

IVAN MOROZ

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS FORMULADOS COM POLIPROPILENO
E COMPONENTES DE CIGARROS INDUSTRIALIZADOS**

**Botucatu
2023**

IVAN MOROZ

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS FORMULADOS COM POLIPROPILENO
E COMPONENTES DE CIGARROS INDUSTRIALIZADOS**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu,
para obtenção do título de Doutor em Energia
na Agricultura

Orientador: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Botucatu
2023

M871d Moroz, Ivan
Desenvolvimento de compósitos formulados com polipropileno e componentes de cigarros industrializados / Ivan Moroz. -- Botucatu, 2023
146 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu
Orientador: Alcides Lopes Leão

1. Compósitos Poliméricos. 2. Cigarros. 3. Polipropileno. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

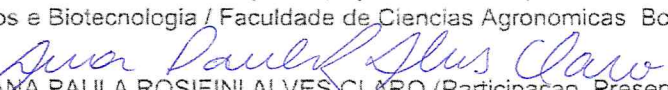
TÍTULO DA TESE: DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS FORMULADOS COM POLIPROPILENO E COMPONENTES DE CIGARROS INDUSTRIALIZADOS

AUTOR: IVAN MOROZ

ORIENTADOR: ALCIDES LOPES LEÃO

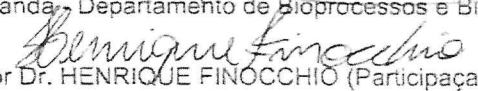
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura), pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ALCIDES LOPES LEÃO (Participação Presencial)
Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrônomicas Botucatu UNESP


Prof.ª Dr.ª ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO (Participação Presencial)
Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta

Prof. Dr. MARCELO APARECIDO CHINELATTO (Participação Virtual)
Engenharia de Materiais / Universidade de São Paulo

Prof.ª Dr.ª MILENA CHANES DE SOUZA (Participação Virtual)
Pós-Doutoranda / Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrônomicas


Pesquisador Dr. HENRIQUE FINOCCHIO (Participação Presencial)
Diretoria Técnica / Afinko Polímeros

Botucatu, 24 de março de 2023

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil – CAPES – Código de financiamento 001.

Agradeço à minha família, à minha esposa, aos meus amigos e colegas que contribuíram intensamente para a conclusão deste trabalho.

Obrigado ao Laboratório Residual pela oportunidade de desenvolver esta tese, especialmente o Prof. Alcides Lopes Leão.

RESUMO

O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver o processamento de novos materiais compósitos, utilizando matriz de polipropileno e quatro tipos de reforços obtidos a partir de cigarros comercializados. Configurada em delineamento totalmente casualizado, a pesquisa envolveu três fatores e contou com análises estatísticas dos tipos T de Student e ANOVA. As amostras de compósitos foram obtidas por compressão a quente, com mistura e fusão por atrito em homogeneizador tipo Dreis, e prensagem em prensa hidráulica a 180°C e 8 toneladas-força durante 10 minutos, com posterior resfriamento à temperatura ambiente ainda mantendo a força de compressão. As chapas obtidas foram então usinadas para obtenção dos corpos de prova específicos de cada ensaio. Os ensaios mecânicos (flexão, tração e impacto), térmico (calorimetria diferencial exploratória) e físico-químico (espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier) revelaram efeitos da associação da matriz polimérica hidrofóbica e fibras hidrofílicas relatados na literatura quando comparados ao PP puro: i) variação de tensão de flexão entre redução de 41% e aumento de 1%; ii) redução do limite de resistência à tração variando entre 63% e 20%; iii) aumento do módulo de elasticidade em flexão variando entre 9% e 75%. Este aumento se dá pela alta rigidez específica das fibras naturais e do acetato de celulose (presente nas bitucas). A energia absorvida no impacto apresentou variação entre redução de 17% e aumento de 32%, um excelente resultado que indica possibilidade de aplicação em usos que envolvam impacto. Resultados adicionais indicaram que a execução de um pré-tratamento com peróxido de hidrogênio não altera as propriedades mecânicas de flexão, e que a absorção de água não causou redução significativa de propriedades de flexão, abrindo espaço para aplicações sujeitas a intempéries. O estudo conclui que existe grande potencial na utilização de resíduos derivados de cigarros industrializados, seja pela utilização de material apreendido devido a alguma irregularidade, seja pela criação de valor para um resíduo tóxico ubíquo globalmente, tendo em vista a importância da ciência denominada seleção de materiais cuja meta é definir com precisão e segurança os materiais mais apropriados a certas aplicações.

Palavras-chave: compósitos; polipropileno; acetato de celulose; bitucas de cigarro; resistência ao impacto; tenacidade

ABSTRACT

The present work has the objective of developing the processing of new composite materials, using polypropylene matrix and four types of reinforcements obtained from commercialized cigarettes. Configured in a completely randomized design, the research involved three factors and Student's T and ANOVA statistical analyses. Composite samples were obtained by thermal compression, with mixture and friction-based fusion in a homogenizer Dreis equipment, and compression in an hydraulic press at 180°C and 8 tonnes-force for 10 minutes, with posterior cooling to room temperature still under the compression force. The obtained slabs were then milled to obtain the specific specimens for each test. Mechanical (flexural, tensile and impact), thermal (differential exploratory calorimetry) and physico-chemical (Fourier Transform infrared spectroscopy) tests revealed effects of the association of the hydrophobic polymeric matrix and hydrophilic fibers reported in the literature when compared to pure PP: i) flexural stress variation between 41% reduction and 1% increase; ii) reduction of the ultimate tensile strength ranging between 63% and 20%; iii) increase in the flexural modulus ranging from 9% to 75%. This increase is due to the high specific stiffness of natural fibers and cellulose acetate (found in cigarette butts). The energy absorbed on impact varied between a reduction of 17% and an increase of 32%, an excellent result that indicates the possibility of application in uses involving impact. Additional results indicated that the execution of a pre-treatment with hydrogen peroxide does not alter the flexural properties, and that water absorption did not cause an intense reduction of flexural properties, opening space for applications subject to weather effects. In conclusion, there is great potential in the use of waste derived from industrialized cigarettes, either by using material seized due to some irregularity, or by creating value for a globally ubiquitous toxic waste, in view of the importance of the science called material selection whose goal is to accurately and safely define the most appropriate materials for certain applications.

Keywords: composites; polypropylene; cellulose acetate; cigarette butts; impact resistance; toughness

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Unidade de repetição do polipropileno.....	21
Figura 2 – Classificação de Bioplásticos em termos de biodegradabilidade e origem da matéria prima.....	26
Figura 3 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	55
Figura 4 – Aspecto visual das bitucas sem tratamento (lado esquerdo) e após o tratamento (lado direito).....	57
Figura 5 – Componentes da caixa de cigarros.....	62
Figura 6 – Frações percentuais (em massa) dos componentes de uma cartela de cigarros.....	64
Figura 7 – Propriedades de flexão obtidas dos ensaios	65
Figura 8 – Exemplos de cálculos realizados utilizando o suplemento “Análise de Dados”, do software Excel.....	68
Figura 9 – Exemplos de cálculos realizados utilizando o suplemento “Análise de Dados”, do software Excel, para ANOVA e Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade), relacionados ao teste de flexão.....	76
Figura 10 – Resultados obtidos do ensaio de flexão para subgrupos de fração 50%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%.....	79
Figura 11 – Resultados obtidos do ensaio de flexão para subgrupos de fração 60%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%.....	79
Figura 12 – Propriedades de flexão determinadas em grupos com e sem pré-tratamento das bitucas. (A): Resistência à flexão; (B): Módulo de Flexão.....	82
Figura 13 – Propriedades de flexão determinadas em grupos para verificar a influência da umidade nos compósitos. (A): Resistência à Flexão; (B): Módulo de Flexão.....	84
Figura 14 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo A versus Grupo Controle.....	86
Figura 15 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo B versus Grupo Controle.....	86

Figura 16 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo C versus Grupo Controle.....	87
Figura 17 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo D versus Grupo Controle.....	87
Figura 18 – Exemplos de cálculos realizados utilizando o suplemento “Análise de Dados”, do software Excel, para ANOVA e Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade), referentes ao teste de impacto.....	93
Figura 19 – Resultados obtidos do ensaio de impacto para subgrupos de fração 50%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%.....	94
Figura 20 – Resultados obtidos do ensaio de impacto para subgrupos de fração 60%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%.....	95
Figura 21 – Propriedades de Tração obtidas dos ensaios.....	97
Figura 22 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo A2 (50% tabaco, 48% PP, 2% MAPP).....	103
Figura 23 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo B2 (50% bitucas, 48% PP, 2% MAPP).....	106
Figura 24 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo C2 (50% cigarro, 48% PP, 2% MAPP).....	108
Figura 25 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo D2 (50% caixa, 48% PP, 2% MAPP).....	111
Figura 26 – Espectros de calorimetria obtidos dos subgrupos.....	113
Figura 27 – Espectro de FT-IR obtido do grupo controle.....	118
Figura 28 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo A.....	120
Figura 29 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo B.....	121
Figura 30 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo C.....	122
Figura 31 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo D.....	123
Figura 32 – Espectros de FT-IR obtidos dos subgrupos A1, B1, C1, D1 e Controle.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de interesse do PP.....	21
Tabela 2 – Informações retiradas do <i>datasheet</i> do PP utilizado (IndelPRO PROFAX 6331 NW).....	53
Tabela 3 – Informações retiradas do <i>datasheet</i> do MAPP utilizado (Bondyram 1001).....	53
Tabela 4 – Fatores estatísticos e níveis utilizados.....	54
Tabela 5 – Descritivo das amostras avaliadas neste trabalho.....	54
Tabela 6 – Resultados de massa dos componentes presentes na caixa de cigarros.....	63
Tabela 7 – Propriedades de flexão obtidas dos ensaios.....	65
Tabela 8 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre a tensão de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	70
Tabela 9 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre o módulo de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	72
Tabela 10 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração mássica de reforço sobre a tensão de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	74
Tabela 11 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração mássica de reforço sobre o módulo de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	74
Tabela 12 – Resultados do Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade) para interação entre fatores “MATERIAL” e “QUANTIDADE”, com relação à Tensão de Flexão.....	77
Tabela 13 – Resultados do Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade) para interação entre fatores “MATERIAL” e “QUANTIDADE”, com relação ao Módulo de Flexão.....	78
Tabela 14 – Resultados obtidos dos testes de flexão para verificar influência do pré-tratamento de bitucas. Os valores representam média e desvio-padrão..	81

Tabela 15 – Resultados obtidos dos testes de flexão para verificar influência da umidade nos compósitos. Os valores representam média e desvio-padrão.....	84
Tabela 16 – Resultados de energia de impacto obtidos dos ensaios. Os valores representam média e desvio-padrão.....	85
Tabela 17 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre a energia absorvida no impacto. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	89
Tabela 18 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração em massa sobre a energia absorvida no impacto. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	91
Tabela 19 – Resultados do Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade) para interação entre fatores “MATERIAL” e “QUANTIDADE”, com relação à Energia Absorvida no Impacto.....	94
Tabela 20 – Propriedades de tração obtidas dos ensaios. Os valores de Limite de Resistência à Tração representam média e desvio padrão de 5 corpos de prova; para o módulo de elasticidade, o número de corpos de prova é indicado em cada caso.....	96
Tabela 21 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre o limite de resistência à tração. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	100
Tabela 22 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração em massa sobre o limite de resistência à tração. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$	102
Tabela 23 – Picos de transmitância associados às vibrações dos grupos funcionais presentes no PP.....	117

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	POLIPROPILENO.....	21
2.2	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	22
2.3	FIBRAS UTILIZADAS EM COMPÓSITOS.....	23
2.4	ACETATO DE CELULOSE.....	28
2.5	TOXICIDADE DE BITUCAS.....	32
2.6	APLICAÇÕES DE BITUCAS.....	39
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	52
3.1	FABRICAÇÃO DE CHAPAS – MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE.....	55
3.2	PRÉ-TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	56
3.3	INFLUÊNCIA DA UMIDADE.....	57
3.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	58
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	59
3.6	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	59
3.7	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	59
3.8	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	CIGARROS E SEUS COMPONENTES.....	61
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	64
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	103
4.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	113
4.5	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	116
5	CONCLUSÕES.....	127
	REFERÊNCIAS.....	129

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais mais resistentes mecanicamente, com menor densidade, menor custo e maior sustentabilidade levou diversas vertentes da engenharia a propor nas últimas décadas a utilização de diferentes insumos e matérias primas, nas mais variadas aplicações. Ainda mais recente é a crescente preocupação com o meio ambiente e as condições climáticas do planeta, culminando em esforços tanto para reverter o dano causado ao nosso planeta em decorrência do desenfreado abuso dos recursos naturais, quanto para desenvolver tecnologias objetivando descobrir exoplanetas semelhantes à Terra e posteriormente colonizá-los. A poluição é uma das principais causadoras de danos ao planeta, e neste abrangente termo há um resíduo que se destaca em termos quantitativos e também em potencial tóxico: as bitucas de cigarro, largamente descartadas incorretamente após o uso, frequentemente atingindo corpos aquáticos dos mais variados tipos. A possível utilização deste resíduo mediante criação de valor pode ser duplamente favorável ao meio ambiente, por se tratar de um resíduo que polui e ao mesmo tempo, é praticamente renovável, dadas suas massivas quantidades fabricadas (na ordem de 5.7 trilhões por ano) e também descartadas. Some-se a isto o promissor benefício econômico advindo da substituição de possíveis componentes poliméricos por componentes contendo frações entre 50% e 60% de polímero, complementados com fibras abundantes.

Neste sentido, os materiais compósitos à base de matriz polimérica e adição de fibras obtidas na natureza, denominados em inglês como “*natural fiber-polymer composites*”, exercem um papel importante e têm tido crescente atenção, tanto por parte dos mercados consumidores, quanto por parte das indústrias.

Tendo em vista a abundante quantidade de fibras diferentes presentes na natureza, os diversos tipos de matrizes poliméricas existentes e a ampla gama de aplicações destes materiais compósitos, é natural que haja um vasto campo de pesquisa a ser explorado referente à sua obtenção e fabricação. As combinações possíveis são virtualmente infinitas, assim como os possíveis conjuntos de propriedades a serem obtidas – logo, os possíveis campos de aplicações para tais materiais são, também, numerosos. Com efeito, a literatura contém artigos de revisão sobre utilização de fibras naturais em compósitos com base polimérica (FARUK, BLEDZKI, *et al.*, 2014, KAMATH, SAMPATHKUMAR, *et al.*, 2017, SRINIVAS, LAKSHUMU NAIDU, *et al.*, 2017).

Cigarros industrializados contêm pelo menos três diferentes tipos de materiais possivelmente aplicáveis como reforço: acetato de celulose (na parte do filtro do cigarro), tabaco e os papeis utilizados em sua confecção (papel de cigarro) e na embalagem (cartonados). De acordo com (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2016), o filtro do cigarro tem o objetivo de reter a fumaça (ainda que parcialmente) e pode conter furos de ventilação, que nem sempre atingem seu objetivo caso os fumantes inadvertidamente bloqueiem tais furos com os dedos durante o ato de fumar. Outros aditivos que podem ser encontrados em cigarros são açúcares, amônia, aditivos de sabor e até broncodilatadores (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2016). Desta forma, tal produto demonstra grande potencial de utilização como material de reforço na obtenção de compósitos à base de matriz polimérica.

Na literatura, há poucos relatos de utilização de componentes de cigarros em compósitos: um utilizando filtros de cigarros como reforço em borracha natural (LAI, TEO, *et al.*, 2014), outro referente à utilização de filtros para obtenção de compósito com matriz composta de polianilina e polipirrola (NASCIMENTO, AVELAR DUTRA, *et al.*, 2016); um estudo descreve a utilização de filtros de cigarro em associação a fibras oriundas de cacho de frutas vazias de dendê, com matriz de poliéster (LUBIS, YANI, *et al.*, 2022). Propostas de utilização envolvendo o polipropileno, um polímero muito comum e utilizado, são raras: um estudo verificou o desempenho acústico de compósitos fabricados com fibras de acetato de celulose derivados de bitucas com polipropileno (MADERUELO-SANZ, GARCÍA-COBOS, *et al.*, 2022).

Do ponto de vista ambiental/ecológico, a utilização dos componentes de cigarro como reforço é significativa, pois poder-se-iam utilizar, por exemplo, materiais considerados refugos de fabricação (lotes de cigarros vencidos, lotes de tabaco considerados reprovados para utilização, entre outros), e rejeitos não recicláveis (filtros e bitucas de cigarros já consumidos). Ademais, por se tratar de produto de grande consumo, é grande alvo de fabricação pirata e comercialização ilícita; assim, lotes de cigarros apreendidos por falsificação ou descaminho (comércio sem devido acolhimento de impostos) poderiam ser utilizados nesta função.

Particularmente no caso das bitucas, trata-se de um importante resíduo urbano em função de suas quantidades massivas e resistência à degradação natural. De acordo com o Relatório da Organização Mundial de Saúde sobre a Epidemia Global de Tabagismo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019), estima-se que em 2019

havia 1,1 bilhão de pessoas acima dos 15 anos de idade usuárias de tabaco, das quais 1,07 bilhão eram fumantes.

O relatório mais recente da OMS afirma que apenas dois países ocupam o topo daqueles que aplicam todas as ações previstas no programa MPOWER: Brasil e Turquia. O acrônimo MPOWER indica os tipos de ações para aumento de conscientização sobre os danos do tabagismo:

M: *monitor*, ou monitorar o uso de tabaco e políticas de prevenção;

P: *protect*, proteger as pessoas da fumaça do cigarro;

O: *offer* ou oferecer ajuda para pessoas que querem parar de fumar;

W: *warn*, avisar sobre os danos do tabaco;

E: *enforce*, ou impor banimentos sobre propagandas de tabaco, promoções e patrocínios;

R: *raise*, ou aumentar as taxas sobre este produto.

De fato, o aumento do alcance de tais ações foi responsável por reduzir a taxa global de usuários de tabaco, que era de 22,7% em 2007 e reduzindo até 17,5%, em 2019 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021).

Não é difícil imaginar as quantidades exorbitantes de bitucas produzidas ao longo do tempo. O Atlas do Tabaco de 2018 (DROPE, SCHLUGER, *et al.*, 2018) relata que, no ano de 2016, por volta de 5,7 trilhões de cigarros foram consumidos mundialmente; estimativa mais recente feita pelo mesmo órgão estima em torno de 5 trilhões por ano (DROPE, 2022). Uma boa parte destes cigarros, depois de fumados, são diretamente descartados no chão na forma de bitucas, que podem conter frações (queimadas ou não) de tabaco. Mesmo sem conter tabaco remanescente, compostos químicos tóxicos derivados do processo de combustão estão presentes no filtro. Uma vez no chão, uma bituca tem potencial de causar toxicidade a um número de alvos; ademais, há várias formas de as bitucas acabarem em ambientes marinhos após certo tempo.

Naturalmente, não haveria problemas se as bitucas se degradassem facilmente em ambientes naturais. Entretanto, o acetato de celulose (principal componente de uma bituca) é um material que, ao contrário da celulose – que se decompõe naturalmente –, necessita de uma etapa de deacetilação para ocorrer o início do processo de biodegradação (PULS, WILSON, *et al.*, 2011), requerendo adição de outros componentes para acelerar a degradação natural.

É possível concluir, portanto, que a permanência de bitucas carregadas de compostos químicos tóxicos no meio ambiente é uma questão primordial, cuja resolução demanda urgência. Além dos compostos químicos secundários citados até agora, a nicotina também pode causar efeitos tóxicos em diversos organismos.

Em avaliação de artigos da literatura, verificaram-se esforços no sentido de propor utilizações diversas para as bitucas presentes no meio ambiente: como precursor para inseticidas (DIENG, RAJASAYGAR, *et al.*, 2014); como fonte para recuperação de celulose (BENAVENTE, CABALLERO, *et al.*, 2019); como inibidor de corrosão (ZHANG, Juantao, ZHAO, *et al.*, 2011, ZHAO, ZHANG, QU, WU, *et al.*, 2010, ZHAO, ZHANG, QU, ZHANG, *et al.*, 2010), como carga em tijolos de barro queimados (ABDUL KADIR, MOHAJERANI, 2015, MOHAJERANI, KADIR, *et al.*, 2016), entre tantos outros.

Entretanto, a utilização como reforço em compósitos não tem relatos numerosos na literatura; especificamente, considerando a adição de bitucas ao polipropileno, não há relatos na literatura, definindo o ineditismo desta pesquisa. Assim, há inegáveis interesse e potencial no desenvolvimento e processamento de materiais compósitos que agreguem este resíduo ubíquo, cujo custo seria virtualmente nulo e a abundância é significativa.

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de novos materiais compósitos, processados a partir de polipropileno e fibras naturais presentes em cigarros industrializados, promovendo vantagens técnicas, ambientais, econômicas e do ponto de vista de sustentabilidade. O trabalho envolve ainda a caracterização destes materiais considerando desempenho mecânico, análises térmicas e físico-químicas.

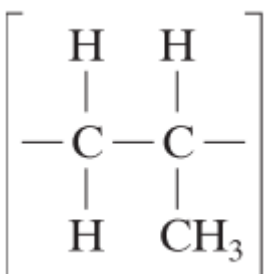
Como objetivos secundários, o trabalho almeja: i) definir as propriedades mecânicas ótimas para compósitos à base de PP e bitucas, uma vez que as bitucas utilizadas são íntegras, sem umidade e sem componentes tóxicos oriundos do ato de fumar; ii) propor a utilização de material obtido em apreensões, alvo de contrabando e outras infrações, na forma do consumo de caixas inteiras industrializadas na fabricação de compósitos, evitando a queima dos materiais citados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um termoplástico rígido, cristalino e leve, que apresenta alta tenacidade, resistência a trincas e resistência à corrosão (CALLISTER JR., 2018, MO, ZENG, *et al.*, 2020). Devido às suas satisfatórias propriedades químicas, físicas e mecânicas, o PP é normalmente usado para a fabricação de bandejas de embalagem, ferramentas de laboratório, dispositivos médicos, frascos de prescrição de farmácia, recipientes de plástico, caixas de armazenamento, produtos domésticos, etc. (ALIDRISI, DEMIRBAS, 2016). Além disso, o PP também é utilizado na fabricação de muitos filmes e estruturas de filmes multicamadas devido à sua resistência mecânica, tenacidade, e alto ponto de fusão (WAGNER, 2016). O monômero do PP é o propileno, que ao perder a ligação dupla libera duas ligações simples para os átomos de carbono dando origem à unidade de repetição mostrado na Figura 1; notadamente, trata-se de uma unidade de repetição que não contém qualquer elemento exceto carbono e hidrogênio, com três átomos de carbono em sua estrutura.

Figura 1 – Unidade de repetição do polipropileno (CALLISTER JR., 2018)



Um resumo de algumas propriedades do PP é descrito na Tabela 1 (CALLISTER JR., 2018).

Tabela 1 – Propriedades de interesse do PP

Propriedade	Valor	Unidade
Densidade	0,905	g/cm ³
Módulo de Elasticidade	1,14 a 1,55	GPa
Coefficiente de Poisson	0,40	-

Tensão de Escoamento	31 a 37,2	MPa
Propriedade	Valor	Unidade
Limite de Resistência à Tração	31 a 41,1	MPa
Alongamento percentual na fratura	100 a 600	%
Condutividade térmica à temp. ambiente	0,12	W/mK
Temperatura de Transição Vítrea	-10 (isotático) -18 (atático)	°C
Temperatura de Fusão	175	°C

2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS

O reaproveitamento de resíduos incorporados como componentes nos processos produtivos está alinhado aos princípios de sustentabilidade, sendo o segundo termo mais citado em artigos sobre o conceito de economia circular depois de “reciclagem” (KIRCHHERR, REIKE, *et al.*, 2017). Exemplos de iniciativas nesse sentido são os usos relatados de resíduos naturais na fabricação de compósitos, como casca de coco (MALINOWSKI, KRASOWSKA, *et al.*, 2020, NARCISO, REIS, *et al.*, 2021), palha de milho (YOUSSEF, EL-GENDY, *et al.*, 2015) e fibra de palmeira (NEHER, BHUIYAN, *et al.*, 2016). Compósitos são materiais que contêm uma matriz, possivelmente feita de polímero, metal ou cerâmica, e pelo menos uma fase de reforço – que pode ser composta de fibras sintéticas ou naturais, por exemplo (CALLISTER JR., 2018). Considerando a disponibilidade e os ganhos ambientais, a utilização de um resíduo já existente, altamente tóxico e ubíquo como reforço, poderia contribuir duplamente para o aspecto ecológico, desde que demonstradas as viabilidades técnica e ambiental.

Materiais compósitos têm sido objeto de estudo intenso em diversas aplicações científicas e tecnológicas principalmente devido às suas excelentes características mecânicas, tais como limite de resistência à tração (LRT) e alta rigidez, aliadas à sua baixa densidade, contribuindo duplamente para o desenvolvimento de produtos e componentes mais leves (CHANES DE SOUZA, MOROZ, *et al.*, 2022).

Em se tratando de compósitos de matriz polimérica, sua fabricação historicamente tem utilizado extensivamente fibras de vidro, o tipo de reforço mais comum utilizado na última década. Com efeito, no ano de 2015, cerca de 95% dos compósitos com matrizes poliméricas fabricados no mundo utilizaram fibras de vidro (THOMASON, JENKINS, *et al.*, 2016).

De fato, Abbate e colaboradores destacam a importância das diversas estratégias aplicáveis aos materiais compósitos sob a perspectiva de economia circular (ABBATE, MIRPOURIAN, *et al.*, 2022). Frente aos já tradicionais compósitos poliméricos que utilizam fibra de carbono, a utilização de materiais de base biológica para substituir tanto as matrizes quanto as fibras de compósitos representa uma evolução importante em relação ao impacto ambiental decorrente. (JOSHI, DRZAL, *et al.*, 2004).

Contudo, características intrínsecas das fibras naturais como, por exemplo, heterogeneidade, hidrofiliabilidade, baixa estabilidade térmica e alta absorção de umidade são consideradas desvantagens para a fabricação de compósitos com base polimérica, reduzindo assim sua atual gama de aplicações de altíssimo valor agregado (FORTEA-VERDEJO, BUMBARIS, *et al.*, 2017, NASKAR, KEUM, *et al.*, 2016, VÄISÄNEN, DAS, *et al.*, 2017).

2.3 FIBRAS UTILIZADAS EM COMPÓSITOS

A grande preocupação em relação ao desenvolvimento tecnológico sustentável trouxe a oportunidade do surgimento dos biocompósitos e sua apresentação como alternativa aos tradicionais materiais não-renováveis. Em definição, um biocompósito é um material que contém matriz polimérica reforçada com materiais de origem vegetal e fibras tais como fibra de banana, juta, eucalipto, sisal e tantas outras, representando uma opção de baixo custo aliada à sua baixa densidade e sustentabilidade ecológica (LI, Shuai, ZHENG, *et al.*, 2019, RAMESH, PALANIKUMAR, *et al.*, 2017); além disso, a adição de materiais renováveis implica em redução de uso de materiais não-renováveis como o PP (SAYEED, SAYEM, *et al.*, 2020).

Na escala de sustentabilidade, uma classe de materiais ainda mais nobres é a chamada de Bioplásticos. Não existe um significado único para o prefixo “bio” em Bioplásticos; de fato, este termo abrange alguns significados, como polímeros obtidos a partir de monômeros derivados de fontes renováveis (como biomassas) e

posteriormente polimerizados; o termo pode também significar que o polímero em si foi extraído de biomassa; ainda, pode se referir ao polímero que é biodegradável (embora o processamento de um polímero em seu produto final pode afetar sua biodegradabilidade original); e finalmente, bioplástico pode fazer referência ao fato de que o material é produzido via processos biológicos; qualquer combinação destas conotações também é possível (ALBERTSSON, HAKKARAINEN, 2017).

Em função de sua baixa densidade, custo relativamente baixo e durabilidade excelente, os plásticos à base de materiais fósseis têm sido largamente utilizados em uma miríade de aplicações. Os plásticos de uso único – como o nome implica, materiais que devem ser descartados após seu uso inicial e único – atingiram nos últimos anos a produção anual de 300 milhões de toneladas; como fator detrimental, tanto os plásticos de uso único quanto outros plásticos fósseis permanecem por centenas a milhares de anos no ambiente sem sofrer degradação natural (CHALERMTHAI, CHAN, *et al.*, 2019).

