *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 que são bactérias gram-positivas quanto para a *Klebsiella Pneumonie* e *Salmonella Typhimurium* ATCC 14028 que são gram-negativas.

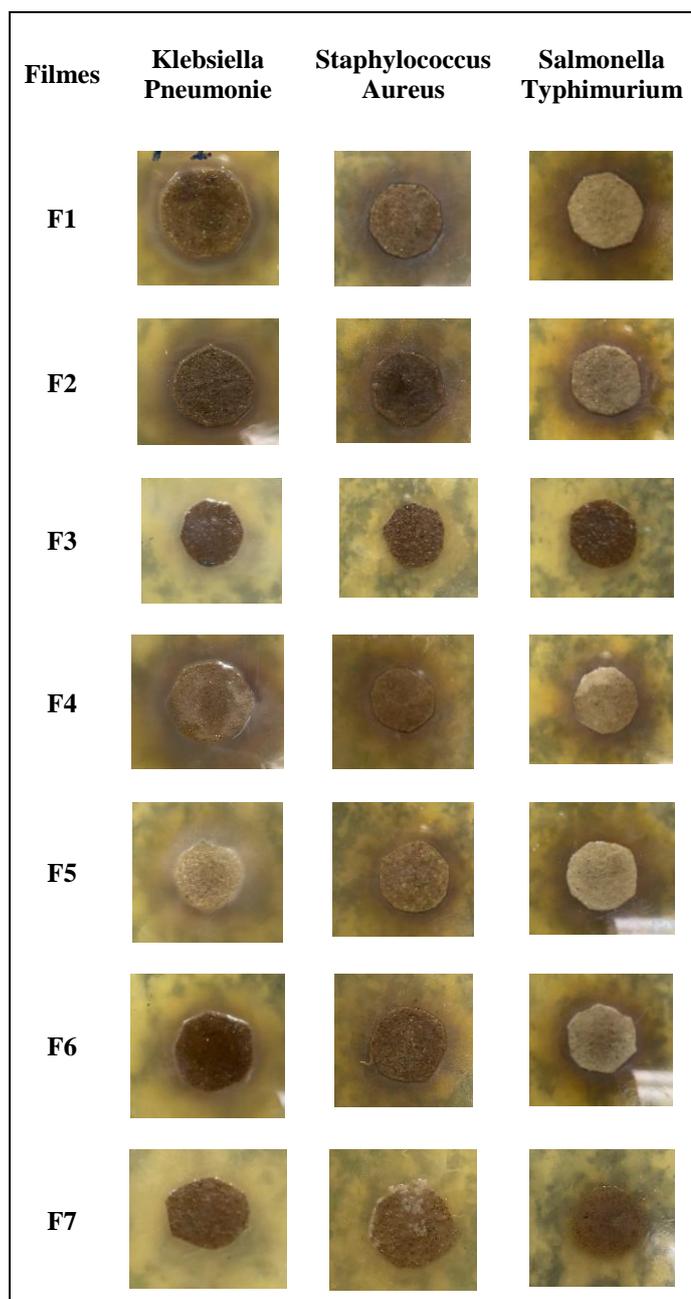


Figura - 21. Teste de atividade antimicrobiana dos filmes.

No entanto, os testes apresentaram inibição contra a bactéria *Klebsiella Pneumonie*, nos filmes F1, F2, F3, F6 e F7.

O mesmo contra a *Staphylococcus aureus em relação* aos filmes F2, F3 e F4, já os filmes F3 e F7 apresentaram inibição contra a *Salmonella Typhimurium*. Pois mesmo sem a presença de halo de inibição, as bactérias não se proliferaram nas respectivas superfícies dos filmes ou na área em contato com o filme, indicando a existência de uma

atividade limitada contra as bactérias ou que o próprio filme se comporta como uma barreira para esses microrganismos, conforme Figura 20.

Isso vai ao encontro dos resultados obtidos quando se utiliza extrato de tabaco que apresenta efeito inibitório no crescimento de várias bactérias gram-positivas e negativas, dentre elas *Candida albicans* e *Cryptococcus neoformans* [10].