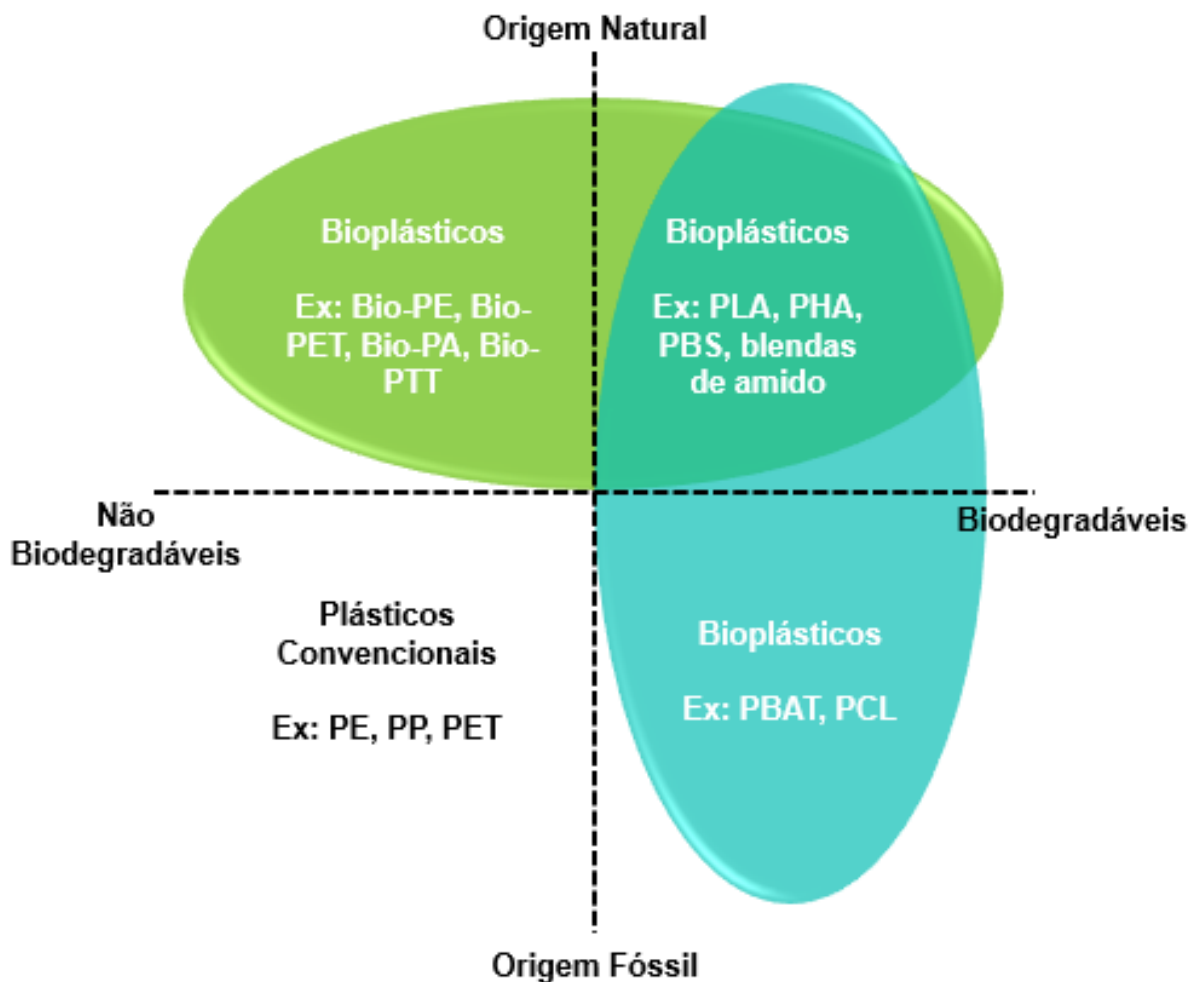
Dessa forma, é razoável supor que o uso de Bioplásticos ou biocompósitos representa importante evolução após décadas de consumo desenfreado de polímeros derivados de fontes não-renováveis; mesmo que isso seja verdade, a produção destes materiais mais *environmental-friendly* certamente traz consequências ambientais em um certo nível. De fato, como explicado por Atiwesh e colaboradores (ATIWESH, MIKHAEEL, *et al.*, 2021) em seu artigo de revisão, nem todo bioplástico é reciclável e portanto um número importante de plásticos biodegradáveis são descartados em aterros; durante sua degradação, tais materiais produzem gás metano, um material deletério à camada de ozônio. Não obstante, os autores ainda consideram os benefícios da adoção dos Bioplásticos como superiores às possíveis desvantagens considerando o prisma ecológico de abordagem. Rosenboom e cols. (ROSENBOOM, LANGER, *et al.*, 2022), em um artigo abordando a importância dos Bioplásticos na transição a uma economia circular, concordam que os Bioplásticos podem ter uma pegada de carbono inferior aos plásticos tradicionais e têm compatibilidade com práticas de reciclagem; entretanto, os custos mais altos, impactos agrícolas desfavoráveis e a possível competição com produção alimentar configuram desvantagens destes materiais alternativos.

A maior parte dos Bioplásticos é biodegradável, ou até compostável, sob as condições ideais de microrganismos e temperatura (GREEN BUSINESS BUREAU, 2021). Adicionalmente, a reciclagem de Bioplásticos pode ocorrer por processos

naturais biológicos, contribuindo para a proteção do meio ambiente e conferindo qualidades como sustentabilidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade (ROSENBOOM, LANGER, *et al.*, 2022). Atualmente, estes materiais são utilizados em diversos setores, incluindo agricultura, horticultura, embalagem para alimentos, higiene, e outros (IBRAHIM, Nor Izaida, SHAHAR, *et al.*, 2021), também podem ser incluídos nesta lista os setores biomédico, elétrico, estrutural, e outros produtos de consumo; a demanda crescente de consumo de plástico gera a necessidade de pesquisas aprofundadas sobre materiais mais ecológicos e seus métodos de processamento (ASHTER, 2016, KUMAR, VERMA, *et al.*, 2021).

Os Bioplásticos estão num nível de desenvolvimento onde, para quase todos os plásticos convencionais e aplicações, existem alternativas de Bioplásticos disponíveis. Estes materiais possuem propriedades similares às dos polímeros convencionais, e também têm a vantagem de serem biodegradáveis ou produzidos a partir de fontes renováveis. Como mostrado na Figura 2, os Bioplásticos podem ser divididos em três classes. A classe não-biodegradável pode ser derivada total ou parcialmente de materiais renováveis, tais como polietileno (PE), polipropileno (PP) ou polietileno tereftalato (PET), assim como plásticos de alta performance baseados em materiais biológicos, como o elastômero termoplástico de poliéster (TPC-ET) ou o politereftalato de trimetileno (PTT). O termo “bioplástico” não necessariamente significa que o material seja biodegradável; de fato, existem Bioplásticos que podem permanecer no meio ambiente por períodos similares àqueles dos plásticos tradicionais (até 500 anos). Como explicado por (LEÃO, CESARINO, *et al.*, 2022), o poliácido láctico (PLA) e o polihidroxialcanoato (PHA) são exemplos de plásticos produzidos a partir de fontes renováveis e com natureza biodegradável. Finalmente, alguns polímeros de origem fóssil (e portanto não-renovável) podem ser biodegradáveis, tal como o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (“Bioplastics Market Data”, [S.d.]).

Figura 2: Classificação de Bioplásticos em termos de biodegradabilidade e origem da matéria prima (Fonte: Alcides Leão, com base em dados de (“Bioplastics Market Data”, [S.d.])))



Uma definição similar de termos relacionados aos Bioplásticos é dada em um artigo de revisão publicado recentemente por (ATIWESH, MIKHAEL, *et al.*, 2021), descrita como segue:

- Bioplásticos: o termo pode significar tanto plásticos biodegradáveis, ou polímeros criados a partir de matérias primas biológicas ou renováveis, mesmo se não forem biodegradáveis;
- Plásticos baseados em materiais biológicos (*bio-based plastics*): esta classe inclui materiais que, no mínimo, são parcialmente fabricados de fontes de carbono renováveis, incluindo plantas, e também podem conter matérias-primas de base fóssil;

- Biocompatíveis: termo aplicável a materiais que não causam danos a seres vivos se utilizados dentro do corpo;
- Biodegradáveis: materiais pertencentes a esta categoria devem ser fracionados por microrganismos em componentes moleculares menores (tanto monômeros quanto polímeros), tais como água, biomassa e gases;
- Compostáveis: materiais que podem ser decompostos via processos biológicos com controle artificial e misturas de microrganismos industrialmente estabelecidas;
- Composteiras: são ambientes projetados e controlados para permitir a biodegradação de resíduos, seguindo práticas industriais;
- Degradáveis em ambientes marinhos (*marine-degradable*): tipos de plásticos que são convertidos em água e dióxido de carbono quando em ambientes marinhos, utilizando luz, microrganismos ou calor;
- Tóxico: este termo se refere aos materiais que causam danos a seres vivos, tanto na forma de seus componentes residuais, quanto na forma de produtos de degradação ou substâncias lixiviadas;
- Plásticos: materiais poliméricos, sintéticos ou semissintéticos, usualmente produzidos a partir de fontes não-renováveis;
- Fonte renovável: qualquer recurso que possa ser naturalmente recuperado de maneira contínua (como biomassas, por exemplo).

Uma miríade de Bioplásticos pode ser produzida com base em diferentes fontes das indústrias da agricultura e alimentar; uma das alternativas mais comuns é derivada do glúten de trigo (ALONSO-GONZÁLEZ, RAMOS, *et al.*, 2021, CHALERMTHAI, CHAN, *et al.*, 2019, PATNI, YADAVA, *et al.*, 2014). Outros exemplos incluem pesquisas relacionadas a gelatina, farinha de batata e proteína whey (OMRANI-FARD, ABBASPOUR-FARD, *et al.*, 2020); uma análise do efeito de diferentes plasticizantes na produção de Bioplásticos derivados de proteína de soja (AGUILAR, BENGOCHEA, *et al.*, 2020); um estudo comparativo entre Bioplásticos à base de soja, whey e albumina (JONES, MANDAL, *et al.*, 2015); e Bioplásticos derivados de ervilha fabricados via termo moldagem (PEREZ-PUYANA, FELIX, *et al.*, 2016). Ammar e colaboradores (AMMAR, DELBECQ, *et al.*, 2021) recentemente reportaram um processo inovador para manufatura de filmes Bioplásticos transparentes a partir de torta crua de colza, com uma etapa úmida sem a necessidade de plasticizantes.

No atual cenário, os polímeros mais frequentemente produzidos e utilizados não degradam naturalmente no meio ambiente: PE, PP, PS, PET e PVC. De 1950 a 2008, a produção total de plásticos *commodities* aumentou de 1,5 milhão de toneladas para 245 milhões de toneladas, correspondendo a uma Taxa de Crescimento Anual Composta de 9% em todos os anos durante um período de 58 anos (CHANPRATEEP, 2010). Embora os Bioplásticos representem uma cadeia de produção significativamente menor em números totais, a análise a partir do ponto de vista de valor agregado indica uma valorização maior destes materiais em relação àquela prevista para polímeros tradicionais.

Neste trabalho, os compósitos fabricados com reforço contendo apenas o tabaco dos cigarros industrializados poderia ser considerado um bioplástico, uma vez que este material é renovável. Os outros componentes (bituca e os componentes da caixa de cigarro) não são renováveis e não se enquadrariam nesta classificação.

2.4 ACETATO DE CELULOSE

O descarte direto de resíduos não degradáveis no ambiente é uma questão de poluição mundial. Durante sua existência, tais resíduos têm o potencial de danificar a natureza de várias formas. Dentre estes, as bitucas de cigarro (BCs) representam parte importante dos resíduos urbanos devido a dois fatores: sua já destacada quantidade massiva, e sua longevidade.

Nota: o termo BC será utilizado neste documento para fazer referência ao resíduo de cigarro fumado, ou seja, a bituca contendo componentes tóxicos produzidos durante a combustão do tabaco, e eventualmente resíduos de tabaco não queimado. As distinções entre bitucas íntegras, ou seja, não submetidas à passagem da fumaça e absorção de componentes tóxicos, será feita no decorrer do texto quando necessário. Finalmente, em parágrafos onde ambos os tipos de bitucas forem citados, a distinção será feita mediante o uso dos termos “bitucas fumadas” e “bitucas não fumadas”.

Os problemas de saúde pública relacionadas ao uso de tabaco não fazem parte do escopo deste trabalho, mas vale a pena destacar que a OMS associa mais de 8 milhões de mortes por ano ao tabaco e tabagismo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021).

Uma grande parte desses cigarros, uma vez fumados, é simplesmente jogada no chão na forma de uma BC, que ainda pode reter o tabaco não queimado ou parcialmente queimado; eventualmente, esse lixo também pode acabar em ambientes marinhos (LOIZIDOU, LOIZIDES, *et al.*, 2018). Mesmo que uma BC não tenha mais tabaco, substâncias químicas tóxicas derivadas do processo de fumar permanecem presas na bituca. Além disso, as BCs representam sérias ameaças ambientais devido à sua resistência à biodegradação em ambientes naturais (BONANOMI, INCERTI, *et al.*, 2015, BONANOMI, MAISTO, *et al.*, 2020, JOLY, COULIS, 2018). Basicamente, as BCs são compostas de acetato de celulose plastificado, comprimido e envolto externamente com uma camada de papel.

As BCs figuram nas primeiras posições dos itens mais coletados em vários estudos sobre concentração e tipos de lixo (ASENSIO-MONTESINOS, OLIVA RAMÍREZ, *et al.*, 2021, MUNARI, CORBAU, *et al.*, 2016, RIBEIRO, PINTO, *et al.*, 2021, SECO PON, BECHERUCCI, 2012, SIMEONOVA, CHUTURKOVA, *et al.*, 2017). De fato, a quantidade total de cigarros fumados em 2016 foi de cerca de 5,7 trilhões (DROPE, SCHLUGER, *et al.*, 2018). Estes números refletem a estatística de que, de todos os resíduos descartados em ruas, bueiros e praias, as BCs respondem por aproximadamente 30% (CONSERVANCY, 2021). Esses números maciços são ainda mais chocantes quando se considera o potencial altamente tóxico que uma única BC possui para vários tipos de organismos vivos (MOROZ, SCAPOLIO, *et al.*, 2021). Portanto, o uso de BCs como material de reforço para produção de compósitos representaria uma destinação mais ecologicamente favorável para esse resíduo, além de fornecer um material alternativo barato e abundante.

A maioria das BCs é feita de acetato de celulose, um material plástico que pode levar até 14 anos para se degradar totalmente no solo e 7,5 anos em compostagem (JOLY, COULIS, 2018). Outras composições foram produzidas, por exemplo, celulose pura, que em contraste se degrada em 2,3 anos em condições de compostagem, mas ainda pode permanecer por 13 anos no solo (JOLY, COULIS, 2018). Como o acetato de celulose é um material plástico, espera-se que um material composto de BCs e matrizes poliméricas seja viável; de fato, há estudos na literatura relatando a mistura bem-sucedida de BCs com cimento de policloreto de vinila (PVC) para fins dielétricos (HUSSEIN, MOHAMMED, *et al.*, 2017) e como carga para borracha natural (LAI, TEO, *et al.*, 2014).

No primeiro trimestre de 2019, a Receita Federal do Brasil (RFB) apreendeu cerca de 164 milhões de reais em cigarros contrabandeados (TV UNESP, 2019). Em março de 2021, a RFB apreendeu mais de 200 mil maços de cigarros contrabandeados na rodovia SP-300, no estado de São Paulo (TV UNESP, 2021). De acordo com a Portaria RFP nº 59 de 2019, que dispõe sobre a destinação da carga apreendida, este resíduo, sempre que possível e economicamente viável, deve ser destinado para fins de reaproveitamento ou reciclagem (RECEITA FEDERAL DO BRASIL, 2019). Diante do grande volume de cargas de cigarros apreendidas pela RFB e pela nova Portaria RFB nº59, a Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Estadual Paulista (UNESP) e a Agência de Inovação da UNESP (AUIN) firmaram parceria com a RFB para propor soluções inovadoras para esses detritos sólidos e tóxicos (G1 BAURU E MARÍLIA, 2019). No entanto, uma questão crítica permanece para o uso de BCs fumadas: sua toxicidade, bem documentada na literatura para várias formas de vida (MOROZ, SCAPOLIO, *et al.*, 2021).

Bonanomi e colaboradores (BONANOMI, INCERTI, *et al.*, 2015, BONANOMI, MAISTO, *et al.*, 2020) realizaram uma extensa pesquisa sobre este assunto, usando bitucas provenientes de cigarros (fumados artificialmente) e diferentes condições ambientais (laboratório e campo aberto). O objetivo foi avaliar a perda de massa e alteração da qualidade do carbono das BCs em determinados intervalos de tempo. Os autores relataram que a decomposição da BC envolve três estágios: um decaimento inicial rápido de 15% a 20% de perda de massa no primeiros 30 dias, atribuídos à degradação do papel envolvente externo; um período subsequente de decomposição lenta de 2 anos, responsável por aproximadamente 10% de perda de massa, que é bastante independente das condições do ambiente; e finalmente a última fase onde as condições ambientais afetam a taxa de decomposição significativamente (BONANOMI, MAISTO, *et al.*, 2020). Considerando todas as condições testadas, a perda de massa das BCs após 5 anos variou de 50% a 80%. Esses resultados provam que as BCs são ameaças de toxicidade de curto e longo prazo, porque a lixiviação ocorre rapidamente quando há contato com água, mas também se repete por um longo período se houver contatos periódicos com água.

Como alternativa aos filtros comuns de acetato de celulose, as empresas têm produzido filtros feitos apenas de celulose, que em teoria degradam-se muito mais rápido. No entanto, de acordo com um estudo publicado em 2018 (JOLY, COULIS, 2018), o ambiente no qual a decomposição ocorre influencia sua taxa e (GREEN,

Dannielle Senga, KREGTING, *et al.*, 2020) relataram efeitos tóxicos em invertebrados causados por BCs biodegradáveis. Assim, a substituição por esses filtros biodegradáveis deve ser acompanhada de conhecimento do usuário e responsabilidade quanto aos hábitos de descarte. Robertson e colaboradores (ROBERTSON, THOMAS, *et al.*, 2012) abordaram essa questão de uma perspectiva diferente. Uma vez que a hidrólise do acetato de celulose em celulose e ácido acético é o processo limitante em relação à taxa de decomposição, esses autores propuseram o uso de catalisadores ácidos, de liberação controlada, de forma a acelerar o processo assim que haja o contato com água proveniente do ambiente.

A dinâmica de contaminação de BCs descartadas foi estudada em 2014 por al. (RODER GREEN, PUTSCHEW, *et al.*, 2014). Os autores observaram as características de descarte deste resíduo na cidade de Berlim. Por causa de fatores como frequência de presença dos fumantes (restaurantes ou entradas de shopping centers), processos de redistribuição (limpeza por lojistas, por exemplo) e acúmulo em pontos não atendidos por processos de limpeza municipais ou de outras esferas, verificou-se que lixo é heterogêneo: a concentração média de BCs foi de 2,7 por metro quadrado, enquanto a concentração máxima encontrada foi de 48,8 BCs por metro quadrado. A cinética de eluição da nicotina em água também foi avaliada. Os autores propuseram duas situações: uma, simulando uma poça de água parada, contendo BCs, e a outra simulando uma experiência de chuva, em que há a influência do movimento da água. Na primeira situação, uma BC foi adicionada a 1 litro de água purificada. Após vários intervalos de tempo diferentes, foram retiradas alíquotas e o teor de nicotina foi medido. Vinte e quatro horas de exposição resultaram em uma liberação total de nicotina de 7,1 mg/g, valor 14 vezes maior que o limite de 0,5 mg/g estabelecido pela União Europeia para os resíduos perigosos do tabaco. O experimento dinâmico de eluição revelou que 50% de toda a nicotina foi liberada em 27,2 minutos, e 90% após 10 horas. Este fato é alarmante porque enfatiza a rapidez com que a contaminação ocorre. O experimento de chuva consistiu em colocar cinco BCs em uma bandeja de aço inoxidável com área de 0,16 m², com inclinação de 2% (equivalente às calçadas de Berlim). Quinze simulações diárias de chuva foram realizadas, o equivalente à estimativa da quantidade mínima de água que entra em contato com BCs devido às chuvas. Os resultados mostraram uma liberação total de 3,8 mg/g de nicotina no equivalente à precipitação de 21,6 mm de água; metade da nicotina foi liberada após 1,6 mm de precipitação, equivalente a apenas 1,1 eventos

de chuva. Finalmente, após os 15 eventos de chuva, as demais BCs foram submetidas às condições do experimento de água parada. Surpreendentemente, mesmo após a lixiviação da nicotina durante as chuvas simuladas, essas BCs ainda liberaram 0,16 mg/g de nicotina após 24 horas de exposição à água parada, ainda acima do limite para a UE, mostrando que mesmo as BCs “lavadas” pelas chuvas ainda são uma ameaça ecológica para o meio ambiente.

A criação de valor para as BCs desempenha um papel na redução do descarte imprudente deste item e, portanto, contribui para evitar a degradação ambiental. De acordo com um estudo (TORKASHVAND, FARZADKIA, 2019), três estratégias podem ser utilizadas: estabelecimento de multas e imposto sobre as BCs; definição da responsabilidade relacionada aos produtores, assim como para consumidores; e conscientização sobre as desvantagens destes resíduos. Se fossem consideradas um material de origem com possível retorno financeiro, tal como hoje o são as latas de bebidas, as bitucas teriam uma força motriz adicional para seu recolhimento. Tal resultado seria quase como uma “quarta estratégia” de controle do descarte das BCs. Pode-se concluir que a permanência de BCs carregadas de produtos químicos tóxicos no meio ambiente é um problema sério, com urgência à sua resolução.

2.5 TOXICIDADE DE BITUCAS

Existem diferentes maneiras pelas quais as BCs ameaçam nosso meio ambiente e organismos vivos. As BCs descartadas são aptas à lixiviação de metais pesados (DOBARADARAN, NABIPOUR, *et al.*, 2017, DOBARADARAN, SCHMIDT, *et al.*, 2018, MOERMAN, POTTS, 2011, MORIWAKI, KITAJIMA, *et al.*, 2009), assim como de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) (DOBARADARAN, SCHMIDT, *et al.*, 2019, 2020). As mudanças nas concentrações de metais devido à exposição de bitucas também afetam a diversidade e distribuição de populações de microrganismos presentes em sedimentos costeiros, conforme relatado na literatura (QUÉMÉNEUR, CHIFFLET, *et al.*, 2020). Cabe destacar, adicionalmente, que uma pesquisa recente (MANSOURI, ETEBARI, *et al.*, 2020) definiu a cinza do cigarro como podendo ser mais tóxica do que as BCs, indicando a importância de controlar também este resíduo.

Os aspectos prejudiciais relacionados ao descarte e acúmulo de BCs em áreas costeiras foram descritos na literatura (ARAÚJO, COSTA, 2019), bem como

informações sobre a eficácia das campanhas e ações de conscientização e redução da poluição por bitucas. Outro artigo (LOIZIDOU, LOIZIDES, *et al.*, 2018) tentou responder à pergunta: “As limpezas regulares das praias pelas autoridades locais são eficientes?”; em nove praias localizadas no Chipre, mesmo após os procedimentos de limpeza das autoridades, pequenos pedaços de lixo (incluindo bitucas) permaneceram na praia.

A produtividade das culturas agrícolas pode também ser prejudicada por BCs, conforme descrito por (GREEN, Dannielle S., BOOTS, *et al.*, 2019). O artigo relata que BCs posicionadas no solo de plantações (azevém perene e trevo branco) causaram redução no comprimento de brotos e no sucesso da germinação, com potencial prejuízo para a produtividade a curto prazo destas espécies. A contaminação dos alimentos também é possível. De fato, há relatos (SELMAR, RADWAN, *et al.*, 2018) de que o descarte inadequado de BCs por trabalhadores agrícolas causam uma contaminação substancial da produção vegetal devido à absorção de nicotina por plantas. Esta via de poluição foi registrada com uma única bituca por metro quadrado, com lixiviação detectável de alcalóides no solo e posterior absorção por diferentes culturas.

A onipresença das bitucas é responsável por transformá-las em um novo tipo de resíduos. A Lista Europeia de Resíduos não tem uma entrada específica para bitucas de cigarro; em vez disso, classificam-se como “Resíduos municipais, incluindo fração coletada separadamente/fração coletada separadamente/outras frações não especificadas de outra forma” (REBISCHUNG, CHABOT, *et al.*, 2018). A crescente consciência sobre a toxicidade de BCs destaca a necessidade de determinar quais das quinze propriedades perigosas (HP - *hazard properties*) - uma série de classes de perigo divididas de acordo com o efeito causado, definidas na *Waste Framework Directive* (UE 2008) - se aplicariam; assim, seria possível atualizar sua classificação. Os autores centraram seu estudo nas características de perigo mais relevantes para este resíduo: HP4 (irritante – irritação da pele e danos aos olhos), HP5 (toxicidade específica de órgãos/toxicidade específica por aspiração), HP6 (toxicidade aguda), HP7 (carcinogênico), HP8 (corrosivo), HP10 (tóxico para reprodução), HP11 (mutagênico), HP13 (sensibilizante) e HP14 (ecotóxico). Os testes foram conduzidos de acordo com os documentos regulatórios aplicáveis para três amostras, obtidas de empresas que coletam bitucas na França. Duas amostras estavam secas e uma estava molhada. Realizaram-se também análises químicas para avaliar todos os

poluentes conhecidos das BCs. Os resultados indicaram que as amostras seriam classificadas como perigosas apenas de acordo com as características HP6 (toxicidade aguda) e HP14 (ecotóxico).

Em relação à HP6, os autores (REBISCHUNG, CHABOT, *et al.*, 2018) afirmam que a nicotina é o principal composto responsável pela toxicidade, uma vez que seu conteúdo total em duas amostras (0,48% e 0,60%) excederam o limite de 0,25% para esta categoria específica. Já considerando a HP14, testes confirmaram a ecotoxicidade das BCs, mas, controversamente, o resultado obtido pelo método de cálculo aplicado não classificou as BCs como ecotóxico. Mesmo assim, como explicam os autores, “os resultados dos testes devem prevalecer” e, portanto, as BCs também são consideradas tóxicas de acordo com esta exigência regulatória.

Os perigos deste resíduo em escala nanoscópica foram abordados por (CHEVALIER, EL HADRI, *et al.*, 2018). Considerando um estudo anterior mostrando a transferência de nanopartículas de fuligem da combustão parcial de cigarros para o sistema pulmonar humano, os autores imaginaram que esse tipo de nano-lixo poderia estar presente em bitucas. Uma característica intrínseca das nanopartículas é sua facilidade de adsorver produtos químicos, como metais e contaminantes orgânicos. Isso acontece devido ao diminuto tamanho e alta área de superfície. Além disso, suas dimensões dificultam a contenção por barreiras físicas. Usando uma mistura de 10 ml de água de chuva sintética e quatro bitucas, as amostras foram colocadas em uma máquina de agitação rotativa sob certas condições por sete dias. Após filtrar e coletar o material segregado, amostras de lixiviados de bitucas fumadas e não fumadas foram analisadas por meio de diferentes técnicas de alta resolução para medir parâmetros importantes, como distribuição de tamanho, informações de agregação e dimensão fractal. Teores de metais e as percentagens de carbono orgânico também foram determinadas para estas soluções. Após a realização de um processo de ultrafiltração, os autores descobriram que vários elementos químicos contaminantes se encontram presentes em maior quantidade nas partículas em nanoescala do que dissolvidos em solução; isso significa que a análise química de uma solução filtrada pode não ser representativa de seu real potencial de contaminação. Portanto, fica claro que as ameaças em relação às partículas de nano-lixo de BCs são de extrema importância e devem ser mais bem estudadas no futuro.

A toxicidade de bitucas para formas de vida marinhas foi estudada e descrita nas últimas décadas, como por exemplo, no estudo de Micevska e colaboradores

(MICEVSKA, WARNE, *et al.*, 2006). Duas espécies foram submetidas a diferentes soluções de bitucas, variando marcas, teor de alcatrão, etc. Os resultados indicaram a toxicidade aguda que as BCs causam a esses organismos. Concentrações tão baixas quanto 25,9 mg/l e 832 mg/l provaram ser tóxicas para cladocera (*Ceriodaphnia cf. dubia*) e a bactéria *Vibrio fischeri*, respectivamente.

Mais recentemente, um estudo (MONTALVÃO, CHAGAS, DA SILVA ALVAREZ, *et al.*, 2019) avaliou como outra espécie de invertebrado - mexilhão de água doce (*Anodontites trapesiali*) - respondeu à contaminação por resíduos de BCs, encontrando evidências de alteração mutagênica nos indivíduos confirmados por resultados de bioacumulação de elementos químicos. Em outro artigo (MONTALVÃO, CHAGAS, GABRIELA DA SILVA ALVAREZ, *et al.*, 2019), o mesmo grupo de pesquisa relatou mudanças comportamentais na mesma espécie após 14 dias de exposição à contaminação por CB.

Slaughter e colaboradores (SLAUGHTER, GERSBERG, *et al.*, 2011) foram os primeiros a estudar os aspectos de toxicidade de soluções de BCs para vertebrados - neste caso, peixes, que são organismos ecologicamente importantes, muitas vezes considerados indicadores de biomas aquáticos saudáveis, sendo uma espécie marinha (*Atherinops affinis*) e outra espécie de água doce (*Pimephales promelas*). Além disso, diferentes condições de amostra foram consideradas - bitucas fumadas (filtro + tabaco remanescente), apenas os filtros fumados (sem tabaco) e filtros de cigarro não fumados (sem tabaco). As soluções foram preparadas em concentrações de 0,125 a 16 BCs por litro de solução (considerando água doce ou água do mar, para cada espécie). A concentração mínima que causa 50% de mortalidade (denominada LC50) foi calculada para cada condição, considerando um período de exposição de 96 horas. Como esperado, as bitucas fumadas levaram a maiores taxas de mortalidade, por causa de produtos químicos tóxicos presentes no tabaco remanescente. Nesta condição, a LC50 foi de aproximadamente 1 BC/l de solução. Sem a presença do tabaco remanescente, a LC50 foi de 1,8 BCs/l (*Atherinops affinis*) e 4,3 BCs/l (*Pimephales promelas*); finalmente, a amostra com bitucas não fumadas gerou uma LC50 de 5,1 BCs/l (*Atherinops affinis*) e 13,5 BCs/l (*Pimephales promelas*). Comparando esses valores com aquelas relatadas na literatura, os autores concluíram que espécies como *Ceriodaphnia cf. dubia* e *Daphnia magna* (aquáticos invertebrados) são mais suscetíveis à toxicidade do tabaco e bitucas que os peixes estudados, com toxicidade presente em concentrações variando de 0,08 a 0,25 BCs/l.

A literatura relata (LEE, Wenjau, LEE, 2015) resultados similares ao abordar a toxicidade de BCs no desenvolvimento de embriões de peixes de arroz (*Oryzias latipes*). Ao passo que baixas concentrações de BCs fumadas e não fumadas causaram aumento da frequência cardíaca, desenvolvimento acelerado e mudança de comportamento, altas concentrações causaram redução na frequência cardíaca, supressão do desenvolvimento e aumento da mortalidade. Testes com filtros não fumados não mostraram efeitos nocivos, mesmo na concentração mais alta, sugerindo que a toxicidade do CB deriva da própria planta do tabaco e dos subprodutos de sua combustão.

Pesquisadores (LAWAL, OLOGUNDUDU, 2014) observaram a letalidade de BCs fumadas e não fumadas para duas espécies: um anfíbio (*Hymenochirus curtipes*) e um peixe (*Clarias gariepinus*). Soluções padrão de 10 g/l foram preparadas e deixadas em repouso por 24 horas. Após filtragem, avaliaram-se as propriedades físico-químicas das soluções, como temperatura, pH e concentração de metais pesados. Para o ensaio biológico, os pesquisadores produziram cinco concentrações de efluentes a partir das soluções originais, variando de 6,25 a 100% da solução estoque. As taxas de mortalidade foram verificadas após 24, 48, 72 e 96 horas de exposição. Os resultados das análises físico-químicas mostraram teores significativos de metais pesados em ambas as soluções, superiores aos limites aceitáveis da *Federal Environmental Protection Agency* (FEPA) de todos os elementos testados, exceto cádmio e cobre. Também foram consideradas impróprias características como odor, cor, oxigênio dissolvido e faixa de pH. Os autores relataram diferenças significativas entre a mortalidade relacionada com bitucas fumadas e não fumadas. De fato, após 24 e 48 horas de exposição, as BCs fumadas resultaram em toxicidade seis vezes maior que as não fumadas; em contrapartida, essa diferença caiu para 2,5 vezes ao final do experimento (96 horas de exposição).

Em 2011, (DIENG, SAIFUR, *et al.*, 2011) avaliaram a resposta de larvas de mosquito (*Aedes albopictus*) à presença de BCs quanto à postura de ovos, eclosão larval e desenvolvimento. Os resultados indicaram que as fêmeas não evitaram *habitats* ricos em BCs para colocar seus ovos em comparação com o controle ambiente, mas a sua presença influenciou fortemente a mortalidade de indivíduos jovens (em estágios iniciais de desenvolvimento de larvas). Esses achados indicaram o uso potencial de BCs como material para controle de vetores, pois atrairia a deposição de ovos e causaria a morte de larvas jovens. De fato, um artigo de 2013

publicado pelo mesmo grupo de pesquisadores (DIENG, RAJASAYGAR, *et al.*, 2013) abordou esta questão, como será discutido mais adiante nesta tese.

Moluscos que habitam ambientes aquáticos também podem ser afetados pela toxicidade de soluções de BCs (BOOTH, GRIBBEN, *et al.*, 2015), como descrito para os impactos sobre três espécies diferentes de caramujos denominados *tide pool snails*, ou seja, caramujos que vivem perto da costa e permanecem por uma parte significativa de sua vida em poças de maré. Produziu-se uma solução de 5 BCs por litro de água do mar, que ficou em repouso por 2 horas. Após remover todas as partículas da solução, esta foi diluída a concentrações de 5%, 10%, 25% e 100%. Os autores observaram o comportamento e a atividade dos animais após diferentes intervalos de tempo. Os resultados mostraram 100% de mortalidade de todas as espécies após 8 dias de exposição à solução 100% (5 BCs/l), confirmando sua toxicidade letal. No geral, em comparação com outros estudos envolvendo formas de vida aquáticas, estes seres tiveram mais resistência à toxicidade. Já a exposição a concentrações mais baixas, ou intervalos de tempo mais curtos, exibiram variância na resposta de cada espécie em relação à atividade e ao comportamento. Essa diferença na suscetibilidade entre as espécies indica que a alta poluição por BCs pode alterar a dinâmica da comunidade, afetando diferencialmente certas presas e, portanto, interações predador-presa.

Curiosamente, os caracóis com hábitos terrestres parecem ter menor influência da toxicidade de bitucas, conforme descrito em um artigo (GILL, ROGERS, *et al.*, 2018). Em seu primeiro experimento, *habitats* de solo foram umedecidos com soluções de lixiviado de concentrações variando de 0 a 4 BCs/l, e não geraram mortalidade após 32 dias; além disso, nenhuma diferença de comportamento (ou seja, consumo de alimentos e crescimento) foi observada. No segundo teste, os caracóis foram colocados em uma câmara redonda, com cada quadrante contendo diferentes quantidades de BCs colocadas diretamente no solo. Os caracóis poderiam então optar onde ficar, e os resultados mostraram uma preferência inicial para o compartimento de controle (sem BCs), mas após o vigésimo dia, a preferência por esta área não foi significativa. Esses resultados sugerem que a lixiviação de substâncias tóxicas pode ocorrer de forma menos pronunciada em terra do que em ambientes aquáticos.

A pesquisa de (WRIGHT, ROWE, *et al.*, 2015) sobre os efeitos nocivos das bitucas em uma espécie de minhoca, *Hediste diversicolor*, indicou uma tendência semelhante. O dano potencial da nicotina para esses organismos foi testado em duas

condições. No primeiro, soluções de BCs foram preparadas e adicionadas aos *habitats* dos espécimes em diferentes concentrações, promovendo uma absorção transdérmica de nicotina, enquanto no segundo, fragmentos sólidos de BCs fumadas foram adicionados aos sedimentos do solo, e o envenenamento por nicotina ocorreu através da ingestão. Os resultados mostraram que as soluções causaram prejuízo nos tempos de escavação, perda de peso e danos no DNA, enquanto o experimento com fragmentos sólidos não causou efeitos significativos.

As bitucas fumadas podem afetar os comportamentos naturais de espécies que vivem ou são adaptados para viver em áreas urbanas, como pássaros, por exemplo. As aves podem incorporar materiais incomuns em seus ninhos, incluindo materiais feitos pelo homem, muitas vezes sem aparente razão (IGIC, CASSEY, *et al.*, 2009). Tais materiais podem atuar como mecanismos de defesa, repelindo potenciais parasitas ou estimulando o sistema imunológico da prole. Como destacado no trabalho de Suárez-Rodríguez e colaboradores (SUÁREZ-RODRÍGUEZ, Monserrat, LÓPEZ-RULL, *et al.*, 2013), há evidências de que BCs fumadas estejam se tornando um desses mecanismos de defesa. O coquetel de compostos químicos presentes nestas é, na verdade, uma vantagem neste caso, pois pode afetar parasitas distintos que já são resistentes aos produtos químicos tradicionais para repelentes. Usando armadilhas de calor para atrair ectoparasitas de aves comuns, os autores descobriram que a armadilha contendo BCs fumadas era menos acessada do que a armadilha com BCs não fumadas, presumivelmente devido à presença de nicotina. Nesse sentido, mostra-se que a incorporação de BCs aos ninhos atende a uma das condições necessárias para ser classificado como mecanismo de autodefesa: é deletério aos parasitas. Em outra pesquisa (SUÁREZ-RODRÍGUEZ, M., MACÍAS GARCIA, 2014), encontrou-se uma correlação positiva entre o uso proporcional de BCs na construção do ninho e o sucesso de eclosão e resposta imune das aves jovens. Os achados indicam efeito positivo da adição de BCs aos ninhos, entretanto detectaram-se mais sinais de genotoxicidade nos animais nesta condição. Recentemente (SUÁREZ-RODRÍGUEZ, Monserrat, GARCIA, 2017), a adição de BCs em ninhos de aves foi identificada como resposta à presença de ectoparasitas, e não simplesmente por uma semelhança entre bitucas e penas.

Os mamíferos não estão livres desta contaminação. De acordo com (CARDOSO, ESTRELA, *et al.*, 2018), a contaminação da água por resíduos de cigarro pode alterar o comportamento anti-predador de fêmeas de camundongos albinos

suíços. Esta é uma característica importante (resposta anti-predador) porque se relaciona diretamente com o sistema nervoso central, pois a sobrevivência ao enfrentar um predador é um instinto primitivo. Prepararam-se soluções BCs em duas diferentes concentrações de nicotina, uma considerada em nível ambiental (1,9 µg/l) e outra como solução concentrada (mil vezes mais concentrada que o nível ambiental). Os animais foram alimentados com essas soluções por 60 dias, e seus comportamentos foram testados de várias maneiras, começando no quinquagésimo quinto dia. As avaliações incluíram um teste de campo aberto, de locomoção induzido por uma fonte de luz; testes olfativos e auditivos; e, finalmente, a resposta à presença de predadores (cobras e gatos). No geral, a presença de nicotina não influenciou o comportamento de alimentação dos animais, e não houve sinais de intoxicação. A atividade locomotora e os sentidos auditivo e olfativo, que estão simultaneamente envolvidos em uma situação de resposta a predador, também não foram afetados em testes individuais. No entanto, ao considerar a presença de um predador, as respostas variaram dentro dos grupos amostrais. Os animais submetidos à intoxicação por nicotina permaneceram por tempos menores na área segura e tiveram respostas sensoriais alteradas, evidenciando maior susceptibilidade a predadores. Os autores não observaram influência da concentração da solução, ou seja, mesmo em baixas concentrações, a nicotina pode afetar negativamente estruturas associadas à resposta ao medo, a nível bioquímico ou molecular.

2.6 APLICAÇÕES DE BITUCAS

Nitidamente, os hábitos de descarte de BCs e procedimentos de coleta/limpeza são cruciais para reduzir a contaminação tóxica potencial de ambientes e danos subsequentes a uma miríade de espécies vivas. No entanto, a criação de valor para este item gerará interesse adicional para atingir o cenário ideal de descarte e coleta de BCs.

A literatura científica contém uma série de proposições para reutilizar bitucas, seja na condição “como coletado”, sem qualquer pré-tratamento, ou após algum tipo de tratamento. Talvez o uso mais direto de BCs fumadas seja para produzir acetato de celulose, uma possibilidade descrita na literatura (BENAVENTE, CABALLERO, *et al.*, 2019). Pesquisa semelhante foi conduzida por (HEMAMALINI, KARUNAKARAN, *et al.*, 2019), em que um material com nanofibras de acetato de celulose foi obtido a

partir de resíduos de cigarros. As subseções a seguir discutirão detalhadamente outras aplicações propostas de BCs na literatura.

2.6.1 BIOCIDAS

Uma aplicação interessante foi proposta em 2013 (DIENG, RAJASAYGAR, *et al.*, 2013), em artigo relatando a influência dos resíduos de BCs sobre o *Aedes aegypti*, vetor da dengue. Usando soluções obtidas com água deionizada e variados teores de BCs fumadas, após lixiviação por 24 horas, os autores estudaram taxas de mortalidade de *A. aegypti* em diferentes estágios de evolução das larvas. Também foi produzida uma amostra controle, sem tóxicos na solução. Verificou-se relação significativa entre a quantidade de BCs fumadas na solução e mortalidade, para todos os estágios de desenvolvimento das larvas. Além disso, as larvas mais jovens foram mais sensíveis à presença de elementos tóxicos, para todas as concentrações testadas.

No geral, os resultados mostraram que as BCs têm potencial para servir como matéria-prima para a produção de inseticidas com o objetivo de controlar o *Aedes aegypti*. Questões que os autores consideraram material para estudos futuros, na época, foram os potenciais efeitos geno e citotóxicos em humanos que essas soluções podem ter também como a sua aceitabilidade nas comunidades regionais. Interessantemente, eles também consideraram que, se as BCs em decomposição mostrarem o mesmo potencial, poder-se-iam produzir cinzeiros que atuam como armadilhas letais para o vetor em questão.

Um ano depois, o mesmo grupo de pesquisa publicou outro estudo (DIENG, RAJASAYGAR, *et al.*, 2014) sobre a influência da toxicidade de bitucas em diversos comportamentos de vetores adultos de *Aedes aegypti*. Tanto a oviposição quanto a eclosão larval não sofreram reduções significativas em substratos contendo BCs lixiviadas. No entanto, os resultados mostraram redução da fecundidade de fêmeas adultas que se desenvolveram como larvas em um *habitat* contendo a solução tóxica, bem como vida útil reduzida quando comparada com grupos de controle. Mais tarde, o mesmo conceito foi aplicado aos vetores da malária (MURUGAN, SURESH, *et al.*, 2018), mostrando que as soluções originárias de BCs mostraram propriedades altamente tóxicas para ínstares jovens e adultos de *Anopheles stephensi*, mas não

alteraram a eficiência do comportamento predatório de *Mesocyclops aspericornis* (um predador de larvas de mosquito).

2.6.2 INIBIÇÃO DE CORROSÃO

Uma das primeiras pesquisas voltadas à criação de valor para BCs foi publicada em 2010 (ZHAO, ZHANG, QU, WU, *et al.*, 2010), investigando o potencial de soluções de BCs como inibidores de corrosão em aço N80, um material usado na indústria de extração de petróleo. Utilizando uma solução composta por cinco bitucas em 100 ml de água destilada, envelhecidos por 24 horas, os autores determinaram a presença de compostos que atuam a favor da inibição da corrosão do metal, por mecanismos descritos no artigo original. No geral, a ação de inibição está relacionada à concentração de bitucas de cigarro nos extratos aquosos; para 5 BCs/l, obtiveram-se eficiências máximas de inibição de 94,6% e 91,7% em soluções acidificadas de HCl 10% e 15%, respectivamente.

Estudos adicionais do mesmo grupo de pesquisa descobriram que extratos aeróbicos de BCs são mais eficientes do que soluções anaeróbicas (ZHAO, ZHANG, QU, ZHANG, *et al.*, 2010), e que a adição de CuCl promove um efeito sinérgico para BCs recicladas na inibição deste cenário de corrosão (ZHANG, Juantao, ZHAO, *et al.*, 2011).

2.6.3 CARGAS E REFORÇOS

A incorporação de bitucas de cigarro como reforço em borracha natural, em até 10% em fração de massa, via laminação em moinho de dois rolos foi estudada por (LAI, TEO, *et al.*, 2014). Os autores descobriram que a adição de 4% de BCs ao material melhorou propriedades mecânicas como resistência à tração, resistência ao cisalhamento e torque máximo, produzindo propriedades superiores às da amostra controle. Deve-se ter cuidado, no entanto, com potenciais questões de toxicidade, conforme considerado pelos autores.

Uma possível solução envolvendo a construção civil, ramo da indústria que se relaciona com volumosas quantidades de insumos, foi vislumbrada por (MOHAJERANI, KADIR, *et al.*, 2016). Para estudar a viabilidade de incorporar BCs em tijolos de barro cozidos, os autores avaliaram a influência de distintas variáveis

nas propriedades mecânicas dos tijolos - teor de BCs, tempo de mistura e tempo de aquecimento. A adição de BCs nas quantidades propostas (2,5%, 5%, 7,5% e 10% em fração de massa) resultou em valores reduzidos de densidade seca e resistência à compressão, de modo que os tijolos contendo mais de 2,5% de BCs não seriam viáveis para utilização. No entanto, amostras contendo 2,5% de BCs apresentaram apenas ligeira redução de propriedades mecânicas, atendendo aos requisitos para uso prático. Em última análise, os autores teorizam que a adição de 1% de BCs representaria uma solução prática para o problema das bitucas, pois a redução das propriedades mecânicas seria mínima. Através de cálculos simples, os autores chegam à conclusão de que a produção mundial de tijolos é tão massiva que, se apenas 2,5% da produção de tijolos pudesse incorporar 1% em massa de BCs, todas as BCs do mundo seriam consumidas. Com efeito, em 2020, uma nova publicação do mesmo grupo (KURMUS, MOHAJERANI, 2020) investigando adições de BCs em massa percentual de 0,5 a 2% confirmou essa hipótese.

Em outro estudo, (WADALKAR, 2018) consideraram as bitucas como carga para a indústria da construção, mas em blocos de concreto pré-fabricados. O uso de 0,1% de BCs em massa não causa redução significativa das propriedades destes blocos e, portanto, esta aplicação poderia representar uma solução prática para os resíduos de cigarro. Outro material de construção que pode ser utilizado similarmente é o gesso, conforme relatado na literatura (MORALES-SEGURA, PORRAS-AMORES, *et al.*, 2020). Resultados mostraram a adequação de uso em aplicações onde o produto não tem ligação a um suporte cerâmico, o que exige alta dureza superficial e/ou resistência mecânica.

O concreto asfáltico (CA) para construção de pavimentos pode também incorporar BCs, conforme relatado por (MOHAJERANI, TANRIVERDI, *et al.*, 2017). Esse uso também se beneficiaria da grande escala de insumos envolvidos com o transporte automotivo. De forma a evitar problemas de toxicidade associados à translocação química de materiais tóxicos presentes nas bitucas de cigarro, os autores realizaram uma etapa de encapsulamento, antes da mistura do CA, consistindo em embeber o material em um meio encapsulante. Os autores apresentam os resultados de dois estudos: primeiro, avaliaram os efeitos da incorporação de BCs encapsuladas com três classes distintas de betume (C170, C320 e C660), em diferentes proporções (10 kg/m³, 15 kg/m³, e 25 kg/m³), sobre CAs fabricados com uma classe específica de betume (C170). Em seguida, os autores avaliaram a influência da adição de 10 kg/m³

de BCs encapsuladas em parafina sobre CAs produzidos com duas classes distintas de betume (C170 e C320). No primeiro estudo, os resultados mostraram que os CAs fabricados com BCs de 10 kg/m^3 ou 15 kg/m^3 renderam propriedades aceitáveis, como fluidez, estabilidade, módulo de resiliência, densidade e porcentagem de vazios de ar. BCs encapsuladas com betumes de maiores graus geraram CAs com maior densidade aparente e densidade máxima, como esperado, e a adição de BCs em quantidades maiores diminui a densidade geral do AC, uma vez que as BCs substituem agregados mais pesados na mistura. O segundo estudo comprovou que a adição de 10 kg/m^3 de BCs encapsuladas em parafina, em ambas as misturas C170 e C320 é viável e produz propriedades aceitáveis para requisitos de tráfego leve, indicando um destino possível para BCs. Mais recentemente, outro estudo (RAHMAN, MOHAJERANI, *et al.*, 2020) investigou a aplicação de BCs em betume como substituto da fibra celulósica virgem como modificador de fibra, com resultados muito interessantes.

2.6.4 MATERIAL ELÉTRICO E BATERIAS

No campo das aplicações elétricas, as BCs demonstram possibilidades diversas. Por exemplo, um bom material condutor pode ser obtido por um processo simples de tratamento térmico (GHOSH, SADHUKHAN, *et al.*, 2017). Em outra pesquisa (HUSSEIN, ABDULLAH, *et al.*, 2017), foi considerada a utilização das bitucas como carga em um compósito de resina de cimento de PVC, uma substância com propriedades adesivas comumente usadas para “soldar” polímeros. Comumente usados como isolantes em engenharia de tensão, tais compósitos podem ter sua permissividade dielétrica e condutividade elétrica ajustadas mediante incorporação de cargas condutivas, como BCs. Para diferentes concentrações (0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% e 0,5%), os autores estudaram a resposta do material em termos de propriedades dielétricas com variação da faixa de frequência e temperatura. A permissividade aumentou proporcionalmente ao teor de carga e/ou a temperatura, devido aos efeitos de polarização interfacial, polarização (teor de carga) e mobilidade segmentar das moléculas poliméricas (temperatura); frequências mais altas, no entanto, produziram valores mais baixos de permissividade. O compósito também apresentou menores valores de impedância elétrica relacionados a maiores valores de teor de carga, temperatura ou frequência.

Exemplos de pesquisas envolvendo baterias são (YU, HOU, *et al.*, 2018) e (WANG, Qian, LIAN, *et al.*, 2018), que descreveram a recuperação de CBs para a produção de materiais anódicos em baterias de íons de lítio, e (XU, LIU, *et al.*, 2019), que produziu compósitos porosos de carbono@grafeno derivados de BCs carbonizadas aplicáveis como componentes catódicos para baterias de lítio- enxofre. Anteriormente, (HUANG, XU, *et al.*, 2015) haviam relatado o uso de BCs recicladas na preparação de membranas para atuar como separadores em baterias de íon-lítio.

2.6.5 SUPERCAPACITORES

A literatura mostra que BCs foram consideradas como material fonte para a obtenção de precursores para supercapacitores, compostos de fibra de carbono e vanádio (WANG, Yanqin, JIANG, *et al.*, 2016). Inicialmente, as BCs foram submetidas a uma solução para absorver um composto específico (NH_4VO_3), e posteriormente, um tratamento térmico em atmosfera foi responsável por transformar este composto em nitreto de vanádio, além de transformar as fibras de celulose em fibras de carbono. O material obtido, contendo fibra de carbono e nitreto de vanádio, foi então usado para fabricar um dispositivo supercapacitor, que mostrou um excelente ciclo de vida longo atingindo uma taxa de retenção de capacitância de 82% após 1000 ciclos.

A literatura (LI, Lixin, JIA, *et al.*, 2020) relata a produção de um precursor de carbono funcional por pirólise direta de BCs para supercapacitores e adsorventes, onde as propriedades foram fortemente afetadas pelos parâmetros do processo de ativação. Usando método de processamento diferente, denominado síntese hidrotérmica, (UBAIDULLAH, AHMED, *et al.*, 2020) obtiveram um novo nanocompósito de carbono mesoporoso usando BCs fumadas, com desempenho eletroquímico excelente em supercapacitores, bem como estabilidade até 4000 segmentos.

Em outro estudo, pesquisadores (LEE, Minzae, KIM, *et al.*, 2014) usaram BCs fumadas para obter material de carbono híbrido meso/microporoso dopado com nitrogênio. Os resultados mostraram melhor capacidade de taxa e maior capacitância específica para o supercapacitor quando comparado aos carvões ativados convencionais; um trabalho semelhante com resultados promissores foi publicado mais recentemente (MENG, CHEN, *et al.*, 2019).

2.6.6 NANOMATERIAIS

A viabilidade do uso de BCs como fonte de celulose nanocristalina, um material promissor com propriedades interessantes como alta resistência, alta área superficial, baixa densidade, baixa toxicidade e biocompatibilidade, foi estudada por (OGUNDARE, MOODLEY, *et al.*, 2017). A partir de BCs descartadas, os autores conseguiram isolar a celulose nanocristalina. Os resultados de sua caracterização foram promissores, e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelou nanocristais de celulose em formato de agulha, medindo 143 nm de comprimento e 8 nm de largura, em média, o que representa uma proporção interessante para uso como reforço. O rendimento global de nanocelulose de BCs foi de 29,4%, o que é mais de duas vezes o valor obtido a partir de papelão ondulado antigo (13,3%) e cerca de 1,5 vezes o valor obtido para papel descartado (19,0%). Concluiu-se que este material é viável para a produção de celulose nanocristalina, desde que haja uma logística de coleta adequada pelos consumidores.

Pontos de carbono (*carbon dots*, em inglês), uma nova categoria emergente de nanomateriais, também são alvo da pesquisa de aplicações de BCs. Bandi e colaboradores (BANDI, DEVULAPALLI, *et al.*, 2018) relataram a conversão de bitucas nestes materiais, que mostraram uma série de aplicações potenciais, incluindo tinta de segurança, bioimagem e sensoriamento, enquanto (ANMEI, QINGMEI, *et al.*, 2018) propuseram a aplicação de pontos quânticos de carbono obtidos de BCs na detecção de fluorescência de um importante corante alimentar cancerígeno.

2.6.7 ISOLAMENTO ACÚSTICO

As estruturas fibrosas e porosas do acetato de celulose também têm utilidade no campo de isolamento acústico. A porosidade desempenha um papel muito importante nas propriedades acústicas, e estes resíduos podem se beneficiar da “porosidade dupla” inerente: a porosidade interna das BCs, bem como a porosidade resultante de espaços vazios entre as BCs “empacotadas” (GÓMEZ ESCOBAR, MADERUELO-SANZ, 2017). Seguindo a norma apropriada, os autores avaliaram o desempenho acústico de amostras preparadas simplesmente colocando bitucas dentro de tubos de impedância, apropriados para este tipo de medição, sem utilizar aglutinantes. Diferentes tipos de BCs foram testadas: fumadas, não fumadas

separadas manualmente do cigarro, e bitucas comercialmente disponíveis, bem como diferentes condições de embalagem (10 a 14 unidades empacotadas dentro do tubo). Quando comparadas aos materiais isolantes comerciais, as amostras preparadas com BCs mostraram absorção acústica superior nas frequências médias (de 500 a 4000Hz). Assim, a fabricação de novos materiais isolantes acústicos a partir de BCs é promissora.

No ano seguinte, os pesquisadores (MADERUELO-SANZ, GÓMEZ ESCOBAR, *et al.*, 2018) realizaram um pré-tratamento nas bitucas consistindo de 72 horas de secagem a 80 °C, separação do papel da bituca, fracionamento em fibras curtas e mistura, a fim de obter uma mistura homogênea e, assim, medir propriedades físicas mais confiáveis. A mistura foi então compactada, sem usar qualquer ligante. Neste trabalho, eles concluíram que a absorção acústica é maior quando a densidade aparente e/ou porosidade aumenta, e quando a resistividade do fluxo é reduzida. Os achados corroboram os do primeiro estudo, indicando um potencial interessante desse material nesta área.

2.6.8 ENERGIA E TÓPICOS RELACIONADOS

Em um artigo de 2016, (KIM, LEE, *et al.*, 2016) previram o potencial das BCs para atuar como um material de suporte para a reação de redução de oxigênio (RRO). Nas células a combustível, os eletrocatalisadores têm a função de acelerar a RRO, e o material tradicionalmente utilizado é a platina devido à sua alta atividade química. No entanto, fatores como alto custo e armazenamento limitado incentivam pesquisas para reduzir o uso e aumentar a atividade catalítica da platina. Materiais de suporte com alta área superficial, estrutura de poros adequada e boa condutividade, como materiais à base de carbono, são usados para promover esse aprimoramento catalítico, permitindo alta dispersão de nanopartículas de platina. Nessa pesquisa, materiais de carbono foram produzidos a partir de BCs fumadas, após separação e tratamentos térmicos a 900 °C por 2 horas, em duas condições: atmosfera rica em nitrogênio (carbono dopado com N) e atmosfera de argônio (sem dopagem). Em seguida, a dispersão de platina foi conduzida pelo método de impregnação convencional. As vantagens desta rota simples são a reciclagem de BCs como fonte de carbono para suportes de platina, o desenvolvimento de uma estrutura bimodal (poros em diferentes escalas - mesoporos e microporos) e introdução simultânea de

grupos funcionais de nitrogênio (no caso de carbono dopado com N), que são importantes para a formação de sítios de nucleação homogêneos de nanopartículas de platina. Seguindo um extenso conjunto de métodos de caracterização, verificou-se que a alta área superficial, distribuição bimodal do tamanho dos poros e dopagem de N contribuíram para atingir excelentes resultados em termos de dispersão de platina - na verdade, a dispersão foi maior do que aquela dos materiais de suporte de carbono comercialmente disponíveis.