Conclusão

Os filmes desenvolvidos a partir de cigarro (elemento filtrante, tabaco, papel envoltório) submetido a diferentes tratamentos apresentaram-se homogêneos, de fácil manuseio, sem fraturas ou rupturas após a secagem.

As análises mecânicas foram influenciadas pelos tratamentos aplicados. Já que a resistência a tração menor se deve ao tratamento ácido e térmico e RT maiores a aplicação do tratamento térmico. O alongamento menor deve-se ao tratamento térmico e maior para o tratamento ácido e térmico aplicado ao material com origem no cigarro.

A Microscopia eletrônica de varredura permitiu identificar a presença de duas fases distintas em alguns filmes e a homogeneidade em outros. Corroborando com os resultados das análises térmicas. Já a difração de raio X permitiu identificar diminuição do índice de cristalinidade a medida que se aplica tratamento térmico, tratamento ácido seguido de térmico.

No teste de biodegradação observou-se que os filmes elaborados a partir de cigarro contrabandeado submetido aos tratamentos apresentam resultados promissores, visto que podem ser degradados em um curto prazo de tempo em solo arenoso.

Os testes de atividade antimicrobiana mostraram que os filmes não apresentaram crescimento microbiano em sua área de contato, superfície mesmo sem formar um halo de inibição para os tratamentos, assim possuem atividade antimicrobiana.

Portanto pode-se concluir que é possível obter plásticos biodegradáveis ativos a partir dos cigarros apreendidos pela Polícia Rodoviária Federal (PRF) por contrabando, sendo uma alternativa ao processo de inutilização desse material realizado pela Receita Federal Brasileira (RFB) e alternativa a redução da utilização dos plásticos sintéticos. Desta forma colaborando com a Agenda de 2030 na busca por um mundo melhor para todos os povos e nações.

Considerações Finais

O desenvolvimento de filmes adicionados de substâncias ativas é tendência, pois disso pode-se obter matérias com atividade anti-inflamatória, antimicrobiana, antioxidante etc.

Ao adicionar nicotina, por meio do tabaco, em filmes obtém-se materiais com potencial aplicação no tratamento farmacológico da candidíase, já que o extrato de tabaco tem atividade contra *Candida Albicans*.

Outra aplicação poderia ser no tratamento do tabagismo com terapia de reposição de nicotina através de adesivo transdérmico. O tratamento consiste num adesivo que tem em sua matriz a nicotina fixado na pele. A nicotina é absorvida pela derme, apresentando liberação lenta e contínua na corrente sanguínea. Assim os filmes desenvolvidos a partir de cigarro podem ser aplicados nesse tratamento.

Além da aplicação desses filmes desenvolvidos a partir de cigarro contrabandeado na farmacológica, pode-se aplicar na agricultura, já que a nicotina tem ação inseticida.