Em 2017, (BLANKENSHIP, MOKAYA, 2017) publicaram um estudo propondo BCs como fonte para produção de carbono de ultra alta área superficial destinado ao armazenamento de hidrogênio. O hidrogênio está sendo pesquisado como um material de fonte de energia por causa de duas principais características: sua capacidade energética gravimétrica, e o fato deste material não gerar emissões de CO₂ quando utilizado para produção de energia. Naturalmente, há também uma necessidade de materiais capazes de armazenar este hidrogênio, e materiais com alta área superficial (característica comum de materiais porosos) podem armazenar quantidades consideráveis de hidrogênio via fisissorção. Os autores encontraram uma relação interessante entre as BCs fumadas e o efeito da temperatura de ativação em sua porosidade. Normalmente, temperaturas de ativação mais altas produzem maiores porosidades e áreas de superfície, e esta tendência foi observada em BCs não fumadas. Para BCs fumadas, no entanto, a porosidade ideal e as propriedades de área superficial ocorreram para uma temperatura de ativação intermediária, enquanto temperaturas mais altas geraram resultados inferiores. A explicação para esta anomalia, segundo os autores, é a presença de aditivos metálicos (como K, Ca, Na e Mg) como restos do processo de combustão do tabaco. Estes aditivos atuam como sítios de ativação, somando-se ao efeito de ativação causado pelo KOH e causando esse comportamento. O artigo relata resultados excepcionais de armazenamento de hidrogênio - de fato, os resultados são apresentados como “a maior capacidade de absorção de hidrogênio relatada até o momento para quaisquer carbonos ou materiais porosos em geral”, combinando os efeitos ecológicos da limpeza emissões de combustíveis, eliminação de resíduos e valorização de recursos de forma perfeita.

Três anos depois, (WANG, Wenliang, WANG, *et al.*, 2020) abordaram a produção de bio-óleos ricos em ésteres a partir de BCs fumadas através do processo de pirólise assistida por microondas; estima-se que mais de 350.000 mega toneladas

deste material podem ser produzidas se a tecnologia utilizada no processo for ampliada para todo o mundo.

Uma aplicação que pode contribuir duplamente para a limpeza do meio ambiente é a utilização de BCs para obter material de conversão, como descrito na literatura (SUN, LI, *et al.*, 2019). Nesse cenário, o material produzido a partir de BCs e revestido com óxido de grafeno reduzido é capaz de absorver a luz solar e converter em calor, que por sua vez gerará energia de vapor limpo; de fato, os autores relataram eficiência de conversão de energia de 94% em condições semelhantes às condições práticas para geração de energia solar.

2.6.9 ADSORÇÃO QUÍMICA

A fabricação de carbonos ativos a partir de resíduos de BCs, usando a ativação química por KOH induzida por energia de micro-ondas, foi proposta por (HAMZAH, UMAR, 2017). Avaliaram-se a área superficial e a capacidade de adsorção de azul de metileno, com resultados promissores. Outros pesquisadores (LIMA, MANIEZZO, *et al.*, 2018) também estudaram o potencial de BCs para a adsorção de poluentes, descrevendo um processo espontâneo de adsorção de azul de metileno ocorrendo em *hydrochars* fabricados a partir de BCs. O potencial de produção de carbonos ativados pode ser aumentado com um pré-tratamento, aumentando a área de superfície específica em até 47%, conforme explicado por (KOOCHAKI, KHAJAVI, *et al.*, 2020). Outras abordagens relacionadas à degradação de poluentes na água incluem um estudo onde as BCs foram usadas como fonte para um reator de fluxo super rápido (XIE, ASOH, *et al.*, 2020), e um artigo descrevendo a fabricação de um carboneto de nióbio/nanocompósito de carbono para ser usado como fotocatalisador, onde a fonte de carbono era composta de BCs (GUPTA, PANDEY, 2018).

A valorização das bitucas também ocorre nas áreas de medicamentos e indústria farmacêutica. Por exemplo, (BILGE, BAKIRHAN, *et al.*, 2019) publicaram recentemente um artigo no qual BCs tóxicas demonstraram potencial como material sensor para identificação de um medicamento anti-hipertensivo. Em 2016, (NASCIMENTO, AVELAR DUTRA, *et al.*, 2016) investigaram a potencial aplicação de BCs em um compósito projetado para funcionar como adsorvente de fenilbutazona (PBZ), um medicamento anti-inflamatório comumente usado. A exposição prolongada a este fármaco, que acaba no meio ambiente, pode resultar em efeitos adversos ao

homem, como bem como à vida selvagem. Além das BCs, o compósito do estudo também contém polipirrol (PPy) e polianilina (Pani), dois polímeros que em conjunto têm propriedades como hidrofobicidade, caráter ácido-base e grupos funcionais polares. O composto foi produzido em uma única etapa de reação interfacial trifásica, em uma temperatura de 0 a 5°C. Este processo de fabricação simples contribui para a viabilidade de utilização do material como adsorvente. Além disso, propriedades como alta área de superfície, superfície heterogênea e porosidade modesta são de interesse e, de fato, resultaram em uma capacidade máxima de adsorção de 100,22 mg/g - um resultado que indica aplicações futuras promissoras na área de separação.

Outros exemplos de aplicações de remoção de drogas incluem as pesquisas de (ABU-DANSO, BAGHERI, *et al.*, 2019), usando celulose processada a partir de BCs para absorver diclofenaco da água, e (ZHANG, Xiaoxin, XU, *et al.*, 2020), que produziram um material de carvão ativado à base de BCs, com alta área superficial para remover ciprofloxacina e dodecilsulfato de sódio de soluções aquosas.

O potencial como meio absorvente também foi investigado para águas residuais geradas em usinas nucleares, que contêm urânio radionuclídeo (PU, KOU, *et al.*, 2019). A capacidade de adsorção ultrapassou a do carvão ativado não tratado, com boa seletividade de adsorção. Anteriormente, (SUN, LA, *et al.*, 2017) relataram resultados interessantes sobre a capacidade de adsorção de BCs, após ativação com KOH, para captura de vapor de CO₂ e iodo. Outros exemplos de estudos de adsorção que usam resíduos de bitucas são a preparação de materiais para adsorção de fenol (CHEN, LI, *et al.*, 2015), remoção de chumbo de solução aquosa utilizando carbono derivado de BCs fumadas (MASOUDI SOLTANI, KAZEMI YAZDI, *et al.*, 2015), e adsorção seletiva de nitrosaminas específicas do tabaco em solução (LI, Shuo Hao, SHI, *et al.*, 2019). Em uma pesquisa sobre eletrorredução, as CBs foram capazes de contribuir na redução da contaminação por cromo hexavalente de águas subterrâneas, agindo como um imobilizador de nanocatalisador de paládio (DOROSTI, BAGHDADI, *et al.*, 2020).

Pesquisadores (IFELEBUEGU, LALE, *et al.*, 2018) relataram que as BCs com superfície modificada podem atuar como sorvente superhidrofóbico e oleofílico, adequado para aplicações de limpeza de derramamento de óleo. Este não foi o primeiro trabalho a abordar esta possibilidade. Na verdade, BCs e derivados foram considerados para aplicações de limpeza utilizando uma mistura de diferentes óleos

(LIU, Can, CHEN, *et al.*, 2015), querosene (OU, WAN, *et al.*, 2016), óleo de silicone (XIONG, BAI, *et al.*, 2018), e diferentes óleos isolados (LIU, Weimin, CUI, *et al.*, 2019). Melhorias como o revestimento de BCs com partículas de polipirrol, modificadas com dodecanotiol, também foram relatados para separação de óleo (ZHANG, Jialu, XU, *et al.*, 2020, ZHANG, Xiaoxin, XU, *et al.*, 2020), indicando uma aplicação promissora para este resíduo.

2.6.10 ABSORÇÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS

Curiosamente, a absorção de ondas eletromagnéticas é outro campo onde BCs recicladas podem ser úteis, conforme publicado por (WANG, Chunhui, DING, *et al.*, 2015). As ondas eletromagnéticas são uma fonte de interferência e radiação, principalmente oriundas de tecnologia sem fio, dispositivos digitais e sistemas de radar. Os autores obtiveram compósitos de aerogel de grafeno a partir das BCs, que mostraram bons resultados em configuração utilizando revestimento de polipirrol.

2.6.11 PRODUÇÃO DE POLPA DE CELULOSE

Um ótimo exemplo de processo completo para reciclagem de BCs é a produção de polpa de celulose para a indústria de papel, utilizando BCs e processo de polpação alcalina (D'HENI TEIXEIRA, DUARTE, *et al.*, 2017). Amostras preparadas com BCs apresentaram propriedades mecânicas satisfatórias para uso, e um baixo grau de brancura que pode exigir branqueamento dependendo do uso final do papel. O subproduto deste processo é um licor escuro gerado a partir do cozimento da mistura, que apresentou presença de aldeídos e outros compostos carbonilados, nitrosaminas, nicotina, e metais pesados. Pela legislação brasileira, esse subproduto poderia ser descartado diretamente em um corpo aquático sem tratamento adicional, mesmo que compostos como nitrosaminas e nicotina tenham sido detectados. Este fato ocorre porque as leis brasileiras atuais não estabelecem limites para esses produtos químicos específicos. No entanto, os autores estudaram possíveis meios de remover esta toxicidade, incorporando esse efluente clarificado repetidamente em novos lotes de cozimento, como parte da mistura. Conforme explicado no artigo, todo o processo foi licenciado para uma empresa de reciclagem, que está produzindo celulose de boa qualidade para uma fábrica de papelão. Como o efluente é reutilizado no processo,

este é um exemplo de um ciclo completo que efetivamente contribui para limpar nosso ambiente de BCs.

O risco ambiental derivado do descarte impróprio de resíduos tóxicos e BCs é comprovado na literatura, que descreve os seus danos a uma variedade de espécies vivas, desde invertebrados a espécies aquáticas diminutas e roedores adultos, mesmo que presentes em concentrações consideravelmente pequenas. O conhecimento do seu poder de contaminação é fundamental para esclarecer os fumantes e potencializar os esforços públicos para a conscientização mundial sobre o tema. Enquanto os efeitos tóxicos das BCs para organismos são presentes na literatura, parece haver uma lacuna em relação à pesquisa sobre os efeitos a longo prazo desta toxicidade para mamíferos, indicando uma possível tendência de pesquisa futura.

Considerando a variedade de possibilidades de reciclagem de BCs descritas nesta Seção, desde aplicações com adição de zero a baixo valor (destinado principalmente a destinar as BCs) a produtos de alto valor, é possível prever um futuro em que o descarte desenfreado de BCs no ambiente será minimizado. Aplicações relacionadas à adsorção química, produção de energia e criação de nanomateriais parecem ser excelentes opções que agregam valor para este material e, portanto, devem ser alvo de pesquisa futura. Adicionalmente, a incorporação de BCs na construção civil é interessante considerando a quantidade significativa destes resíduos que seriam retirados do meio ambiente. A busca por novas aplicações deve continuar, pois a criação de valor é o fator chave para transformar as BCs - de um lixo persistente indesejado a uma matéria-prima valiosa e desejada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

No primeiro trimestre de 2019, a Receita Federal do Brasil (RFB) apreendeu em torno de 164 milhões de reais em cigarros contrabandeados (TV UNESP, 2019). Em Março de 2021, a RFB apreendeu mais de 200.000 pacotes de cigarros contrabandeados na estrada SP-300 no estado de São Paulo (TV UNESP, 2021). De acordo com a Portaria RFB nº 59, de 30 de janeiro de 2019 (RECEITA FEDERAL DO BRASIL, 2019), este resíduo deverá ser destinado para reuso e fins de reciclagem, quando possível e economicamente viável. Considerando os volumes significativos de cigarros apreendidos pela RFB e a Portaria citada, a UNESP e a Agência de Inovação da UNESP (AUIN) desenvolvem pesquisas para propor soluções inovadoras para este material tóxico e sólido.

Uma vez que o material a ser utilizado como reforço do compósito, neste trabalho, é oriundo de cigarros industrializados, propôs-se avaliar seu uso em diferentes condições:

- A:** retirada da embalagem cartonada, separação do filtro do cigarro e utilização apenas da parte do fumo, em conjunto com seu invólucro de papel;
- B:** retirada da embalagem cartonada, separação do fumo do cigarro e utilização apenas do filtro, em conjunto com seu invólucro de papel;
- C:** retirada da embalagem cartonada e utilização dos cigarros como um todo, sem separação de filtro e/ou fumo;
- D:** utilização da embalagem cartonada fechada, como um todo.

É importante frisar que todas as BCs utilizadas não foram submetidas ao ato de fumar; em outras palavras, as bitucas foram separadas da fração de tabaco dos cigarros e utilizadas nestas condições. Assim, nesta seção e nas subsequentes, todas e quaisquer menções a BCs utilizadas no estudo significam bitucas oriundas de cigarros não fumados.

Para cada condição descrita, foram testadas duas variações de proporção (em massa) entre polímero e reforço: 50%/50% e 60%/40%, respectivamente. Optou-se por duas condições de fração mássica, ambas em quantidade relativamente alta, tendo em vista a otimização do aproveitamento dos resíduos considerados neste trabalho e o cenário futuro almejado (de destinação de bitucas após o consumo do cigarro e de material advindo de apreensão).

O PP utilizado neste trabalho é da marca INDELPRO, modelo PROFAX 6331NW, na forma de pellets para processamento. Trata-se de um homopolímero PP de rápida cristalização e com propriedades antiestáticas. Algumas características do material, retiradas do *datasheet* oficial da empresa, são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Informações retiradas do *datasheet* do PP utilizado (IndelPRO PROFAX 6331NW)

Propriedade	Valor	Unidade
Índice de Fluidez	12	g/10 min
Resistência à Tração no Escoamento	34	MPa
Alongamento no Escoamento	9	%
Tensão de Escoamento	31 a 37,2	MPa
Resistência ao Impacto IZOD com entalhe, 23°C	26,7	J/m
Módulo de Flexão	1500	MPa
Densidade	0,9	g/cm ³
Temperatura de Deflexão a 0,46 MPa	120	°C

Ademais, foi avaliada ainda a influência da utilização de polipropileno grafítico com anidrido maleico (MAPP, na sigla em inglês), um aditivo utilizado em extrusão de polímeros, em concentração porcentual de 2%. Este material é amplamente utilizado como compatibilizante devido ao seu efeito de ancoragem, que ocorre via alongamento das cadeias de ligações de carbono pela associação da cadeia de PP presente no compatibilizante com a matriz polimérica de PP (IBRAHIM, Idowu David, JAMIRU, *et al.*, 2016). Utilizou-se o MAPP da marca Polyram, denominado Bondyram 1001, cujas propriedades são listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Informações retiradas do *datasheet* do MAPP utilizado (Bondyram 1001)

Propriedade	Valor	Unidade
Índice de Fluidez (190°C, 2,16kg)	100	g/10 min
Densidade	0,9	g/cm ³
Teor de Anidrido Maleico	1	%
Temperatura de fusão	160	°C

Portanto, o experimento foi configurado como um fatorial com 3 fatores e um adicional (grupo controle). Os fatores são tipo de componente (4 variações), quantidade de componente (2 variações) e quantidade de MAPP (2 variações), no delineamento inteiramente casualizado, conforme indicado nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Fatores estatísticos e níveis utilizados

Fator	Níveis	Descrição
Material	4	Tabaco, Bituca, Cigarro, Caixa
Fração Mássica	2	60% PP / 40% Reforço, 50% PP / 50% Reforço
Uso de compatibilizante	2	0% MAPP, 2% MAPP

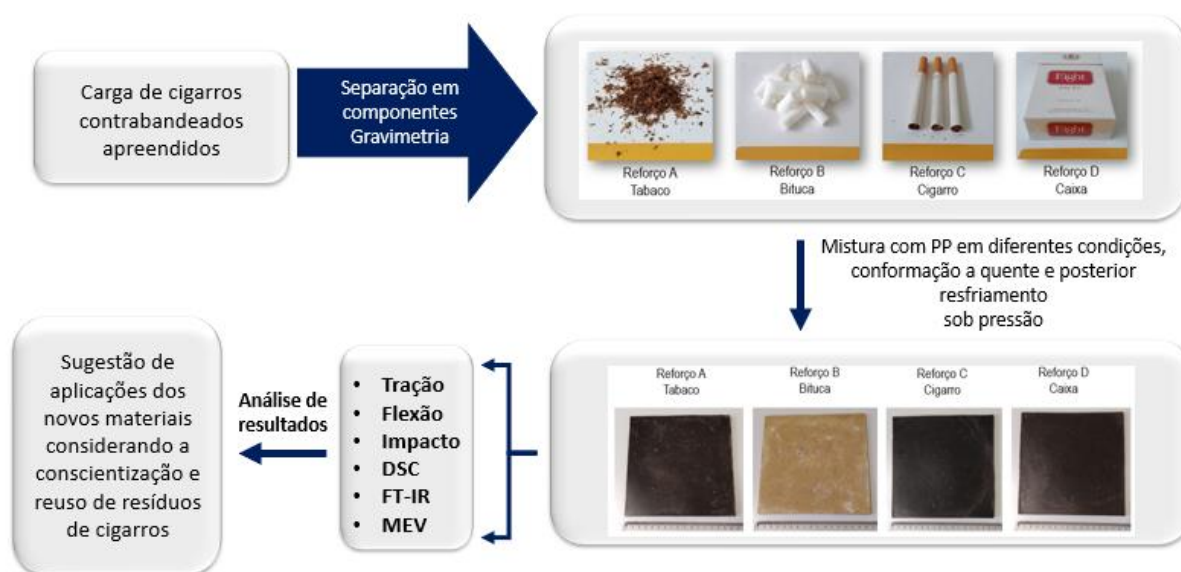
Tabela 5 – Descritivo das amostras avaliadas neste trabalho

Subgrupo	Grupo	Polipropileno (% em massa)	Quantidade de componente (% em massa)	Quantidade de MAPP (% em massa)
A1	A	50	50	0
A2	A	48	50	2
A3	A	60	40	0
A4	A	58	40	2
B1	B	50	50	0
B2	B	48	50	2
B3	B	60	40	0
B4	B	58	40	2
C1	C	50	50	0
C2	C	48	50	2
C3	C	60	40	0
C4	C	58	40	2
D1	D	50	50	0
D2	D	48	50	2

D3	D	60	40	0
D4	D	58	40	2

A Figura 3 mostra um fluxograma esquemático da sequência de etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 3 - Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho



3.1 Fabricação de chapas - moldagem por compressão a quente

O procedimento experimental se iniciou com a mistura da matriz (polipropileno – PP) e das diversas cargas em equipamento homogeneizador tipo Drais, modelo FM-74 da marca MH. Após a homogeneização da mistura, fusão do polímero por atrito a 1000 rpm e incorporação da fibra (processos que ocorreram entre 40 a 60 segundos de mistura, aproximadamente) e ainda em alta temperatura, os materiais foram alocados em matriz de formato quadrado, com dimensões de 170 x 170 mm, e submetidos à prensagem em uma prensa pneumática para obtenção de uma chapa uniforme, com aproximadamente 4mm de espessura. Foram fabricadas, no mínimo, 10 (dez) chapas por condição. O termo “termoformagem” não será utilizado neste trabalho, uma vez que este processo prevê o uso de vácuo durante a conformação a quente, o que não é o caso deste trabalho.

Para avaliar as influências separadas do pré-tratamento de peróxido de hidrogênio e da umidade no compósito (referentes aos itens 4.2 e 4.3), foram fabricadas chapas de PP puro (grupo controle) exclusivas, ou seja, diferentes das chapas de PP puro produzidas para as avaliações das influências dos fatores (ou tratamentos) considerados. Embora o mesmo PP tenha sido utilizado para fabricar as chapas, uma variação de propriedades de flexão é esperada entre o grupo controle citado neste item e no próximo, e o grupo controle citado no restante do documento.

As chapas dos materiais obtidas por prensagem térmica foram utilizadas para a obtenção de corpos de prova, via usinagem, diretamente a partir das chapas, para caracterização utilizando os ensaios e testes descritos mais à frente neste documento. O processo de fabricação utilizado não tem uma orientação de processamento, ao contrário do que ocorre com os processos de injeção e extrusão, por exemplo, que levam a condições de anisotropia; neste trabalho, não houve orientação preferencial de fabricação dos corpos de prova por usinagem.

3.2 Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio

As características físicas das BCs conferem a elas uma combinação de volume consideravelmente grande e diminuta massa, dificultando sua processabilidade no equipamento Dreis por ter uma câmara de mistura de volume diminuto. Assim, o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio foi sugerido como uma forma de facilitar a processabilidade das BCs.

A análise da influência de pré-tratamento de BCs com peróxido de hidrogênio sobre as propriedades de flexão ocorreu da seguinte forma: inicialmente, as BCs foram grosseiramente moídas e divididas em dois grupos: um passou para a etapa de tratamento químico, com peróxido de hidrogênio 2M (H_2O_2), utilizando explosão de vapor em autoclave vertical Phoenix com posterior lavagem com água e secagem em estufa a 65° C. O outro grupo de bitucas não recebeu nenhum tratamento. O aspecto visual de ambos os grupos é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Aspecto visual das bitucas sem tratamento (lado esquerdo) e após o tratamento (lado direito)



Então, os dois grupos de BCs foram utilizados para criar chapas de dois subgrupos distintos com a configuração do subgrupo B1, ou seja, 50% em massa de BCs e 50% em massa de PP, além do grupo controle (PP puro).

Os materiais para cada grupo foram misturados a 1000 rpm e 180 °C, em um misturador térmico MH, modelo FM-74. As misturas plastificadas foram então transferidas para um molde e moldadas por compressão a 160 °C e 4 toneladas de pressão, por 4 minutos. As misturas foram mantidas sob pressão para resfriamento nas mesmas condições de tempo e pressão. De cada grupo, seis corpos de prova com 4,9 x 12,8 x 129,0 mm foram usinados para ensaios de flexão, totalizando 18 corpos de prova.

3.3 Influência da Umidade

Para avaliar a influência da umidade absorvida sobre as propriedades de flexão, utilizaram-se amostras com bitucas tratadas com peróxido de hidrogênio 2M (H_2O_2), utilizando explosão de vapor em autoclave vertical Phoenix com posterior lavagem com água e secagem em estufa a 65° C. As amostras foram fabricadas segundo a configuração do subgrupo B3, ou seja, 40% em massa de bitucas e 60% em massa de PP, usando os mesmos parâmetros descritos no item anterior.

3.3.1 Preparação dos compósitos para testes de absorção de umidade

Os corpos de prova foram escolhidos aleatoriamente, com 6 corpos de prova para cada intervalo de tempo: 0, 2, 24 e 72 horas. Para garantir a isenção de umidade, inicialmente todos os corpos de prova permaneceram por 24 horas secando em estufa a 105 °C, considerando esses corpos de prova como “tempo 0 horas”. Após a secagem, a massa de todas as amostras foi verificada usando uma balança analítica para obter a massa inicial. Em seguida, para avaliar a influência da umidade no desempenho das propriedades de flexão, diferentes conjuntos de seis corpos de prova cada foram colocados em três béqueres com água à temperatura ambiente de 20°C. Cada amostra permaneceu em água por um período diferente: 2 horas, 24 horas e 72 horas. A massa dos corpos de prova úmidos também foi verificada para identificar os teores de umidade absorvida e sua influência no desempenho de flexão. O teste de Absorção de Umidade foi realizado com base na norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020).

3.4 Propriedades mecânicas

3.4.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014), com corpos de prova Type I da referida norma. A máquina de ensaios universais utilizada é uma EMIC DL3000 equipada com célula de carga de 50kgf de capacidade, e se utilizou extensômetro da EMIC durante toda a realização do ensaio. A velocidade de ensaio utilizada foi de 5 mm/min. As dimensões dos CPs foram medidas utilizando-se um paquímetro digital da marca Mitutoyo. Para cada subgrupo, foram ensaiados cinco corpos de prova, retirados de cinco chapas diferentes para incluir a variação dentro do subgrupo.

3.4.2 Ensaio de Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram conduzidos de acordo com a norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010), em equipamento Tinius Olsen modelo 892, com pêndulo mecânico e à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram entalhados e condicionados segundo os requisitos da referida norma. As dimensões dos CPs foram medidas utilizando-se um

paquímetro digital da marca Mitutoyo. Para cada subgrupo, foram ensaiados dez corpos de prova, sendo retirado um par por chapa de cinco chapas diferentes para incluir a variação dentro do subgrupo.

3.4.3 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram executados segundo a norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017), Procedure A e CPs do tipo Type I, na máquina de ensaios universais EMIC DL3000 utilizando célula de carga com capacidade de 50 kgf. A velocidade do ensaio utilizada foi de 2 mm/min. As dimensões dos CPs foram medidas utilizando-se um paquímetro digital da marca Mitutoyo. Para cada subgrupo, foram ensaiados cinco corpos de prova, retirados de cinco chapas diferentes para incluir a variação dentro do subgrupo.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em equipamento da marca FEI, modelo Quanta 400 usando elétrons secundários e elétrons retro espalhados.

3.6 Propriedades térmicas

3.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os espectros de DSC foram obtidos em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q20, em atmosfera de nitrogênio. A varredura das amostras variou de -30 a 170 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

3.7 Propriedades físicas

3.7.1 Análise espectral no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR),

Para gerar os espectros de FT-IR, utilizou-se um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two. As amostras foram uniformemente prensadas

contra o cristal de ATR, realizando 16 varreduras entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Os dados obtidos do equipamento foram analisados utilizando-se o *software* Spectragryph.

3.8 Análises Estatísticas

As análises estatísticas dos resultados incluirão a verificação dos efeitos principais, interação entre os fatores estudados, desdobramento destas possíveis interações, análise das médias em relação ao controle e avaliação de médias pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CIGARROS E SEUS COMPONENTES

Com o intuito de compreender a composição média de uma caixa de cigarros fechada, efetuou-se uma análise simples de fração porcentual em massa dos componentes da caixa, quais sejam:

- Filme plástico transparente, que reveste toda a caixa de cigarros;
- Caixa de papelão, compreendendo toda a estrutura que compõe a caixa em si e eventuais aglutinantes presentes;
- Cigarros, compostos do filtro, papel e tabaco, totalizando 20 unidades por caixa;
- Papel metálico, localizado no interior da caixa, que funciona como uma barreira entre os cigarros e a caixa.

A Figura 5 mostra os componentes descritos nos parágrafos anteriores.

Figura 5 – Componentes da caixa de cigarros

(A) Caixa inteira, fechada;



(B) Revestimento de filme plástico transparente;



(C) Estrutura de papelão que configura a caixa;



(D) Cigarros, 20 unidades;



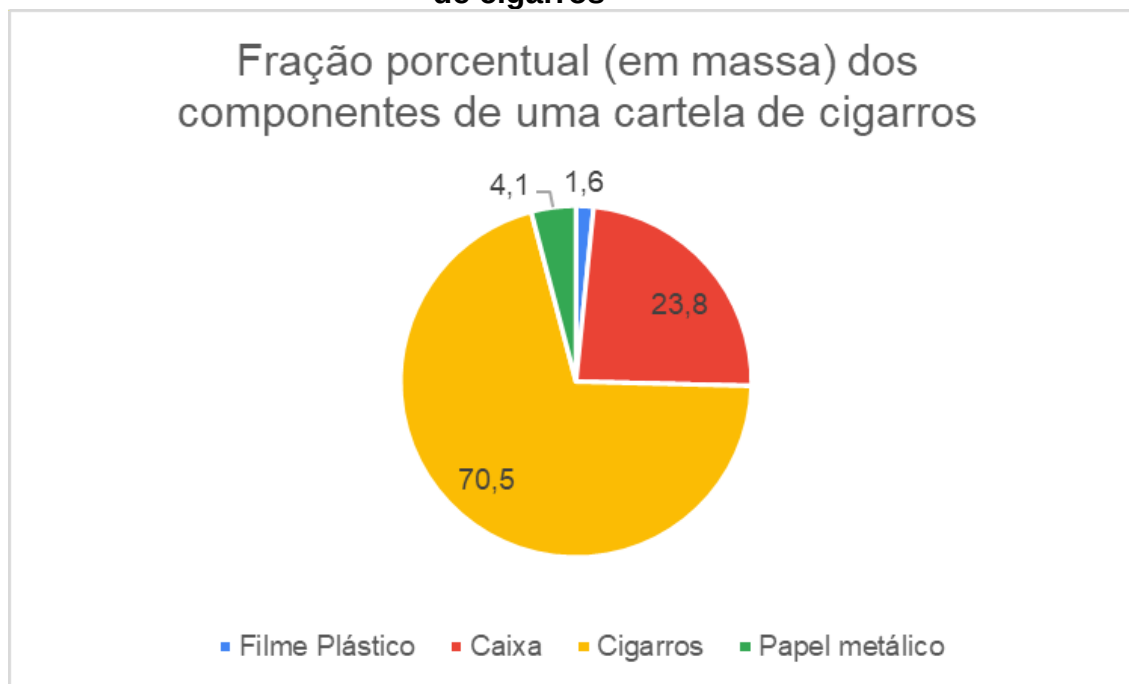
(E) Papel metálico que separa os cigarros da caixa.

A análise compreendeu um total de 20 embalagens de cigarro, as quais tiveram os componentes separados cuidadosamente e pesados em balança analítica. Os resultados obtidos, assim como valores médios e de desvio padrão, são mostrados na Tabela 6, e representados na Figura 6.

Tabela 6 – Resultados de massa dos componentes presentes na caixa de cigarros

Amostra	Filme (g)	Caixa (g)	Cigarros (g)	Papel Metálico (g)
Caixa 1	0,3978	5,8351	17,2102	0,9919
Caixa 2	0,397	5,7702	17,3133	1,0233
Caixa 3	0,3912	5,7919	17,0197	0,9999
Caixa 4	0,3904	5,8735	17,3906	1,007
Caixa 5	0,3957	5,8519	17,3364	0,9877
Caixa 6	0,3953	5,7958	17,1653	0,9699
Caixa 7	0,3946	5,7992	17,2916	0,9937
Caixa 8	0,3926	5,8275	17,0553	0,9988
Caixa 9	0,4001	5,8467	17,6013	0,9908
Caixa 10	0,3889	5,8306	17,0495	1,0044
Caixa 11	0,3964	5,8182	18,0188	0,9982
Caixa 12	0,3958	5,834	17,2291	1,014
Caixa 13	0,3859	5,8236	17,1325	1,0139
Caixa 14	0,3906	5,8493	17,0566	0,998
Caixa 15	0,3861	5,7752	17,0804	1,0392
Caixa 16	0,3869	5,8094	17,1473	1,0231
Caixa 17	0,3938	5,8388	17,2611	1,0186
Caixa 18	0,3913	5,7997	17,123	1,0344
Caixa 19	0,3923	5,7848	17,071	1,0215
Caixa 20	0,3887	5,7892	17,2744	1,0244
Média	0,3926	5,8172	17,2414	1,0076
Desvio Padrão	0,0040	0,0283	0,2323	0,0174
Massa em %	1,60	23,78	70,50	4,12

Figura 6 – Frações percentuais (em massa) dos componentes de uma cartela de cigarros



Nota-se que os componentes “caixa” e “cigarros” respondem por aproximadamente 95% da massa da amostra. Desta forma, espera-se que haja diferenças entre os resultados obtidos para os compósitos processados com “cigarro inteiro” e “caixa inteira”, pois haverá a contribuição significativa do material da caixa, o qual representa aproximadamente 24% da massa da caixa fechada.

4.2 Propriedades Mecânicas

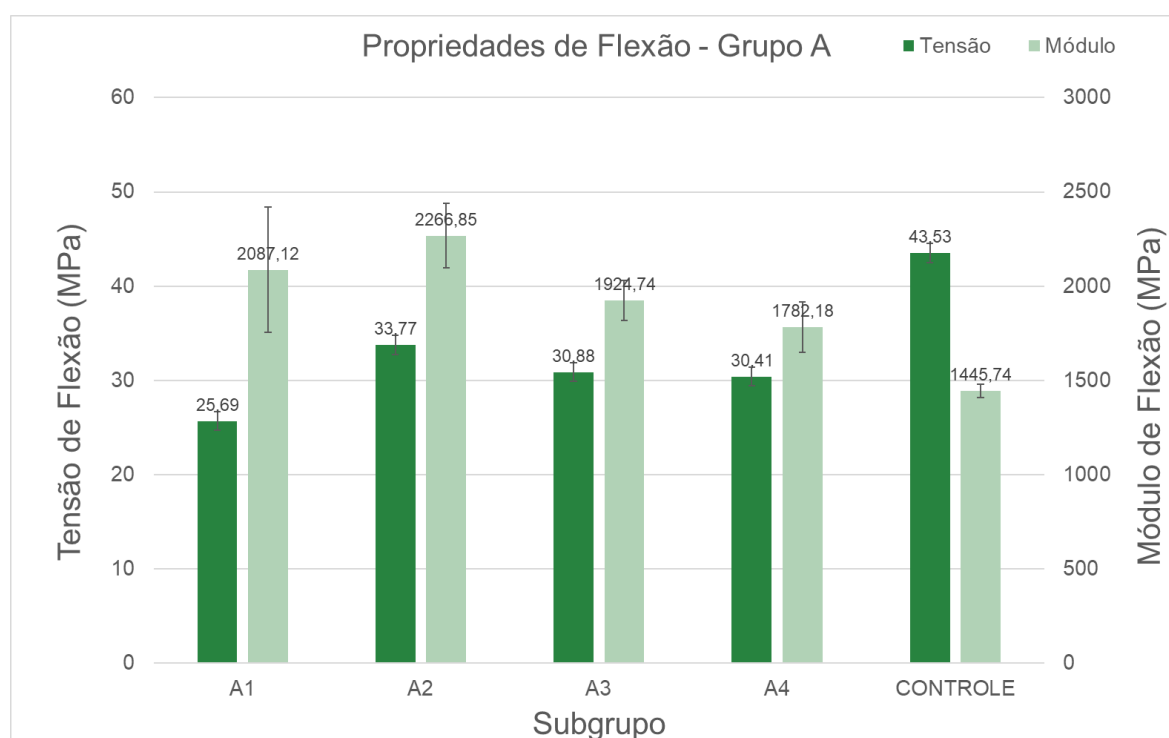
4.2.1 Flexão

Os resultados obtidos dos ensaios de flexão realizados nas amostras produzidas via moldagem por compressão a quente são mostrados na Tabela 7 e Figura 7; os valores reportados são a média de cinco medições. Para cada material, os cinco CPs testados foram obtidos de cinco chapas distintas, de forma a aumentar a representatividade dos dados refletindo a variação entre chapas de cada material.

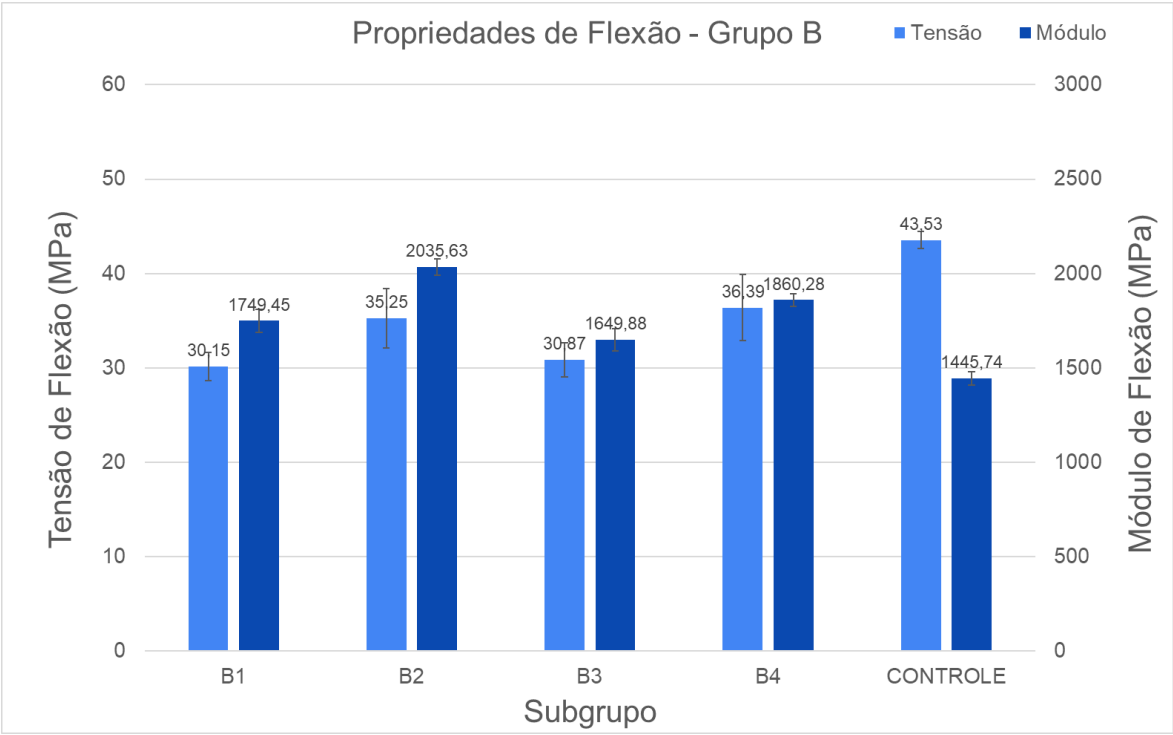
Tabela 7 – Propriedades de flexão obtidas dos ensaios

Subgrupo	Tensão de Flexão (MPa) Média ± desvio padrão	Módulo de Flexão (MPa) Média ± desvio padrão
A1	25,69 ± 3,08	2087,12 ± 330,58
A2	33,77 ± 1,09	2266,85 ± 170,73
A3	30,88 ± 0,94	1924,74 ± 105,10
A4	30,41 ± 3,77	1782,18 ± 133,14
B1	30,15 ± 1,52	1749,45 ± 60,85
B2	35,25 ± 3,15	2035,63 ± 43,65
B3	30,87 ± 1,81	1649,88 ± 58,81
B4	36,39 ± 3,52	1860,28 ± 33,40
C1	28,06 ± 1,65	2139,01 ± 155,69
C2	35,39 ± 0,86	2243,79 ± 79,08
C3	27,13 ± 2,90	1571,79 ± 201,86
C4	37,47 ± 2,38	1981,63 ± 52,22
D1	32,66 ± 1,91	2146,53 ± 75,44
D2	44,03 ± 4,60	2529,07 ± 194,20
D3	33,95 ± 1,43	2080,52 ± 68,18
D4	40,45 ± 2,21	2151,85 ± 104,70
CONTROLE	43,53 ± 0,52	1445,74 ± 35,50

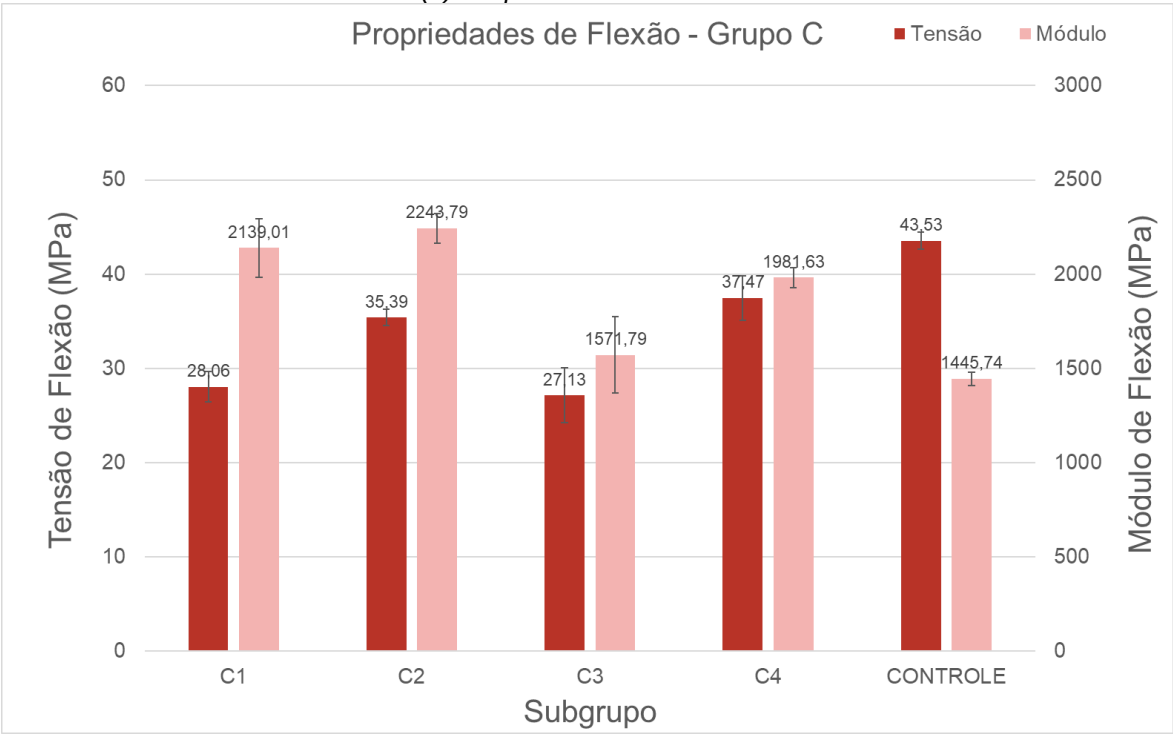
Figura 7 – Propriedades de flexão obtidas dos ensaios



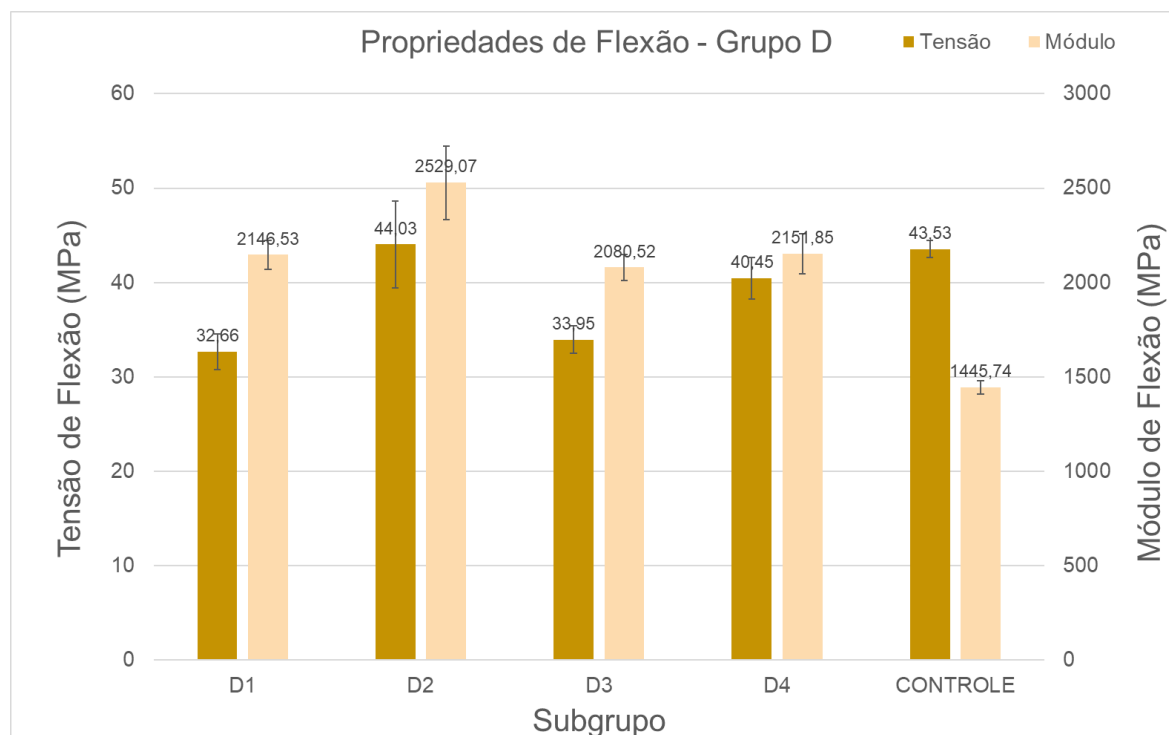
(a) Grupo A versus Controle



(b) Grupo B versus Controle



(c) Grupo C versus Controle



(d) Grupo D versus Controle

Há diversas análises estatísticas que podem ser realizadas para observação dos resultados de flexão obtidos. Inicialmente, verificar-se-á a influência da adição de agente compatibilizante em todos os subgrupos do trabalho, com exceção do grupo controle.

4.2.1.1 Teste T - Influência do Agente Compatibilizante

O planejamento estatístico do estudo previu a fabricação de compósitos com duas frações em massa da matriz de PP: 50% e 60%, para todos os tipos de reforços utilizados (indicados pelas letras na nomenclatura das amostras). Esta configuração totalizou 8 subgrupos. Para todos estes, adicionou-se 2% em massa de agente compatibilizante (MAPP), gerando os dezesseis subgrupos do estudo.

Assim, pode-se verificar a influência do agente compatibilizante sobre as propriedades mecânicas, para cada composição, através de um teste estatístico denominado Teste T de Student, o qual compara dois conjuntos de dados e verifica se há diferença estatística significativa entre estes. Vale notar que, neste momento, não se procura verificar interação entre diferentes fatores, mas apenas verificar a influência de um fator (adição do MAPP) isoladamente em cada um dos 16 subgrupos.

O teste T se apresenta em duas variações: teste para variâncias dos conjuntos presumidas como equivalentes, e o teste para variâncias presumidas diferentes. Portanto, o primeiro passo é verificar se as variâncias destes conjuntos de dados são equivalentes ou diferentes, através do teste F de variâncias.

Assim, para cada par de subgrupos contendo a fração mássica original, e o outro subgrupo correspondendo à mesma configuração, mas com 2% de MAPP na composição, foi realizado o teste F de variâncias; a partir destes resultados, aplicou-se o teste T de Student apropriado. Naturalmente, os cálculos foram realizados tanto para os valores de tensão de flexão quanto para os resultados de módulo de flexão.

A Figura 8 mostra um exemplo dos cálculos realizados utilizando-se o *software* Excel; as funções utilizadas para tal estão presentes no suplemento denominado Análise de Dados, com todos os cálculos realizados de forma automática. O nível de confiabilidade considerado foi de 95%, com $\alpha = 5\%$.

Figura 8 – Exemplos de cálculos realizados utilizando o suplemento “Análise de Dados”, do software Excel

Teste-F: duas amostras para variâncias						
Tensão	FCOMP50		X1	X2	50	48
		Variáveis (Fração em massa PP)			25,6895812	33,76682
	Réplica	Tratamento	50	48	9,48998934	1,185553
A	1	TABACO	22,69	34,41	Observações	5
	2	TABACO	29,65	34,47	gl	4
	3	TABACO	22,77	32,47	F	8,00469289
	4	TABACO	25,49	32,71	P(F<=f) uni-caudal	0,03425925
	5	TABACO	27,85	34,78	F crítico uni-caudal	6,38823291

F > FCRIT, ENTÃO REJEITA A HIPÓTESE DE VARIÂNCIAS IGUAIS.

P < 0,05, ENTÃO REJEITA A HIPÓTESE NULA.

(a) Teste F para variâncias de duas amostras;

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes			
	48	50	
Média	33,7668	25,6896	HIPÓTESE NULA: MÉDIAS SÃO IGUAIS. T > TCRIT, ENTÃO REJEITA HIPÓTESE NULA. VALORES DE P < 0,05 INDICAM REJEIÇÃO.
Variância	1,18555	9,48999	
Observações	5	5	
Hipótese da diferença de média	0		
gl	5		
Stat t	5,52781		MÉDIAS SÃO DIFERENTES
P(T<=t) uni-caudal	0,00133		
t crítico uni-caudal	2,01505		
P(T<=t) bi-caudal	0,00266		
t crítico bi-caudal	2,57058		

(b) Teste T de Student para duas amostras.

O resumo das informações estatísticas obtidas nos testes executados, no que concerne à tensão de flexão, é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre a tensão de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% MAPP	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A) 50% em massa	A1	50	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00266	SIM
	A2	48	2				
Tabaco (A) 40% em massa	A3	60	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,797	NÃO
	A4	58	2				
Bituca (B) 50% em massa	B1	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,01154	SIM
	B2	58	2				
Bituca (B) 40% em massa	B3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,01428	SIM
	B4	58	2				
Cigarro (C) 50% em massa	C1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	$2,2 \times 10^{-5}$	SIM
	C2	48	2				
Cigarro (C) 40% em massa	C3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00027	SIM
	C4	58	2				
Caixa (D) 50% em massa	D1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00092	SIM
	D2	48	2				
Caixa (D) 40% em massa	D3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00056	SIM
	D4	58	2				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

A influência da adição do agente compatibilizante é clara sobre a tensão de flexão do material. Com exceção dos subgrupos A3 e A4, em que não houve diferença significativa para a propriedade, todas as outras configurações de fração mássica utilizadas apresentaram tensões de flexão significativamente maiores quando houve a adição de 2% em massa do compatibilizante. Os subgrupos A3 e A4 têm como reforço o tabaco, uma folha vegetal com maior tendência a ter hidrofília em relação aos outros materiais presentes na caixa de cigarro, o que dificulta o estabelecimento de uma boa ancoragem mecânica entre o tabaco e o PP, que é hidrofóbico (CALLISTER JR., 2018).

A Tabela 9 mostra a mesma análise, mas considerando a propriedade do módulo de flexão.

Tabela 9 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre o módulo de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% MAPP	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A) 50% em massa	A1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,3116	NÃO
	A2	48	2				
Tabaco (A) 40% em massa	A3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,097	NÃO
	A4	58	2				
Bituca (B) 50% em massa	B1	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	3×10^{-5}	SIM
	B2	58	2				
Bituca (B) 40% em massa	B3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0001	SIM
	B4	58	2				
Cigarro (C) 50% em massa	C1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,2165	NÃO
	C2	48	2				
Cigarro (C) 40% em massa	C3	60	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0071	SIM
	C4	58	2				
Caixa (D) 50% em massa	D1	50	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0093	SIM
	D2	48	2				
Caixa (D) 40% em massa	D3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,2376	NÃO
	D4	58	2				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

No que tange ao módulo de flexão, a influência do agente compatibilizante ocorreu em menos subgrupos do que para a tensão de flexão. Notadamente, o módulo de flexão, intimamente ligado à rigidez do compósito, não mostrou diferença significativa nos subgrupos fabricados com tabaco, em qualquer das composições. Esta relação provavelmente tem ligação com a composição do tabaco, cujas folhas podem ter uma característica hidrofílica maior que as fibras presentes em outros componentes utilizados. Neste sentido, os subgrupos fabricados com o cigarro inteiro deveriam exibir um comportamento semelhante, uma vez que o cigarro é composto em sua maioria pelo tabaco. De fato, o comportamento ocorreu para a composição com 50% de cigarro, mas na outra composição, com 40% apenas de cigarro em massa, houve diferença significativa nos módulos, indicando que a presença de PP em maior porcentagem potencializou o efeito do agente compatibilizante, contrabalanceando a baixa integração do tabaco com o agente e a matriz. A mesma lógica de raciocínio pode ser aplicada aos subgrupos fabricados com a caixa inteira de cigarros, nas quais os cigarros inteiros correspondem a 70% da massa da caixa; de fato, é observada a mesma tendência.

4.2.1.2 Teste T - Influência da Fração em Massa

Um dos fatores estudados é a fração mássica da matriz polimérica, cujo delineamento foi composto de dois níveis: 50% e 60%. Tomando-se este fator isoladamente, pode-se avaliar a influência deste sobre as propriedades de flexão, utilizando raciocínio análogo àquele considerado para verificação da influência do agente compatibilizante. Neste caso, os testes realizados foram os mesmos do item anterior (teste F para variâncias, e teste T de médias, de acordo com o resultado obtido das variâncias). Os resultados são mostrados nas Tabelas 10 e 11, para tensão de flexão e módulo de flexão, respectivamente.

Tabela 10 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração mássica de reforço sobre a tensão de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% Reforço	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A)	A1	50	50	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0154	SIM
	A3	60	40				
Bituca (B)	B1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,5151	NÃO
	B3	60	40				
Cigarro (C)	C1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,5529	NÃO
	C3	60	40				
Caixa (D)	D1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,2587	NÃO
	D3	60	40				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

Tabela 11 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração mássica de reforço sobre o módulo de flexão. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% Reforço	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A)	A1	50	50	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,34317	NÃO
	A3	60	40				
Bituca (B)	B1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,03014	SIM
	B3	60	40				
Cigarro (C)	C1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00109	SIM
	C3	60	40				
Caixa (D)	D1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,18463	NÃO
	D3	60	40				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

A variação de fração em massa do reforço mostrou-se menos influente sobre a tensão de flexão dos compósitos se comparada à influência da adição do agente compatibilizante. De fato, apenas os materiais fabricados com o componente tabaco apresentaram diferença significativa na tensão de flexão, com o subgrupo de 60% de PP apresentando uma resistência maior à flexão. Todos os outros subgrupos não diferiram significativamente quanto a esta propriedade.

Por outro lado, quando se analisa o módulo de flexão dos compósitos, a fração em massa não teve influência significativa para os subgrupos fabricados com tabaco; a significância ocorreu apenas para aqueles utilizando bitucas e cigarros, com maior módulo e rigidez nos subgrupos com mais reforço (50% em massa). Este comportamento faz sentido, uma vez que, em compósitos, os reforços de fibras naturais têm maior módulo de elasticidade que a matriz polimérica utilizada. Assim, se presentes em maior quantidade, sua influência será maior, e definida pelo conceito denominado regra da mistura (CALLISTER JR., 2018).

4.2.1.3 Análise de Variância (ANOVA)

Com o objetivo de verificar quais as possíveis interações entre os fatores estatísticos definidos neste trabalho, realizaram-se análises de variância (ANOVA) dos resultados de flexão considerando fator duplo com repetição usando a função relacionada a esta análise no *software* Excel. Os fatores considerados neste caso foram quantidade de material e tipo de material, já que a influência do uso do agente compatibilizante é mais adequadamente analisada utilizando o teste T já citado.

A Figura 9 mostra um exemplo dos cálculos realizados utilizando-se o *software* Excel; as funções utilizadas para tal estão presentes no suplemento denominado Análise de Dados, com todos os cálculos realizados de forma automática. O nível de confiabilidade considerado foi de 95%, com $\alpha = 5\%$.

Figura 9 – Exemplos de cálculos realizados utilizando o suplemento “Análise de Dados”, do software Excel, para ANOVA e Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade), relacionados ao teste de flexão

Anova: fator duplo com repetição						
RESUMO		50	60	Total		
<i>TABACO</i>						
Contagem		5	5	10		
Soma		128,45	154,42	282,87		
Média		25,69	30,885	28,287		
Variância		9,49	0,8812	12,107		
<i>BITUCA</i>						
Contagem		5	5	10		
Soma		150,77	154,36	305,12		
Média		30,153	30,871	30,512		
Variância		2,3008	3,2607	2,6151		
<i>CIGARRO</i>						
Contagem		5	5	10		
Soma		140,28	135,66	275,94		
Média		28,056	27,131	27,594		
Variância		2,7261	8,4206	5,1917		
<i>CAIXA</i>						
Contagem		5	5	10		
Soma		163,29	169,76	333,04		
Média		32,657	33,951	33,304		
Variância		3,6297	2,0326	2,9817		
<i>Total</i>						
Contagem		20	20			
Soma		582,78	614,19			
Média		29,139	30,71			
Variância		10,788	9,2223			
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	198,81	3	66,27	16,132	1E-06	2,9011
Colunas	24,67	1	24,67	6,0277	0,0197	4,1491
Interações	50,422	3	16,807	4,1067	0,0142	2,9011
Dentro	130,97	32	4,0927			
Total	404,87	39				

(a) Resultados de Análise de Variância obtidos no Excel;

$dms = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{n \text{ repeticoes}}}$							
QMR	4,092712	DMS =	3,465129				
N TRATAMENTOS	4						
GL	32	Fração 50	Média 1	Média 2	Módulo da diferença	SIG?	
N REPETICOES	5	TABACO - BITUCA	25,69	30,15	4,46	SIM	
Q	3,83	TABACO - CIGARRO	25,69	28,06	2,37	NÃO	
		TABACO - CAIXA	25,69	32,66	6,97	SIM	
		BITUCA - CIGARRO	30,15	28,06	2,10	NÃO	
		BITUCA - CAIXA	30,15	32,66	2,50	NÃO	
		CIGARRO - CAIXA	28,06	32,66	4,60	SIM	
		Fração 60	Média 1	Média 2	Módulo da diferença		
		TABACO - BITUCA	30,88	30,87	0,01	NÃO	
		TABACO - CIGARRO	30,88	27,13	3,75	SIM	
		TABACO - CAIXA	30,88	33,95	3,07	NÃO	
		BITUCA - CIGARRO	30,87	27,13	3,74	SIM	
		BITUCA - CAIXA	30,87	33,95	3,08	NÃO	
		CIGARRO - CAIXA	27,13	33,95	6,82	SIM	

(b) Teste de Tukey para verificação da possível significância dos resultados obtidos.