Essas sugestões de aplicações dependem da continuidade de estudos, investigações científicas utilizando os filmes desenvolvidos a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Atlas de Combate ao Crime. Polícia Rodoviária Federal. Disponível em: <<https://www.gov.br/prf/pt-br/assuntos/atlas-da-prf/atlas-de-combate-ao-crime/atlas-de-combate-ao-crime>>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- [2] Receita Federal registra recorde histórico na destruição de cigarros apreendidos. Receita Federal. Disponível em: <<https://www.gov.br/receitafederal/pt-br/assuntos/noticias/2022/janeiro/receita-federal-registra-recorde-historico-na-destruicao-de-cigarros-apreendidos>>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- [3] **Agenda 2030 no STF**. Disponível em: <<https://portal.stf.jus.br/hotsites/agenda-2030/>>. Acesso em: 1 out. 2023.
- [4] LOREVICE, Marcos V.; MOURA, Marcia R. de; MATTOSO, Luiz H. C. Nanocomposite of papaya puree and chitosan nanoparticles for application in packaging. **Química Nova**, v. 37, p. 931–936, 2014.
- [5] FISCHER, Steffen; THÜMLER, Katrin; VOLKERT, Bert; et al. Properties and Applications of Cellulose Acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, n. 1, p. 89–96, 2008.
- [6] AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108, 2012.
- [7] MATTA FAKHOURI, Farayde; GRANDI CASTRO FREITAS DE SÁ, Daniela; QUEIROZ COLLARES, Fernanda Paula. Influência da proteína de soro de leite nas propriedades de biofilmes compostos de hidroxipropil-metil celulose e de pectina. In: CBPol 2009: 10o Congresso Brasileiro de Polímeros: Foz do Iguaçu, PR, Brasil: 13 a 17 de outubro de 2009: **livro de resumos**. [s.l.]: Cubo Multimídia, 2009, p. 1–8.
- [8] ALVES, R. C.; RIBEIRO, P. B.; RICARDO, L. P.; et al. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA DE BIOFILMES COMESTÍVEIS À BASE DE GELATINA E DE AMIDOS DE MILHO E MANDIOCA. In: **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. [s.l.: s.n.], 2015, v. 1, p. 1686–1691.
- [9] EDHIREJ, Ahmed; SAPUAN, Salit Mohd; JAWAID, Mohammad; et al. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 1–2, p. 1500366, 2017.
- [10] ANUMUDU, C. K.; NWACHUKWU, M. I.; OBASI, C. C.; et al. Antimicrobial activities of extracts of tobacco leaf (*Nicotiana tabacum*) and its grounded snuff (Utaba) on *Candida albicans* and *Streptococcus pyogenes*. **J Trop Dis**, v. 7, n. 2, p. 300, 2019.
- [11] AMBROSI, Adriano; MORRIN, Aoife; SMYTH, Malcolm R.; et al. The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 609, n. 1, p. 37–43, 2008.
- [12] CREMASCO, M. A. Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos. **São Paulo: Edgar Blucher**, 2012. p. 126-157
- [13] AOD, Silva; FAKHOURY, F. M.; FONSECA, G. G. Development of high biodegradable sustainable films based on pequi (*Caryocar brasiliense*) pulp. 2022.
- [14] ANDRADE, C. S. DE et al. Development and characterization of multilayer films based on polyhydroxyalkanoates and hydrocolloids - de Andrade - 2017 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 6, 2016.
- [15] XU, Y. X. et al. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 2, p. 185–192, 1 mar. 2005.
- [16] NCCLS. NCCLS Document M2-A8. Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests. 2003, p. 406–413.
- [17] POPPENDIECK, Dustin; KHURSHID, Shahana; EMMERICH, Steven. Measuring airborne emissions from cigarette butts: literature review and experimental plan. **National Institute of Standards and technology US Department of commerce: Gaithersburg, MA, USA**, 2016.

- [18] CERQUEIRA, Daniel A.; RODRIGUES FILHO, Guimes; CARVALHO, Rui de A.; *et al.* Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, v. 20, p. 85–91, 2010.
- [19] CK, Anumudu; MI, Nwachukwu; CC, Obasi; *et al.* Antimicrobial Activities of Extracts of Tobacco Leaf (*Nicotiana tabacum*) and Its Grounded Snuff (Utaba) on *Candida albicans* and *Streptococcus pyogenes*. v. 7, n. 2, 2019.
- [20] DOMINGUES, Cinthia Eloise; KORDIAK, Januário; PEDROSO, Carlos R.; *et al.* Determination of Nicotine in Cigarette Tobacco Smuggled to Brazil by Modified QuEChERS Methodology. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, p. 68–73, 2022.
- [21] LASER, Mark; SCHULMAN, Deborah; ALLEN, Stephen G.; *et al.* A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource technology**, v. 81, n. 1, p. 33–44, 2002.
- [22] DÍAZ, O.; FERREIRO, T.; RODRÍGUEZ-OTERO, J.L.; COBOS, Á. Characterization of chickpea (*Cicer arietinum* L.) flour films: effects of pH and plasticizer concentration. **Int. J. Mol. Sci**, v. 20, p.1246, 12 mar. 2019.
- [23] DA SILVA SCUDELER, Cintia Granzotti; DE LIMA COSTA, Thayná; CORTEZ-VEGA, William Renzo; *et al.* Development and characterization of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) protein isolate-based biopolymer films incorporated with essential oils and nanoclay. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, p. 100542, 2020.
- [24] ALVES GARRIDO, Murillo; LIMA LEITE, Ricardo Henrique de; MENDES AROUCHA, Edna Maria; *et al.* Filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 16, n. 2, p. 182–188, 2021.
- [25] SOBRAL, Paulo José do Amaral; GARCÍA, Farah Trementoza; HABITANTE, Ana Mônica Quinta Barbosa; *et al.* Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, p. 255–262, 2004.
- [26] JETXABIDE, A.; URDANPILLETA, M.; GÓMEZ-ARRIARAN, I.; *et al.* Effect of pH and lactose on cross-linking extension and structure of fish gelatin films. **Reactive and Functional Polymers**, v. 117, p. 140–146, 2017.
- [27] FAKHOURI, Farayde Matta; MARIA MARTELLI, Silvia; CANHADAS BERTAN, Larissa; *et al.* Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT**, v. 49, n. 1, p. 149–154, 2012.
- [28] CALLEGARIN, Francesca; QUEZADA GALLO, Jesus-Alberto; DEBEAUFORT, Frédéric; *et al.* Lipids and biopackaging. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 10, p. 1183–1192, 1997.
- [29] HUILLCA, Palmer Vicente Pulla. Propriedades superficiais de filmes à base de gelatina. Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.
- [30] Kunte, L. A.; Gennadios, A.; Cuppett, S. L.; Hanna, M. A.; Weller, C. L. Cast films from soy protein isolates and fractions. **Cereal Chemistry**, 74, 115-118, 1997.
- [31] LUCENA, Camilla Aquino Azevedo de; COSTA, Silvana Cartaxo da; ELEAMEN, Giovanna Rodrigues de Araújo; *et al.* Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polímeros**, v. 27, p. 35–41, 2017.
- [32] FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811–816, 2006.
- [33] JENKINSON, D.S.; LADD, J.N. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. In: Paul, E.A.; Ladd J.N (eds). **Soil biochemistry**. Marcel Deker, p.425-471, 1981
- [34] Bilbao-Sainz, C.; Avena-Bustillos, R. J.; Madeira, D. F.; Williams, T. G.; Mchugh, T. H. Nanoemulsões preparadas por um método de emulsificação de baixa energia aplicada a filmes comestíveis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58(22), 11932-11938, 2010.

- [35] Carvalho, A. C. F. B.; Lima, V. H. C.; Pereira, G. T. Determinação dos principais pontos de risco de contaminação de frangos por *Campylobacter*, durante o abate industrial. **Revista Higiene**, 16, 89-94, 2002.
- [36] THAKUR, Manisha; SHARMA, Amita; AHLAWAT, Vishakha; et al. Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived α -cellulose. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 328–334, 2020.
- [37] VARGAS, Victória Hermes de. Aplicação de diferentes estratégias para o aprimoramento das propriedades de filmes biodegradáveis à base de gelatina. p. 91–92, 2022.
- [38] BILIADERIS, C. G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITOYANNIS, I. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan–starch blends at low moisture. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, n. 1, p. 29–47, 1 set. 1999.
- [39] MEIER, Marcia M.; KANIS, Luiz A.; SOLDI, Valdir. Characterization and drug-permeation profiles of microporous and dense cellulose acetate membranes: influence of plasticizer and pore forming agent. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, n. 1, p. 99–110, 2004.
- [40] MARTIN, Adriana R.; MARTINS, Maria A.; MATTOSO, Luiz H. C.; et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009.
- [41] REZENDE, Camila Alves; DE LIMA, Marisa Aparecida; MAZIERO, Priscila; et al. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 1, p. 54, 2011.
- [42] POPPENDIECK, Dustin; KHURSHID, Shahana; EMMERICH, Steven. Measuring airborne emissions from cigarette butts: literature review and experimental plan. **National Institute of Standards and technology US Department of commerce: Gaithersburg, MA, USA**, 2016.
- [43] CAMPOS, Sandro Xavier de; SILVA, Cleber Pinto Da; ZITTEL, Rosimara. Compostagem em reator de tabaco de cigarro contrabandeado e resíduo orgânico doméstico: estudo físico, químico e espectroscópico. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 16, n. 41, p. 56–68, 2020.