Portanto, as considerações acerca dos resultados de ANOVA permitirão verificar para quais pares de materiais houve diferença significativa entre as propriedades em função das interações entre tipo de material e quantidade de material. Os resultados referentes à Tensão de Flexão e Módulo de Flexão são mostrados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente, e nas Figuras 10 e 11.

Tabela 12 – Resultados do Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade) para interação entre fatores “MATERIAL” e “QUANTIDADE”, com relação à Tensão de Flexão

FRAÇÃO 50% - Tensão de Flexão			
Materiais	Média 1 (MPa)	Média 2 (MPa)	Significativo?
TABACO – BITUCA	25,69	30,15	SIM
TABACO – CIGARRO	25,69	28,06	NÃO
TABACO – CAIXA	25,69	32,66	SIM
BITUCA – CIGARRO	30,15	28,06	NÃO
BITUCA – CAIXA	30,15	32,66	NÃO
CIGARRO – CAIXA	28,06	32,66	SIM

FRAÇÃO 60% - Tensão de Flexão			
Materiais	Média 1 (MPa)	Média 2 (MPa)	Significativo?
TABACO – BITUCA	30,88	30,87	NÃO
TABACO – CIGARRO	30,88	27,13	SIM
TABACO – CAIXA	30,88	33,95	NÃO
BITUCA – CIGARRO	30,87	27,13	SIM
BITUCA – CAIXA	30,87	33,95	NÃO
CIGARRO – CAIXA	27,13	33,95	SIM

Tabela 13 – Resultados do Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade) para interação entre fatores “MATERIAL” e “QUANTIDADE”, com relação ao Módulo de Flexão

FRAÇÃO 50% - Módulo de Flexão			
Materiais	Média 1 (MPa)	Média 2 (MPa)	Significativo?
TABACO – BITUCA	2087,12	1749,45	SIM
TABACO – CIGARRO	2087,12	2139,01	NÃO
TABACO – CAIXA	2087,12	2146,53	NÃO
BITUCA – CIGARRO	1749,45	2139,01	SIM
BITUCA – CAIXA	1749,45	2146,53	SIM
CIGARRO – CAIXA	2139,01	2146,53	NÃO
FRAÇÃO 60% - Módulo de Flexão			
Materiais	Média 1 (MPa)	Média 2 (MPa)	Significativo?
TABACO – BITUCA	1924,74	1649,88	SIM
TABACO – CIGARRO	1924,74	1571,79	SIM
TABACO – CAIXA	1924,74	2080,52	NÃO
BITUCA – CIGARRO	1649,88	1571,79	NÃO
BITUCA – CAIXA	1649,88	2080,52	SIM
CIGARRO – CAIXA	1571,79	2080,52	SIM

Figura 10 - Resultados obtidos do ensaio de flexão para subgrupos de fração 50%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%

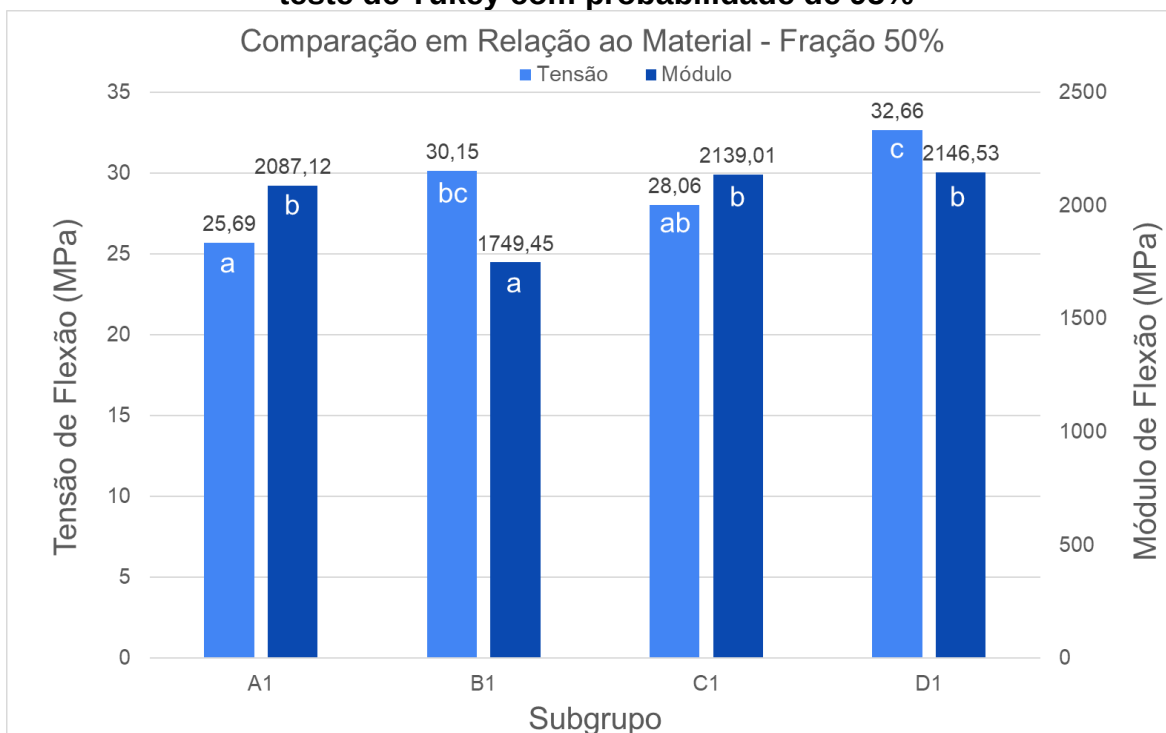
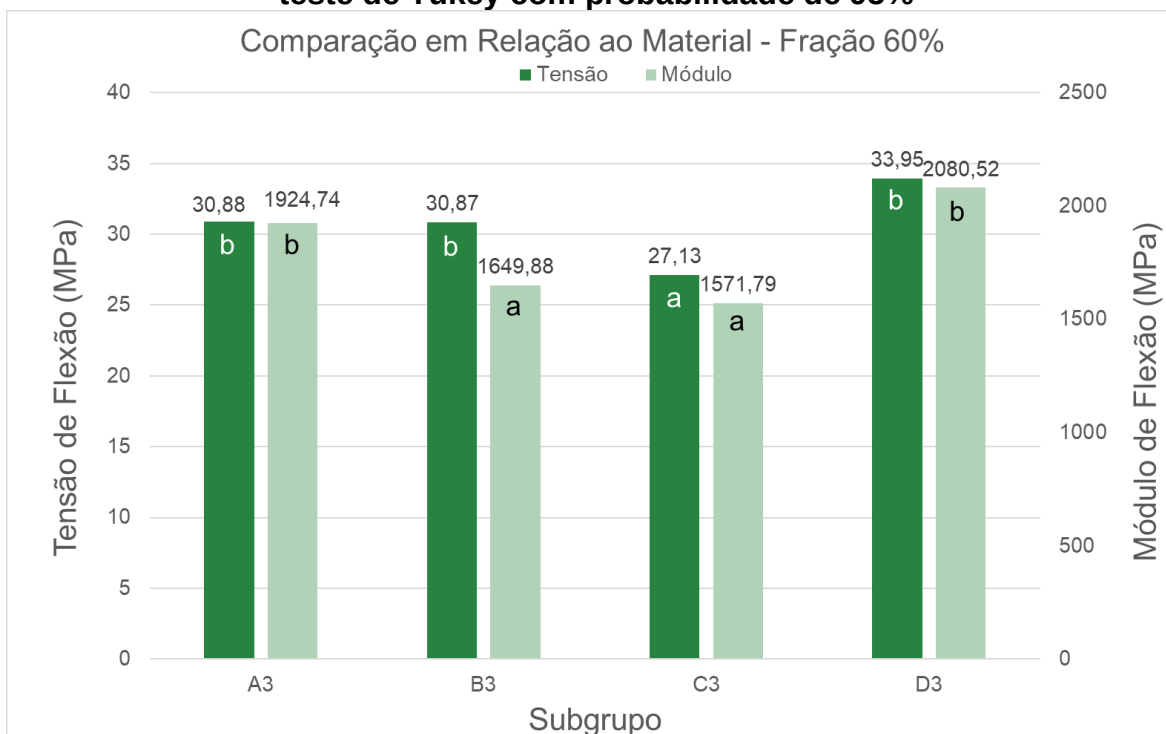


Figura 11 - Resultados obtidos do ensaio de flexão para subgrupos de fração 60%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%



Para a fração de material de 50%, as diferenças significativas na tensão de flexão foram observadas para os pares de materiais **tabaco e bituca**, **tabaco e caixa**, e **cigarro e caixa**. A falta de significância das diferenças nos materiais **bituca e cigarro**, e **tabaco e cigarro** são intuitivamente compreensíveis, pois o cigarro é composto de bituca e tabaco e, portanto, neste nível de adição porcentual de 50% os efeitos interativos entre os fatores existem, mas não chegam a ser significativamente importantes. Vale ressaltar a variação significativa entre cigarro e caixa, demonstrando que mesmo que os cigarros representem a maior parte da fração mássica da caixa, os outros componentes (papelão, plástico externo, papel metalizado) interagem com a matriz e são determinantes na dinâmica de ancoragem das fibras nesta, com destaque para os materiais **bituca e caixa**, que originaram os melhores resultados de tensão de flexão em relação ao **tabaco e cigarro**.

Ao considerar a fração de adição de 40% de fibras, verifica-se um padrão diferente: os pares de materiais com diferença significativa em tensão de flexão são **tabaco e cigarro**, **bituca e cigarro**, e **cigarro e caixa**. É interessante observar que quando adicionados em menor quantidade, os componentes individuais do cigarro (quais sejam, **bituca e tabaco**) não resultaram em diferenças significativas na tensão de flexão, mas ambos resultaram em propriedades significativamente maiores que as obtidas para o material **cigarro**.

Em resumo, os resultados de tensão de flexão mostram que a adição de **bitucas** de cigarro seria interessante em ambas as frações mássicas consideradas, e que na eventualidade de possíveis apreensões de lotes de cigarro, não haveria sentido em fracionar as caixas nos componentes antes da utilização, pois as propriedades obtidas para adição das caixas inteiras são interessantes e tal adição demandaria menor esforço e custo do que a possível separação dos componentes.

Em relação ao módulo de elasticidade, a fração de 50% revelou diferenças significativas entre o grupo **bituca** e todos os outros materiais; não houve diferença significativa entre os outros materiais. De fato, o módulo de elasticidade obtido para o compósito fabricado com 50% de bitucas foi menor que para os outros subgrupos, mas ainda assim superior ao módulo de elasticidade do grupo **controle**. A análise dos subgrupos com 60% de fração mássica de polipropileno e 40% de reforço mostrou que os melhores grupos neste quesito (módulo de elasticidade) foram **tabaco e caixa**, que não tiveram diferença significativa entre si, mas tiveram variação significativa isoladamente em relação a todos os outros grupos. Novamente, a conclusão prática

é que a utilização de reforços oriundos de apreensões faz mais sentido quando utilizando as caixas inteiras de cigarro, que resultam em resultados superiores aos componentes isolados (bituca, tabaco e cigarros). Além disso, a possibilidade de utilizar bitucas oriundas do descarte incorreto por parte dos fumantes novamente se apresenta como promissora, já que embora a tensão de flexão tenha reduzido em comparação ao grupo controle, o módulo de elasticidade em flexão apresentou um aumento de 21% (50% em massa de reforço) e 14% (40% em massa de reforço).

4.2.1.4 Influência do pré-tratamento em bitucas

A alta carga tóxica das BCs fumadas pode representar uma barreira para a comercialização de produtos que os utilizam em sua composição. Assim, um tratamento prévio pode ser necessário dependendo do uso proposto, mas tais tratamentos também podem alterar as propriedades mecânicas da CB.

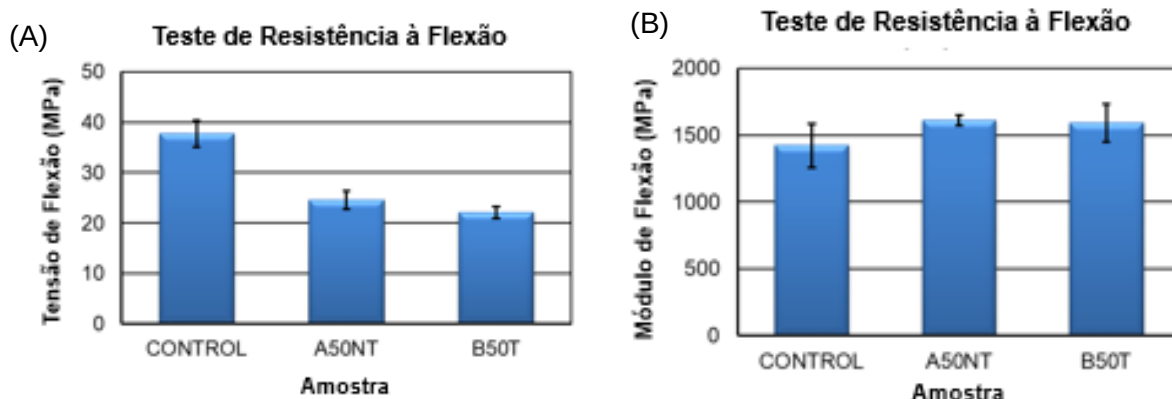
Portanto, investigou-se o efeito do tratamento de explosão a vapor de peróxido de hidrogênio de BCs não fumadas nas propriedades de flexão dos materiais compósitos à base de polipropileno, em um dos subgrupos produzidos. Nesse sentido, uma vez que este trabalho envolve BCs íntegras apreendidas, o ideal é determinar as propriedades de flexão ótimas atingíveis com BCs ideais e tratamento de explosão a vapor de peróxido de hidrogênio.

A comparação das propriedades de flexão obtidas revela a influência da adição de bituca de cigarro, conforme mostrado na Tabela 14 e Figura 12.

Tabela 14 – Resultados obtidos dos testes de flexão para verificar influência do pré-tratamento de bitucas. Os valores representam média e desvio-padrão

Grupo	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)
CONTROLE	37,72 ± 2,70	1421,0 ± 166,59
A50NT (BCs não tratadas)	24,56 ± 1,75	1611,51 ± 37,53
B50T (BCs tratadas)	22,10 ± 1,17	1592,44 ± 143,19

Figura 12 – Propriedades de flexão determinadas em grupos com e sem pré-tratamento das bitucas. (A): Resistência à flexão; (B): Módulo de Flexão



Uma clara redução da resistência à flexão é observada em ambos os grupos em relação ao grupo controle, chegando a 34,9% para o grupo com BCs não tratadas e 41,4% para BCs tratadas; uma diferença aproximada de 10% foi observada entre os dois compósitos, com os CBs não tratados apresentando propriedades mais altas.

Uma vez que as fibras celulósicas apresentam uma natureza hidrofílica (ESPERT, VILAPLANA, *et al.*, 2004), as regiões interfaciais entre elas e a matriz polimérica hidrofóbica apresentam baixa adesão levando à redução da resistência mecânica; isso ocorre porque a transferência de tensão e carga é ineficiente com baixa adesão interfacial (SHUBHRA, ALAM, *et al.*, 2013). Esta adesão interfacial pode ser melhorada com uso de aditivos ou técnicas, tais como tratamentos de silano ou agentes de acoplamento maleados (FRANCO-MARQUÈS, MÉNDEZ, *et al.*, 2011, PICKERING, EFENDY, *et al.*, 2016). Com foco no polipropileno, há relatos na literatura indicando uma tendência de redução semelhante na resistência à flexão com o uso de outros reforços como pó de madeira (NUÑEZ, STURM, *et al.*, 2002). No entanto, outras fibras naturais levam à melhora da resistência à flexão, como o curauá (BISPO, FREIRE JÚNIOR, *et al.*, 2015) e o bambu (CHATTOPADHYAY, KHANDAL, *et al.*, 2011), indicando uma adesão mais forte para essas fibras.

Em relação ao módulo de flexão, as fibras naturais em geral possuem propriedades maiores que os polímeros. Hasan e colaboradores compilaram relatos da literatura, referentes a diferentes fibras, com módulos elásticos variando de 4 GPa a mais de 100 GPa (HASAN, HORVÁTH, *et al.*, 2021). No caso do acetato de celulose, (MOHANTY, WIBOWO, *et al.*, 2004) relataram valores de módulos de flexão abaixo de 2 GPa para diferentes métodos de processamento e utilizando 30% em massa de plastificante citrato. Em comparação, o polipropileno apresenta módulos de

elasticidade em torno de 1,1 GPa (BISPO, FREIRE JÚNIOR, *et al.*, 2015) até 1,55 GPa (CALLISTER JR., 2018). Essa diferença explica o aumento do módulo de flexão visto na Figura 12B para ambos os compósitos quando comparados à amostra controle: 13,4% (BCs sem tratamento) e 12,0% (BCs tratadas). A mesma tendência é observada para alguns compósitos de PP utilizando fibras diferentes (SHUBHRA, ALAM, *et al.*, 2013). No entanto, o tratamento utilizado neste trabalho não influenciou o módulo de flexão, pois ambos os compósitos apresentam uma variação percentual mínima (aproximadamente 1%) em relação a esta propriedade. Assim, nos casos em que o pré-tratamento puder ser suprimido, esta deve ser a ação a ser tomada uma vez que não provoca melhoria de propriedades, e tem um custo associado.

4.2.1.5 Influência de absorção de umidade

A umidade e a compatibilidade do reforço com a matriz podem afetar diretamente o desempenho mecânico dos compósitos (ASHORI, 2008). Portanto, uma das principais preocupações quando se trata de ao uso e desempenho mecânico dos compósitos é a capacidade de absorver umidade (PICKERING, EFENDY, *et al.*, 2016). De acordo com (DOBAH, ZAMPETAKIS, *et al.*, 2020), o compósito produzido no estudo, a partir de PP e fibras de linho com 8,5% de água apresentou reduções de 50% de resistência à flexão e 70% na rigidez à flexão, aproximadamente. No entanto, houve aumento da flexibilidade do compósito, o que refletiu em uma capacidade de deformação cerca de 70% maior quando comparado a grupos sob condições normais.

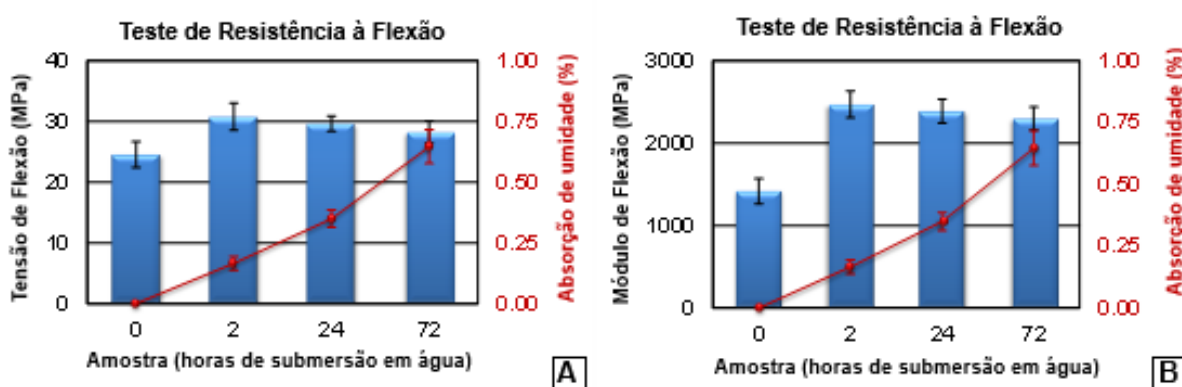
Identificou-se que o acetato de celulose tem um Módulo de Young de 2,13 GPa a 30°C, que diminui para 1,23 GPa com a adição de um plastificante, melhorando assim a flexibilidade do acetato de celulose (PANG, SHANKS, *et al.*, 2014). No entanto, a adição de fibra de kenaf aumenta esta propriedade para 2,76 GPa, refletindo um aumento na rigidez. Neste estudo também foi identificado que a umidade influencia negativamente na rigidez do compósito, diminuindo o módulo de Young.

Os resultados obtidos dos ensaios de flexão para verificar a influência da absorção de umidade são mostrados na Tabela 15 e Figura 13.

Tabela 15 - Resultados obtidos dos testes de flexão para verificar influência da umidade nos compósitos. Os valores representam média e desvio-padrão

Tempo de Imersão (horas)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)
0	24,54 ± 2,12	1416,49 ± 152,11
2	30,77 ± 2,26	2471,20 ± 162,34
24	29,65 ± 1,27	2388,11 ± 142,73
72	28,23 ± 1,84	2299,42 ± 137,94

Figura 13 - Propriedades de flexão determinadas em grupos para verificar a influência da umidade nos compósitos. (A): Resistência à Flexão; (B): Módulo de Flexão



Conforme mostrado na Figura 13A, a resistência à flexão aumentou 25% após duas horas de imersão em água, equivalente a uma variação de umidade de 0% para 0,17%. Esse ganho de resistência à flexão com a presença de 0,17% de umidade pode ser atribuído às ligações de hidrogênio que tornam o material muito mais resistente, fato também observado na literatura (DOBAH, ZAMPETAKIS, *et al.*, 2020). Após 24 horas (0,35% de umidade) e 72 horas (0,65% umidade) de imersão, a resistência à flexão diminuiu em comparação com o grupo de 2 horas, mas ainda é superior ao material sem umidade. Esta tendência sugere que o excesso de umidade também pode influenciar negativamente as propriedades de flexão, fato também observado na literatura (ASHORI, 2008, PICKERING, EFENDY, *et al.*, 2016). Na Figura 13B é possível notar que 0,17% de umidade levou a um ganho representativo de 74,5% no módulo de flexão quando comparado ao material seco, demonstrando que a umidade também pode tornar o material mais rígido. No entanto, nota-se a mesma tendência de perda de propriedades de flexão com o aumento prolongado das umidades (0,35% e 0,65%).

Estes resultados são muito interessantes considerando aplicações práticas dos compósitos, uma vez que sua utilização em locais abertos não teria influência negativa de eventual efeito de intempéries, como chuvas e umidade alta. De fato, o material responde com maior resistência à flexão se absorver umidade, tornando-o uma opção promissora segundo este prisma de utilização em áreas abertas.

4.2.2 Resistência ao Impacto

Os ensaios de impacto das amostras obtidas foram realizados e a unidade utilizada para expressar os resultados foi definida como quilojoules por metro quadrado (kJ/m^2). Estes são mostrados na Tabela 16 e Figuras 14 a 17; os valores reportados são a média de dez medições. Vale ressaltar que o conjunto de dez CPs testados, em todos os casos, era composto de pares de CPs obtidos de cinco chapas distintas, de forma a aumentar a representatividade dos dados refletindo a variação entre chapas de cada material.

Tabela 16 – Resultados de energia de impacto obtidos dos ensaios. Os valores representam média e desvio-padrão

Subgrupo	Energia de impacto (kJ/m^2) Média $\pm$ desvio padrão
A1	2,28 $\pm$ 0,16
A2	2,57 $\pm$ 0,21
A3	2,69 $\pm$ 0,14
A4	2,41 $\pm$ 0,33
B1	3,66 $\pm$ 0,24
B2	3,02 $\pm$ 0,18
B3	2,88 $\pm$ 0,20
B4	3,19 $\pm$ 0,39
C1	2,61 $\pm$ 0,26
C2	2,61 $\pm$ 0,25
C3	2,49 $\pm$ 0,25
C4	2,42 $\pm$ 0,19
D1	2,80 $\pm$ 0,16
D2	2,59 $\pm$ 0,14
D3	2,71 $\pm$ 0,16
D4	2,71 $\pm$ 0,20
CONTROLE	2,77 $\pm$ 0,35

Figura 14 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo A versus Grupo Controle

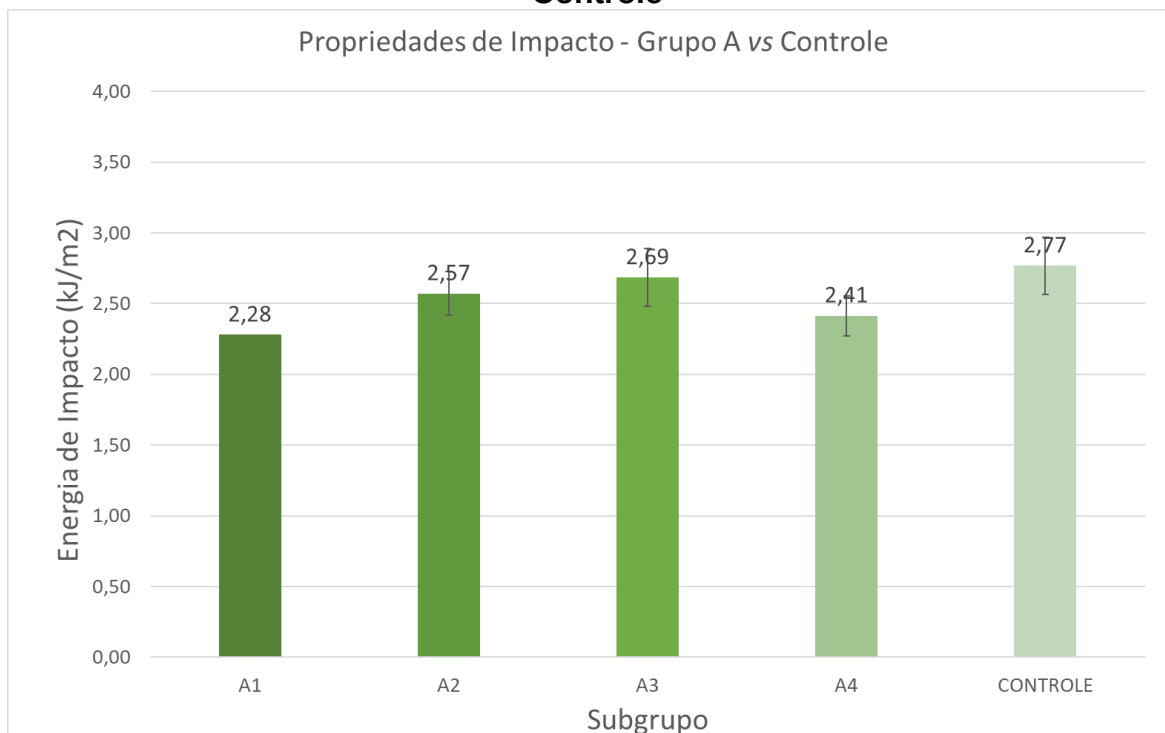


Figura 15 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo B versus Grupo Controle

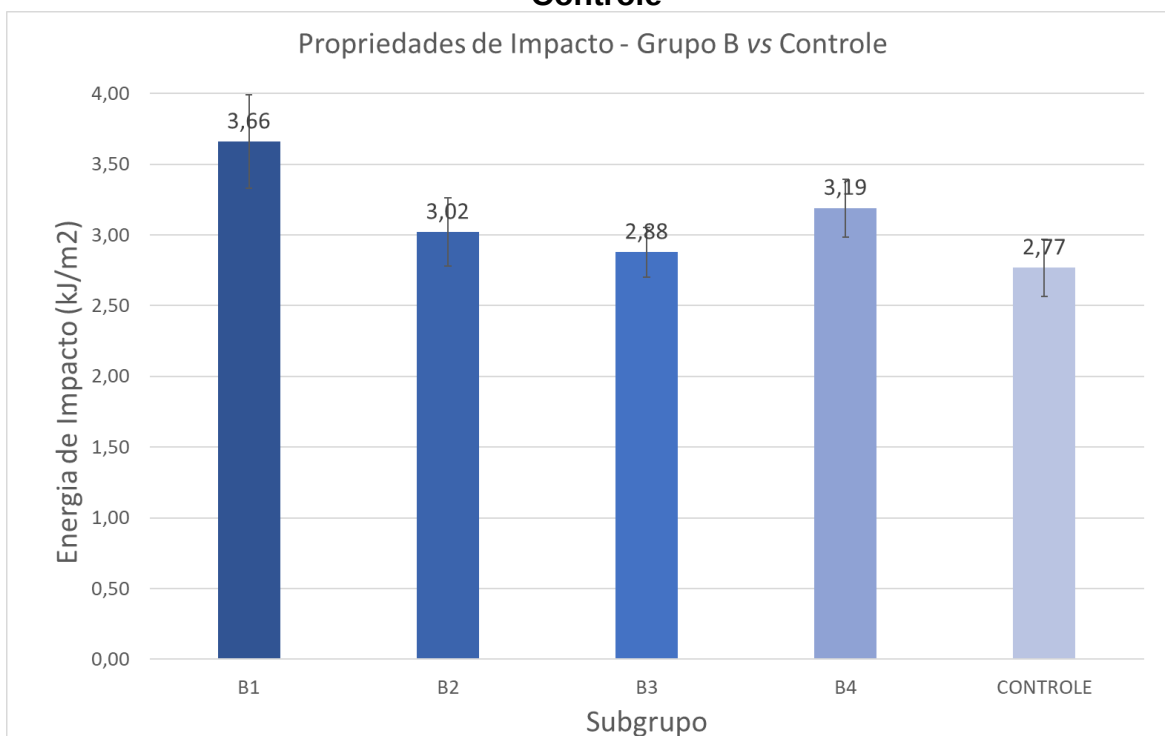


Figura 16 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo C versus Grupo Controle

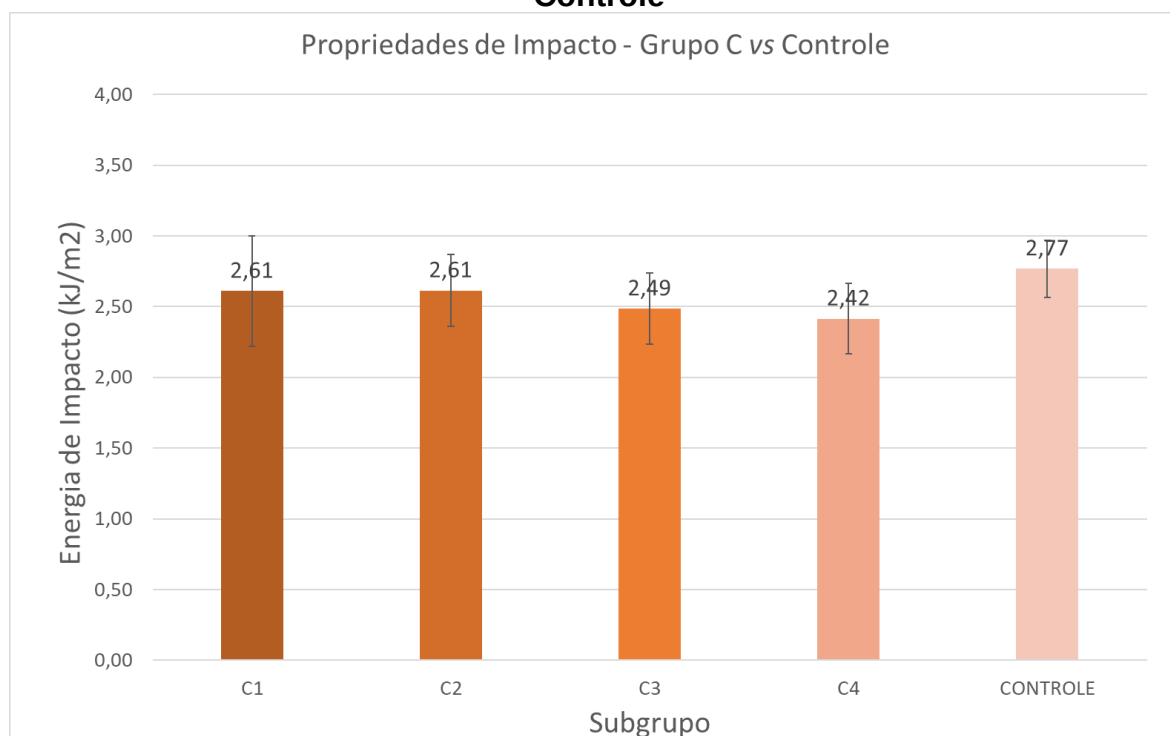
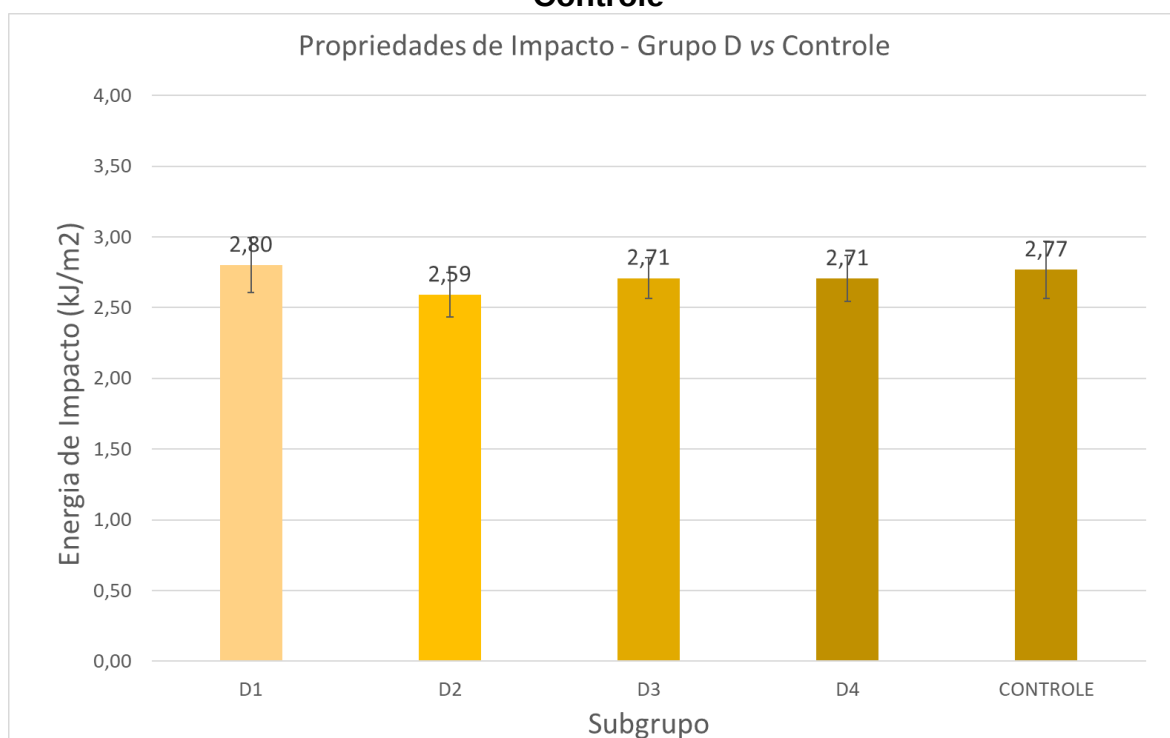


Figura 17 – Energia absorvida no ensaio de impacto, Grupo D versus Grupo Controle



Os resultados obtidos de absorção de energia no impacto revelam que todos os subgrupos apresentaram resultados semelhantes ou inferiores àqueles do grupo

controle, com exceção dos subgrupos do grupo B (com reforço composto apenas de bitucas de cigarro). Mesmo que existam fibras que aumentem a energia absorvida em impacto, como fibras da flor do coco (PALANI KUMAR, KESHAVAN, *et al.*, 2021), esta tendência de redução de propriedades é observada na literatura para diversos tipos de fibras, como por exemplo casca de eucalipto (SCAPOLIO, MOROZ, *et al.*, 2022).

Considerando os aspectos técnico e ambiental, este resultado é excelente demonstrando o desempenho superior da fibra com maior interesse de utilização, em se tratando de um resíduo presente em quantidades massivas no meio ambiente. Adicionalmente, os resultados obtidos em flexão para o Grupo B também foram satisfatórios em comparação com os outros, levando a um aumento do módulo de flexão e uma redução menor em tensão máxima de flexão quando comparados aos resultados obtidos para os outros grupos. Naturalmente, a utilização de tabaco (Grupo A), cigarros inteiros (Grupo C) e caixas de cigarro (Grupo D) é possível, mas ocorreria mediante apreensão de materiais contrabandeados; em outras palavras, do ponto de vista financeiro e técnico, a produção destes componentes com o propósito de fabricação de compósitos não teria o mesmo apelo que a produção para comercialização direta, que é a sua principal finalidade.

A análise estatística dos resultados seguirá a lógica descrita no item referente aos resultados de flexão já abordados.

4.2.2.1 Teste T - Influência do Agente Compatibilizante

O resumo das informações estatísticas obtidas nos testes executados, no que concerne à energia absorvida no impacto, é mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre a energia absorvida no impacto. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% MAPP	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A) 50% em massa	A1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0021	SIM
	A2	48	2				
Tabaco (A) 40% em massa	A3	60	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,035	SIM
	A4	58	2				
Bituca (B) 50% em massa	B1	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	2 x 10⁻⁶	SIM
	B2	58	2				
Bituca (B) 40% em massa	B3	60	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0419	SIM
	B4	58	2				
Cigarro (C) 50% em massa	C1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,9726	NÃO
	C2	48	2				
Cigarro (C) 40% em massa	C3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,488	NÃO
	C4	58	2				
Caixa (D) 50% em massa	D1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0055	SIM
	D2	48	2				
Caixa (D) 40% em massa	D3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,9675	NÃO
	D4	58	2				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

A análise dos resultados dos ensaios de impacto indica a clara influência do agente compatibilizante sobre a maioria dos subgrupos, com exceção daqueles fabricados usando cigarros inteiros e aqueles contendo 40% em massa de caixas de cigarros. Trata-se de um resultado interessante, de certa forma antagônico àquele obtido para a tensão de flexão, onde apenas o subgrupo com 40% em massa de tabaco não apresentou diferença significativa. Uma vez que as características de cada tipo de solicitação mecânica são distintas (ou seja, em flexão ocorre uma solicitação crescente gradualmente, em um intervalo de tempo maior, enquanto no ensaio de impacto a solicitação ocorre praticamente de maneira instantânea), as fibras do grupo **cigarro** (Grupo C - uma combinação das fibras presentes no **tabaco** e na **bituca**) resultou na não-significância da influência do agente compatibilizante, mesmo que as influências isoladas de cada uma das fibras (Grupos A e B) tenham se mostrado significativas. No caso dos subgrupos com reforço de **caixa** (Grupo D), novamente verificou-se atuação mais importante do agente compatibilizante no material com maior quantidade de PP na formulação, ratificando a tendência observada no módulo de flexão dos subgrupos do Grupo D, composto majoritariamente (em massa) pelos cigarros.

4.2.2.2 Teste T - Influência da Fração em Massa

As análises estatísticas referentes à influência da fração em massa sobre as propriedades de absorção de energia em impacto são mostradas na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração em massa sobre a energia absorvida no impacto. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% Reforço	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A)	A1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	9×10^{-6}	SIM
	A3	60	40				
Bituca (B)	B1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	3×10^{-7}	SIM
	B3	60	40				
Cigarro (C)	C1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,2853	NÃO
	C3	60	40				
Caixa (D)	D1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,2107	NÃO
	D3	60	40				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

Os resultados mostrados na Tabela 18 revelam que a fração mássica utilizada trouxe diferença significativa nas médias de energia absorvida no impacto para os materiais **tabaco** e **bituca**, enquanto para os materiais **cigarro** e **caixa** a diferença não foi significativa. Desta forma, pensando em materiais derivados de apreensões fiscais e/ou policiais, considerando a resistência ao impacto compensaria utilizar as caixas inteiras na maior porcentagem testada (50%) pois haveria consumo maior dos materiais sem detrimento à resistência ao impacto.

Por outro lado, pensando na possível utilização futura de bitucas retiradas do meio ambiente, poder-se-ia utilizar a porcentagem de 40% objetivando as melhores propriedades possíveis relativas à resistência ao impacto; entretanto, mesmo utilizando 50% de bitucas o valor de resistência ao impacto determinado é superior ao da amostra controle, viabilizando também esta configuração se a ideia for utilizar o máximo possível de resíduos.

4.2.2.3 Análise de Variância (ANOVA)

Para os resultados de impacto, foram também realizadas as análises de variância (ANOVA) considerando fator duplo com repetição usando a função relacionada a esta análise no *software* Excel. De forma análoga ao descrito anteriormente, os fatores considerados neste caso foram quantidade de material e tipo de material.

A Figura 18 mostra um exemplo dos cálculos realizados utilizando-se o *software* Excel; as funções utilizadas para tal estão presentes no suplemento denominado Análise de Dados, com todos os cálculos realizados de forma automática. O nível de confiabilidade considerado foi de 95%, com $\alpha = 5\%$.

Figura 18 – Exemplos de cálculos realizados utilizando o suplemento “Análise de Dados”, do software Excel, para ANOVA e Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade), referentes ao teste de impacto

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	975490,3	3	325163,4	12,8258	1,14E-05	2,90112
Colunas	500846	1	500846	19,75546	9,9E-05	4,149097
Interações	405089,7	3	135029,9	5,326143	0,004316	2,90112
Dentro	811273,2	32	25352,29			
Total	2692699	39				

(a) Resultados de Análise de Variância obtidos no Excel;

$dms = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{n \text{ repeticoes}}}$						
QMR	0,040248	DMS =	0,236637			
N TRATAMENTOS	4					
GL	72	Fração 50	Média 1	Média 2	Módulo da diferença	SIG?
N REPETICOES	10	TABACO - BITUCA	2,28	3,66	1,38	SIM
Q	3,73	TABACO - CIGARRO	2,28	2,61	0,33	SIM
		TABACO - CAIXA	2,28	2,80	0,52	SIM
		BITUCA - CIGARRO	3,66	2,61	1,05	SIM
		BITUCA - CAIXA	3,66	2,80	0,86	SIM
		CIGARRO - CAIXA	2,61	2,80	0,19	NÃO
		Fração 60	Média 1	Média 2	Módulo da diferença	
		TABACO - BITUCA	2,69	2,88	0,19	NÃO
		TABACO - CIGARRO	2,69	2,49	0,20	NÃO
		TABACO - CAIXA	2,69	2,71	0,02	NÃO
		BITUCA - CIGARRO	2,88	2,49	0,39	SIM
		BITUCA - CAIXA	2,88	2,71	0,17	NÃO
		CIGARRO - CAIXA	2,49	2,71	0,22	NÃO

(b) Teste de Tukey para verificação da possível significância dos resultados obtidos.

Os resultados referentes à energia absorvida no impacto são mostrados na Tabela 19 e nas Figuras 19 e 20.

Tabela 19 – Resultados do Teste de Tukey (nível de 95% de confiabilidade) para interação entre fatores “MATERIAL” e “QUANTIDADE”, com relação à Energia Absorvida no Impacto

FRAÇÃO 50% - Energia Absorvida no Impacto			
Materiais	Média 1 (kJ/m²)	Média 2 (kJ/m²)	Significativo?
TABACO – BITUCA	2,28	3,66	SIM
TABACO – CIGARRO	2,28	2,61	SIM
TABACO – CAIXA	2,28	2,80	SIM
BITUCA – CIGARRO	3,66	2,61	SIM
BITUCA – CAIXA	3,66	2,80	SIM
CIGARRO – CAIXA	2,61	2,80	NÃO
FRAÇÃO 60%			
Materiais	Média 1 (kJ/m²)	Média 2 (kJ/m²)	Significativo?
TABACO – BITUCA	2,69	2,88	NÃO
TABACO – CIGARRO	2,69	2,49	NÃO
TABACO – CAIXA	2,69	2,71	NÃO
BITUCA – CIGARRO	2,88	2,49	SIM
BITUCA – CAIXA	2,88	2,71	NÃO
CIGARRO – CAIXA	2,49	2,71	NÃO

Figura 19 - Resultados obtidos do ensaio de impacto para subgrupos de fração 50%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%

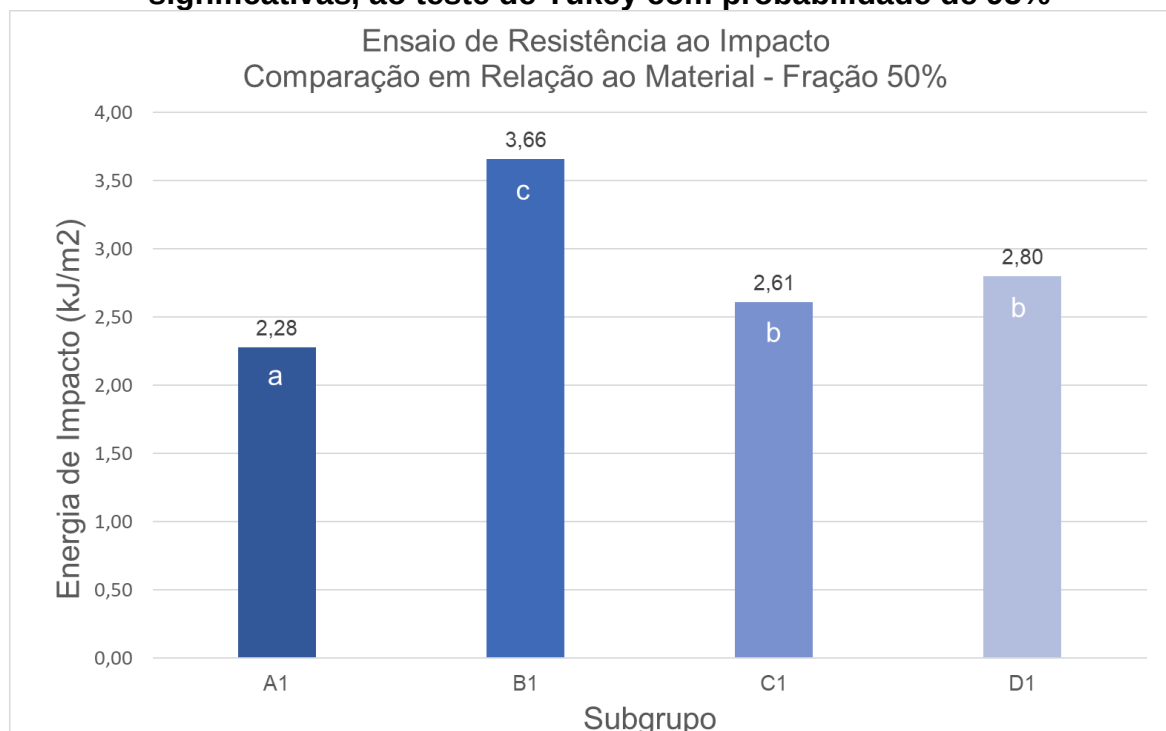
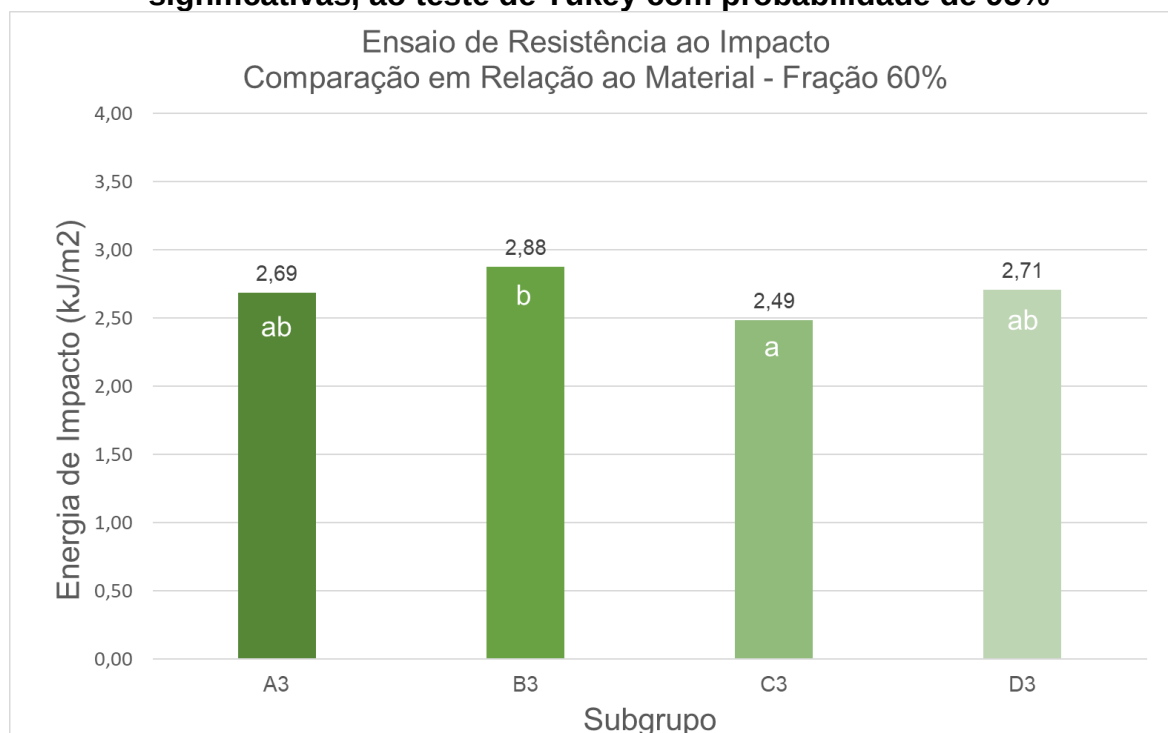


Figura 20 - Resultados obtidos do ensaio de impacto para subgrupos de fração 60%. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas, ao teste de Tukey com probabilidade de 95%



A análise de variância para a fração mássica de 50% revelou haver diferenças significativas para todos os materiais em relação à energia de impacto, exceto a comparação entre **cigarro** e **caixa**. Este resultado faz sentido porque a caixa de cigarro é composta em aproximadamente 70% em massa por cigarros, de forma que os efeitos da adição de cigarros ou da caixa inteira acabam sendo semelhantes. Já nas amostras com 60% em massa de matriz polimérica, a menor quantidade de reforços adicionados resultou em diferença significativa de energia absorvida no impacto apenas para a comparação de **bituca** e **cigarro**, enquanto as outras comparações mostraram não haver variação significativa desta propriedade.

O destaque principal é o desempenho dos compósitos fabricados com bitucas, que atingiram energias absorvidas 32% (50% em massa de bitucas) e 4% (40% em massa de bitucas) maiores que o observado para a amostra controle. Tal resultado é extremamente promissor, trazendo à tona a viabilidade técnica de utilização destes materiais em aplicações que envolvam possíveis impactos. Considerando materiais advindos de apreensões, também faz sentido utilizar as caixas inteiras na intenção de redução de custos e trabalho e aumento de propriedades em relação ao PP puro.

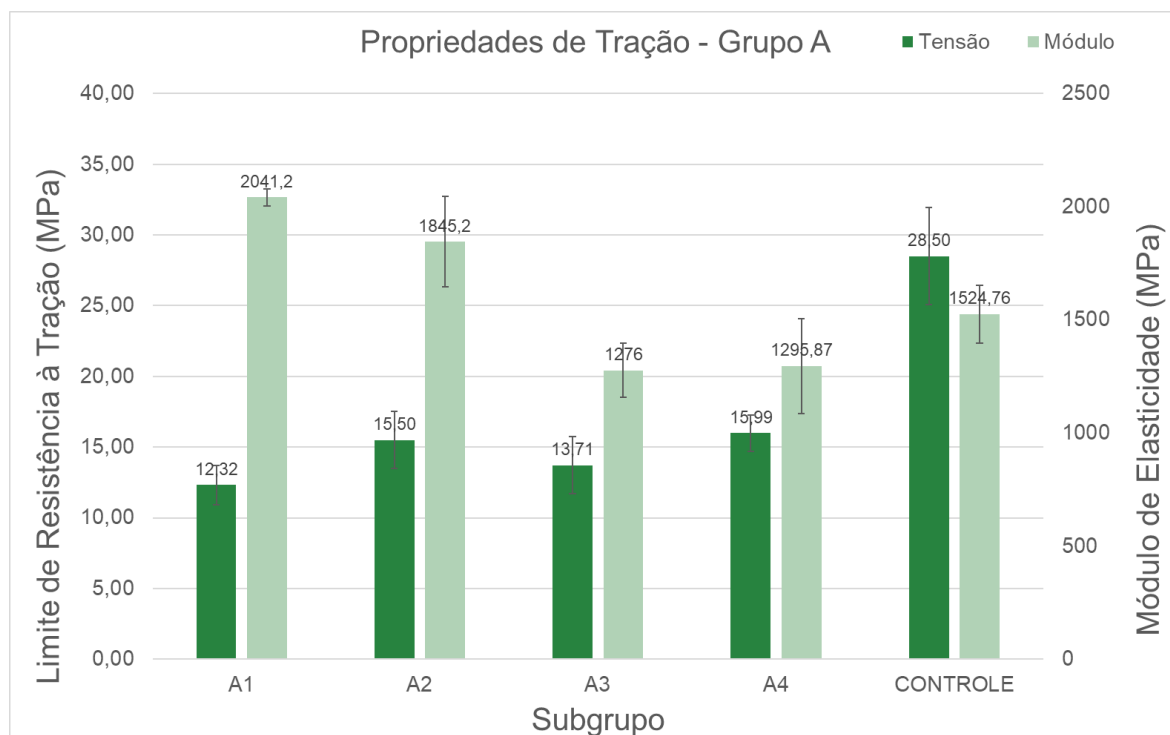
4.2.3 Tração

Os resultados obtidos dos ensaios de tração são disponibilizados na Tabela 20 e na Figura 21. Vale notar que, no caso do módulo de elasticidade, houve casos em que não foi possível determinar o valor com precisão, devido a fatores inerentes ao ensaio (como fixação do extensômetro, fixação das amostras na máquina de ensaios com algum escorregamento). Assim, as análises serão feitas com base no limite de resistência à tração.

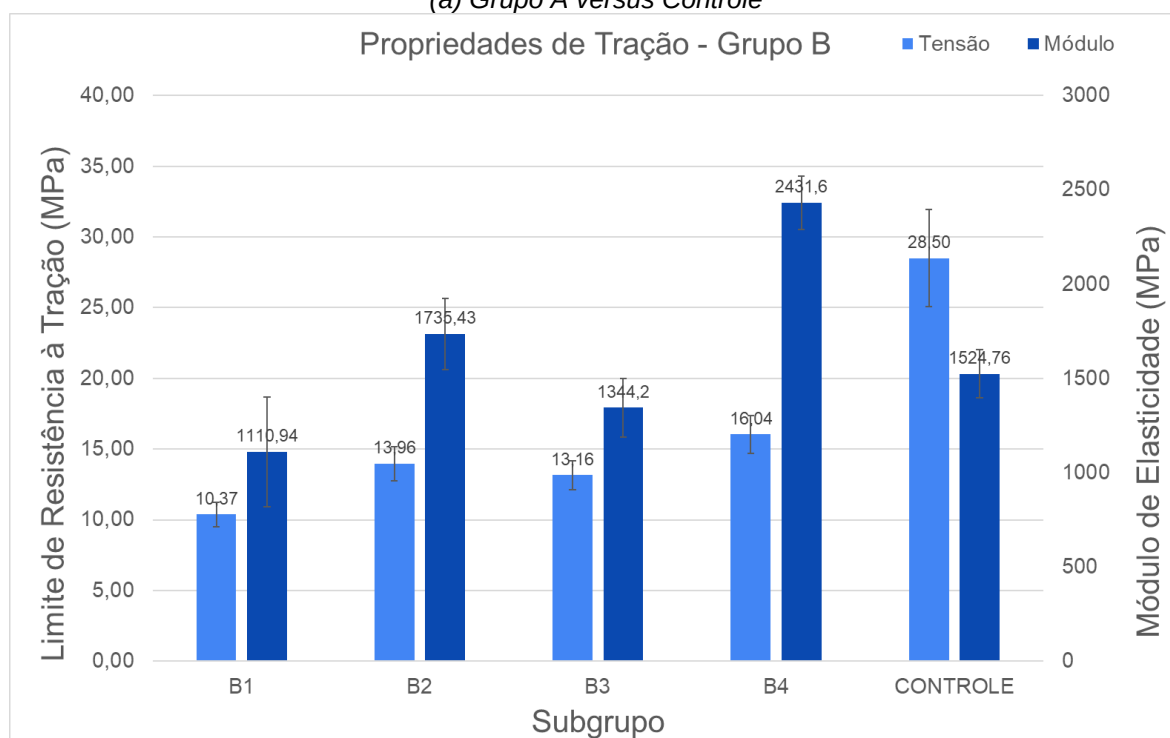
Tabela 20 – Propriedades de tração obtidas dos ensaios. Os valores de Limite de Resistência à Tração representam média e desvio padrão de 5 corpos de prova; para o módulo de elasticidade, o número de corpos de prova é indicado em cada caso

Subgrupo	Limite de Resistência à Tração (MPa) Média ± desvio padrão	Módulo de Elasticidade (MPa) Média ± desvio padrão	Alongamento porcentual na fratura (%) Média ± desvio padrão
A1	12,32 ± 1,39	2041,20 ± 36,62 (2 cps)	2,38 ± 0,71
A2	15,50 ± 2,02	1845,20 ± 200,7 (3 cps)	1,41 ± 0,89
A3	13,71 ± 2,02	1276,02 ± 119,55 (4 cps)	3,14 ± 0,86
A4	15,99 ± 1,28	1295,87 ± 208,82 (4 cps)	1,94 ± 0,30
B1	10,37 ± 0,87	1110,94 ± 291,69 (3 cps)	1,26 ± 0,38
B2	13,96 ± 1,22	1735,43 ± 188,2 (3 cps)	0,87 ± 0,38
B3	13,16 ± 1,03	1344,20 ± 154,86 (4 cps)	2,23 ± 1,16
B4	16,04 ± 1,33	2431,60 ± 142,11 (3 cps)	1,25 ± 0,43
C1	12,49 ± 0,74	1059,40 ± 377,25 (3 cps)	3,23 ± 0,84
C2	18,11 ± 0,83	1544,50 ± 131,26 (4 cps)	1,17 ± 0,24
C3	12,94 ± 0,65	1101,67 ± 69,28 (4 cps)	3,66 ± 1,36
C4	16,76 ± 2,70	1498,40 ± 218,53 (4 cps)	2,34 ± 0,50
D1	15,16 ± 1,13	1662,77 ± 196,56 (4 cps)	2,14 ± 1,16
D2	21,77 ± 2,32	2170,27 ± 276,73 (4 cps)	1,15 ± 0,29
D3	18,78 ± 1,97	1715,63 ± 250,85 (3 cps)	3,99 ± 0,82
D4	22,70 ± 1,84	2285,50 ± 209,45 (3 cps)	1,92 ± 0,46
CONTROLE	28,50 ± 3,45	1524,76 ± 127,99 (5 cps)	4,69 ± 3,30

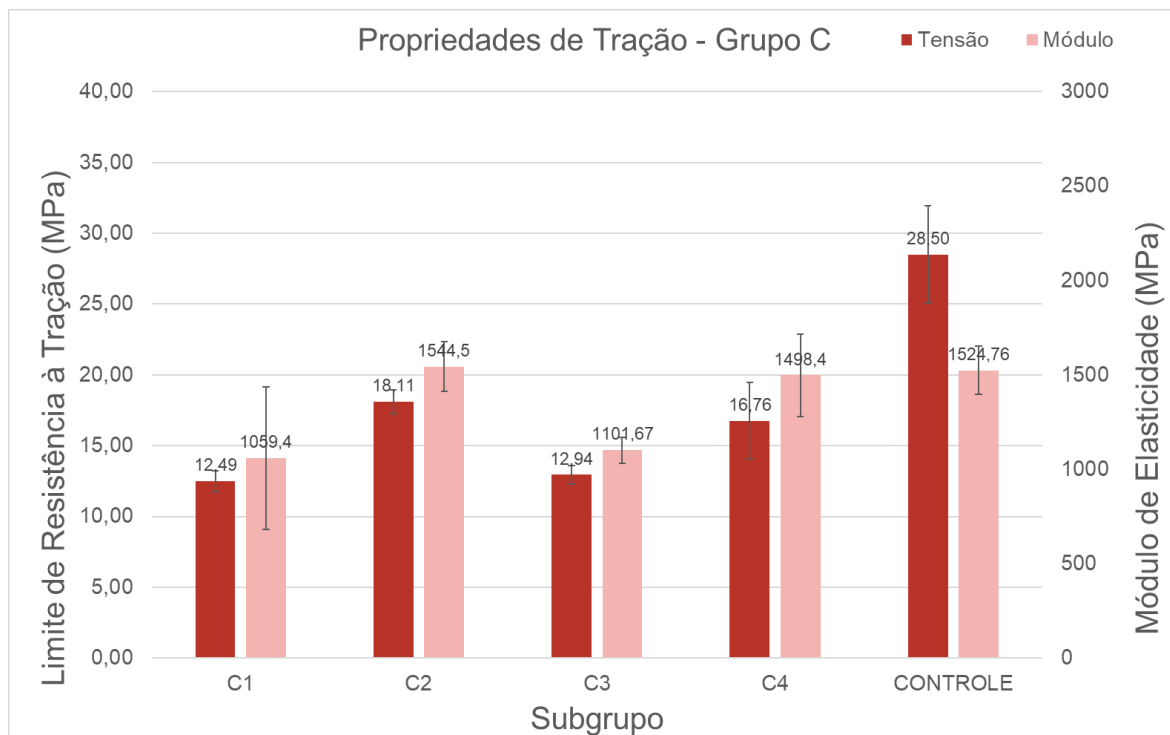
Figura 21 – Propriedades de Tração obtidas dos ensaios



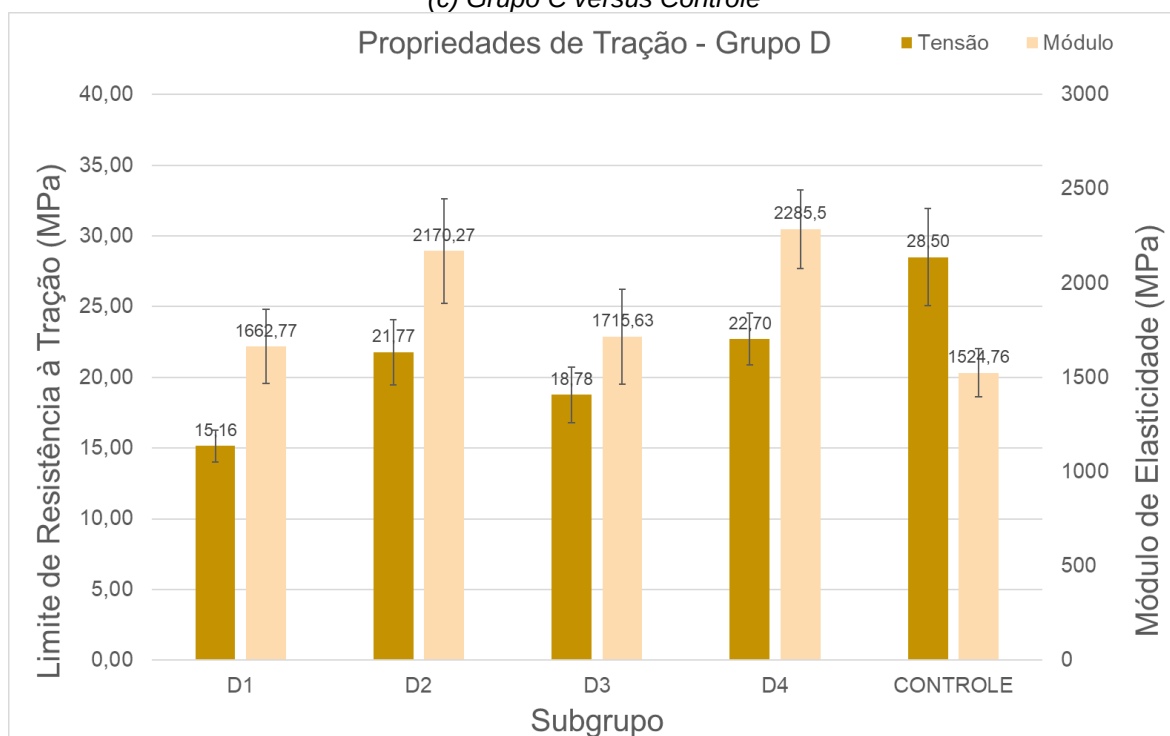
(a) Grupo A versus Controle



(b) Grupo B versus Controle



(c) Grupo C versus Controle



(d) Grupo D versus Controle

Os materiais dos Grupos A (tabaco), B (bitucas) e C (cigarro) apresentaram uma tendência similar no que tange à resistência à tração, com redução significativa desta propriedade em todos os subgrupos quando comparados ao grupo Controle; a menor redução observada nesta propriedade foi de aproximadamente 36%.

Considerando esta redução e o fato de que o módulo de elasticidade medido nos subgrupos sugere aumento desta propriedade, mesmo sendo inviável uma análise estatística mais robusta, destaca-se o subgrupo B4 como o mais promissor por ter indicado aumento expressivo do módulo e redução de 44% do limite de resistência à tração.

Os subgrupos do grupo D (caixa inteira) se destacaram nos resultados de tração, atingindo limites de resistência da ordem de 79% do valor do grupo Controle enquanto aumentando o módulo de elasticidade.

Em suma, a análise conjunta das propriedades de tração e as outras propriedades mecânicas (flexão e impacto) deverá ser considerada na prospecção de possíveis aplicações para os compósitos desenvolvidos. Naturalmente, a aplicação de caixas inteiras de cigarro (amostras do grupo D) parece ser viável apenas com material apreendido, enquanto a aplicação de bitucas de cigarro pode ter maior abrangência no futuro com bitucas usadas.

Vale citar também que os resultados de alongamento porcentual na fratura são interessantes do ponto de vista de análise teórica, já que decorrem das mesmas razões principais de redução de desempenho mecânico: i) a baixa efetividade de ancoragem das fibras na matriz polimérica; ii) processo de produção simples e objetivando menores custos de fabricação para alavancar o aproveitamento dos materiais. De tal forma, deve-se considerar em aplicação que os materiais fabricados por compressão a quente sejam utilizados com margem de segurança em relação às propriedades mecânicas, de forma a evitar possíveis deformações plásticas e ruptura dos compósitos.

4.2.3.1 Teste T - Influência do Agente Compatibilizante

O resumo das informações estatísticas sobre a influência do agente compatibilizante, no que concerne o limite de resistência à tração, é mostrado na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da adição de agente compatibilizante sobre o limite de resistência à tração. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% MAPP	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A) 50% em massa	A1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,02	SIM
	A2	48	2				
Tabaco (A) 40% em massa	A3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,0652	NÃO
	A4	58	2				
Bituca (B) 50% em massa	B1	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,02	SIM
	B2	58	2				
Bituca (B) 40% em massa	B3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,005	SIM
	B4	58	2				
Cigarro (C) 50% em massa	C1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	3×10^{-6}	SIM
	C2	48	2				
Cigarro (C) 40% em massa	C3	60	0	<i>Variâncias diferentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,0503	NÃO
	C4	58	2				
Caixa (D) 50% em massa	D1	50	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0004	SIM
	D2	48	2				
Caixa (D) 40% em massa	D3	60	0	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,0116	SIM
	D4	58	2				

* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

No desempenho em tração, mais especificamente com relação ao Limite de Resistência à Tração, nota-se que a adição do agente compatibilizante levou ao aumento desta propriedade em todos os subgrupos testados; a análise estatística revelou que dentre os oito pares de subgrupos comparados, apenas para o subgrupo **tabaco** com 40% em massa e o subgrupo **cigarro** com 40% em massa tal aumento não pôde ser considerado significativo, ainda que tenha ocorrido um aumento. Dado que, para um cigarro qualquer, a maioria de sua massa é composta pelo tabaco, é natural que a tendência observada na adição de 40% em massa de tabaco se repita para a adição de cigarro.

Portanto, tendo em vista aplicações onde sejam esperadas solicitações de tração, o uso do agente compatibilizante em 2% em massa é um procedimento interessante e recomendado.

4.2.3.2 Teste T - Influência da Fração Mássica

As análises estatísticas referentes à influência da fração em massa sobre o limite de resistência à tração são mostradas na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados das análises estatísticas relativas à influência da fração em massa sobre o limite de resistência à tração. Teste T de médias para duas amostras, $\alpha = 5\%$

Componente	Subgrupo	% PP	% Reforço	Teste F	Teste T	P valor	Diferença significativa?
Tabaco (A)	A1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,24089	NÃO
	A3	60	40				
Bituca (B)	B1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00169	SIM
	B3	60	40				
Cigarro (C)	C1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias semelhantes</i>	0,33989	NÃO
	C3	60	40				
Caixa (D)	D1	50	50	<i>Variâncias equivalentes</i>	<i>Médias diferentes</i>	0,00728	SIM
	D3	60	40				

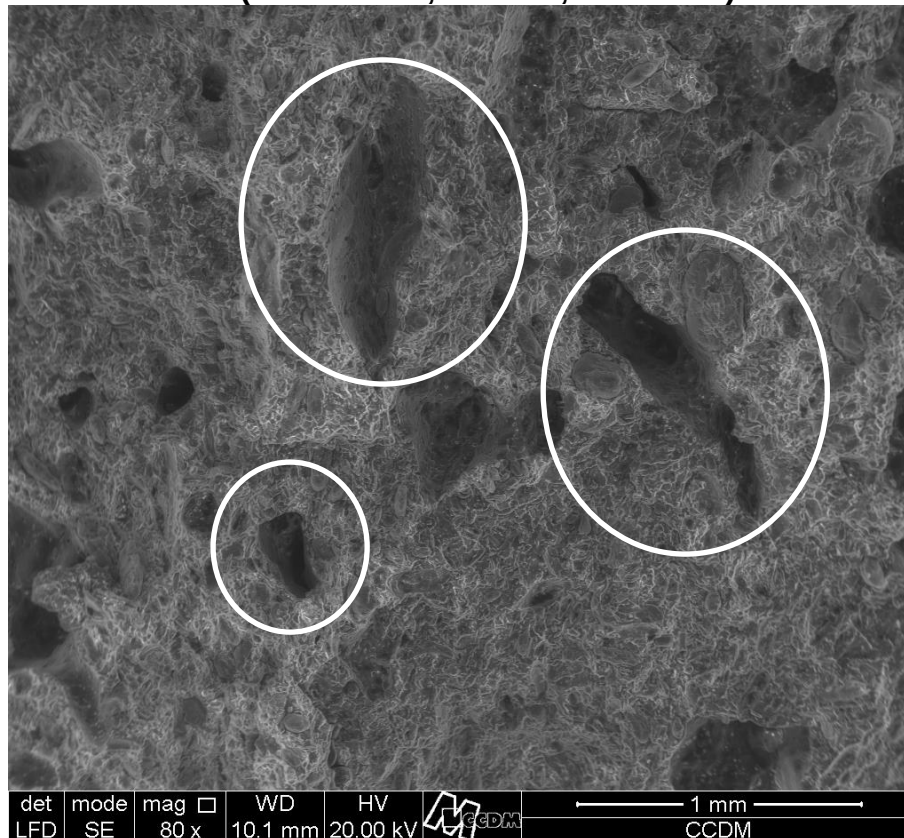
* Nível de confiabilidade de 95%; $\alpha = 5\%$.

Conforme visto na Tabela 22, a influência da fração mássica de reforço sobre o limite de resistência à tração foi significativa para os materiais **bituca** e **caixa**. Assim, em ambas as situações práticas vislumbradas de aproveitamento (tanto de bitucas retiradas das ruas quanto de lotes de cigarros apreendidos), a utilização de 50% de reforço (que é a maior porcentagem considerada neste estudo) é tão viável quanto a utilização de 40%, e faz sentido portanto produzir compósitos com maior fração mássica de reforço.

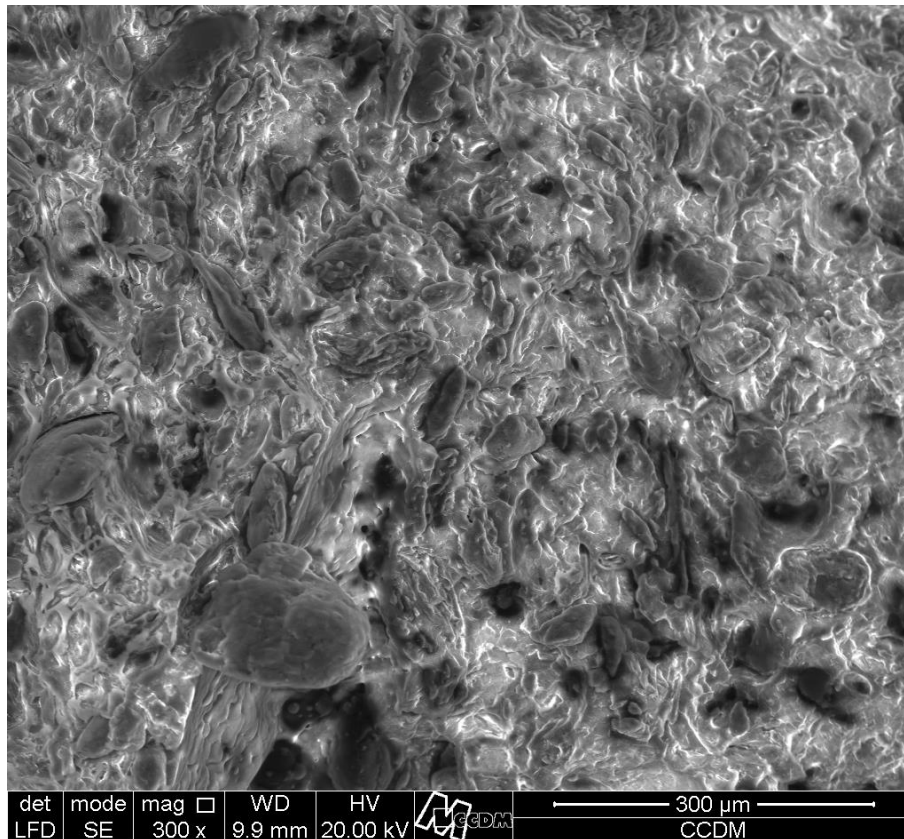
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas das superfícies de fratura dos subgrupos A2, B2, C2 e D2 submetidos ao ensaio de tração. O objetivo foi verificar a presença de fibras ancoradas na matriz, assim como evidência de arrancamento de fibras. As imagens são mostradas nas Figuras 22 a 25.

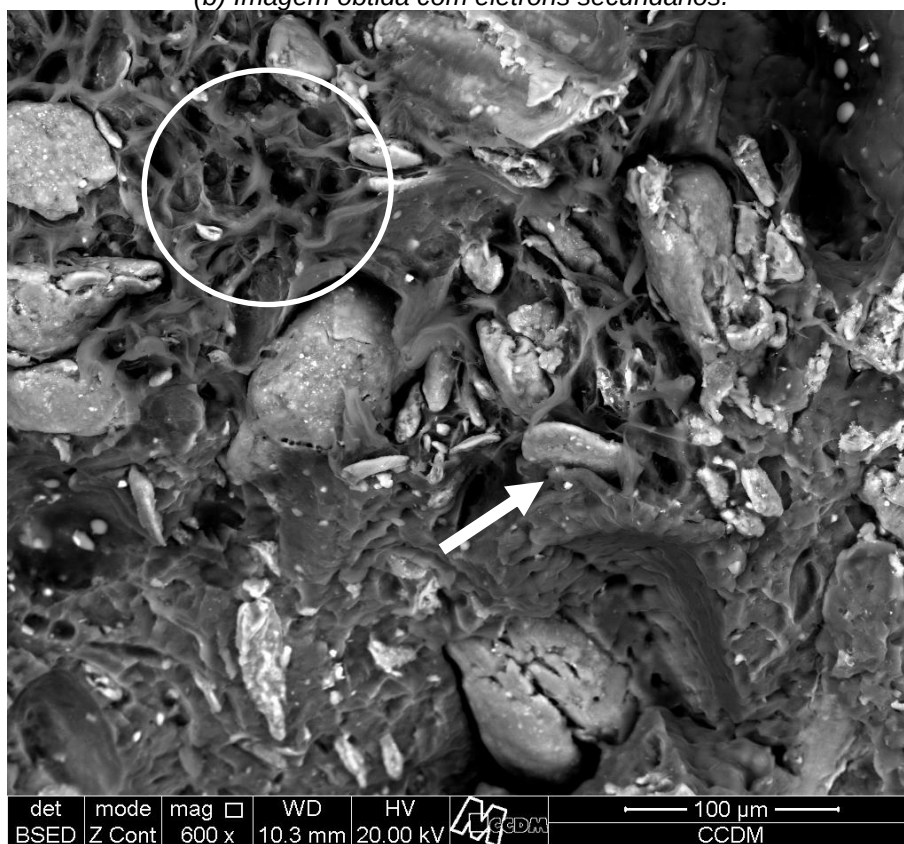
Figura 22 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo A2 (50% tabaco, 48% PP, 2% MAPP)



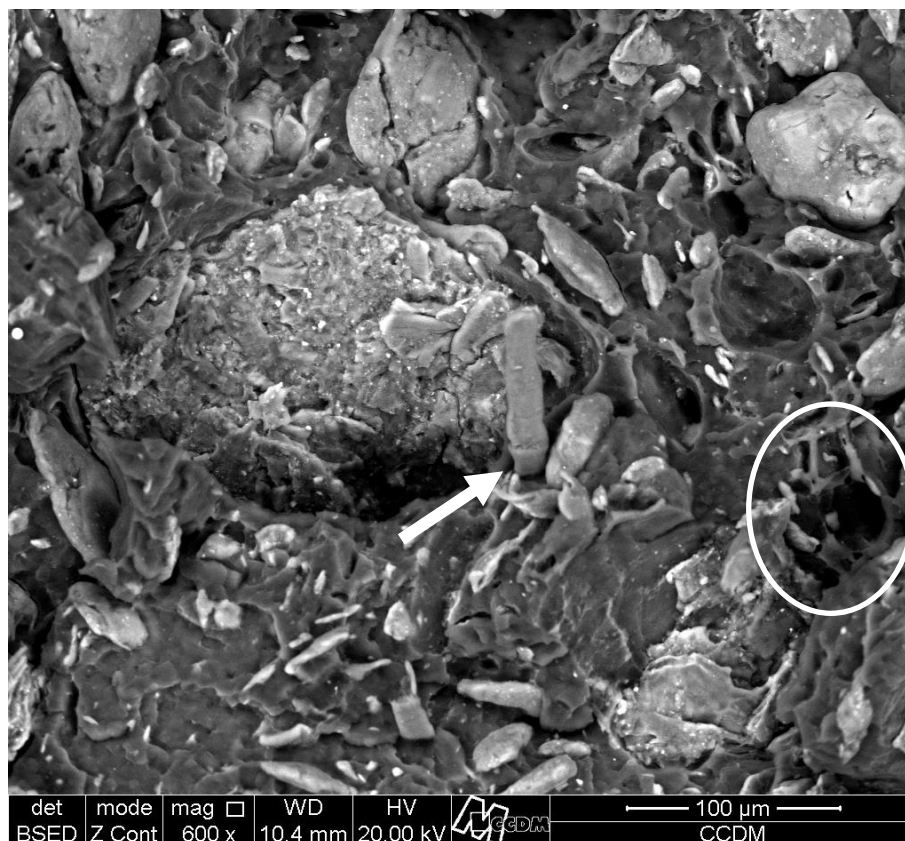
(a) Imagem obtida com elétrons secundários.
Os círculos destacam vazios observados.



(b) Imagem obtida com elétrons secundários.



(c) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. A seta evidencia uma fibra ancorada na matriz, enquanto o círculo mostra evidências de fibras destacadas da matriz.



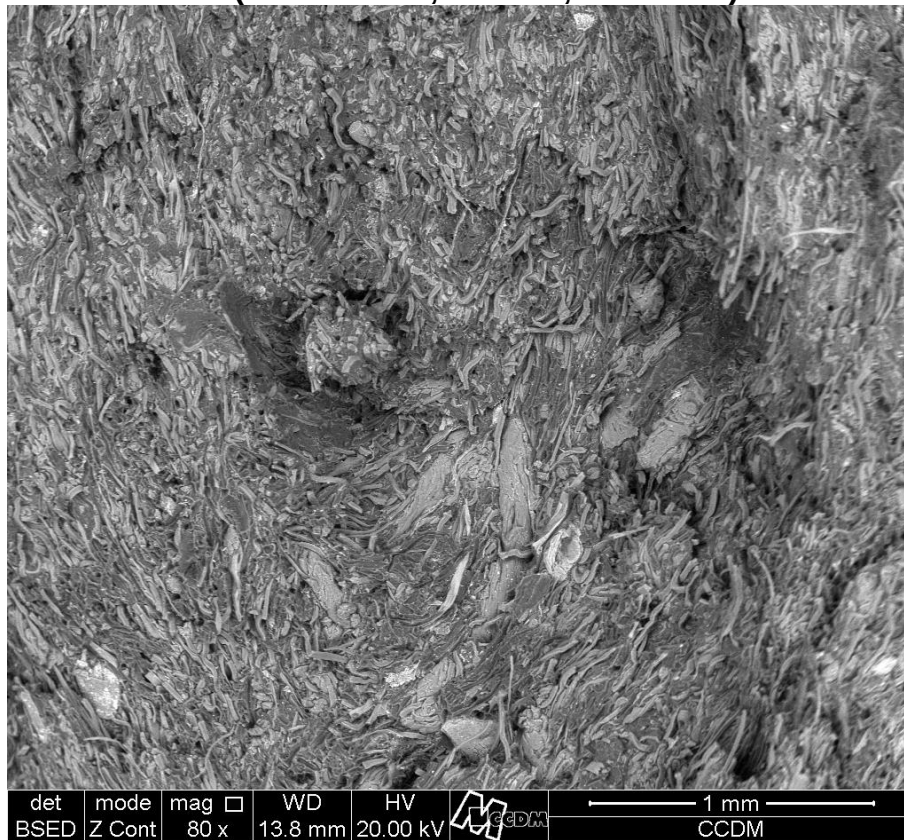
(d) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. A seta evidencia uma fibra ancorada na matriz, enquanto o círculo mostra evidências de fibras destacadas da matriz.

A Figura 22 evidencia que a mistura da matriz polimérica com o tabaco resultou em uma microestrutura com alguns defeitos e falhas, como visto na Figura 22A (círculos). As imagens com maior aumento também mostraram evidências de arrancamento de fibras da estrutura (indicadas por círculos), e algumas evidências de fibras ancoradas na matriz (setas) (Figuras 22C e 22D). As Figuras 22C e 22D evidenciam também a diferença em composição química da matriz e das fibras, revelada pela diferença em brilho (intensidade de branco) entre os componentes.

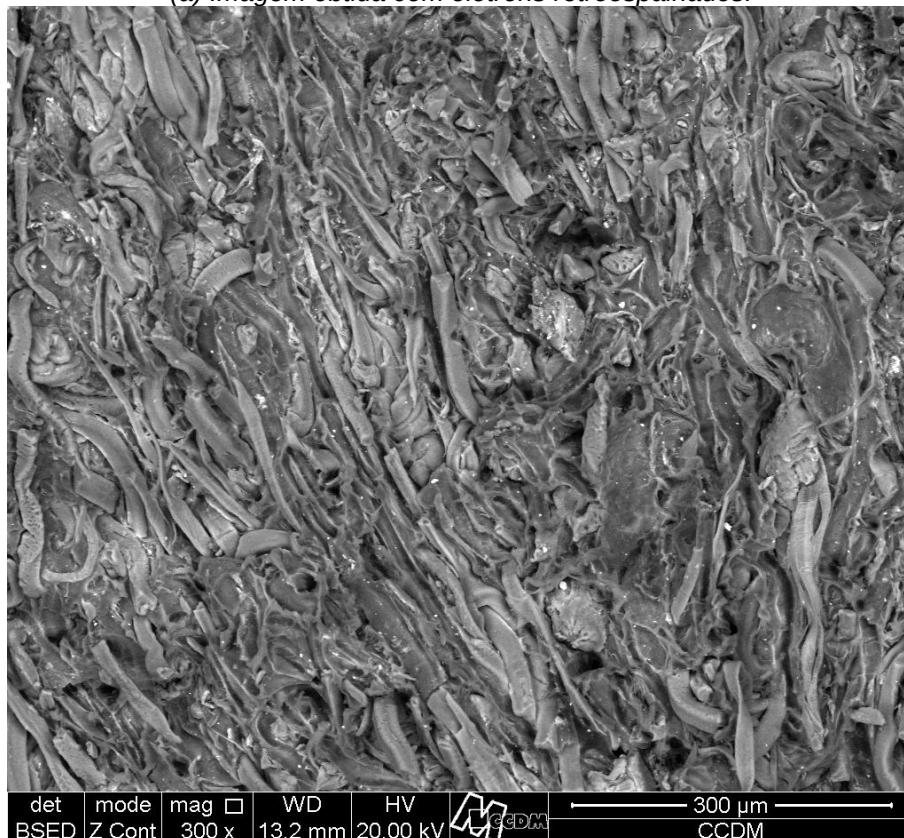
A fraca interação dos materiais matricial e fibroso, principalmente devido à diferença de hidrofobia, como já discutido no documento, acaba por fazer com que o modo de falha seja por arrancamento das fibras, e não sua quebra, gerando propriedades mecânicas inferiores em relação aos casos em que a ancoragem é adequada.

As imagens obtidas do subgrupo B2 são mostradas na Figura 23.

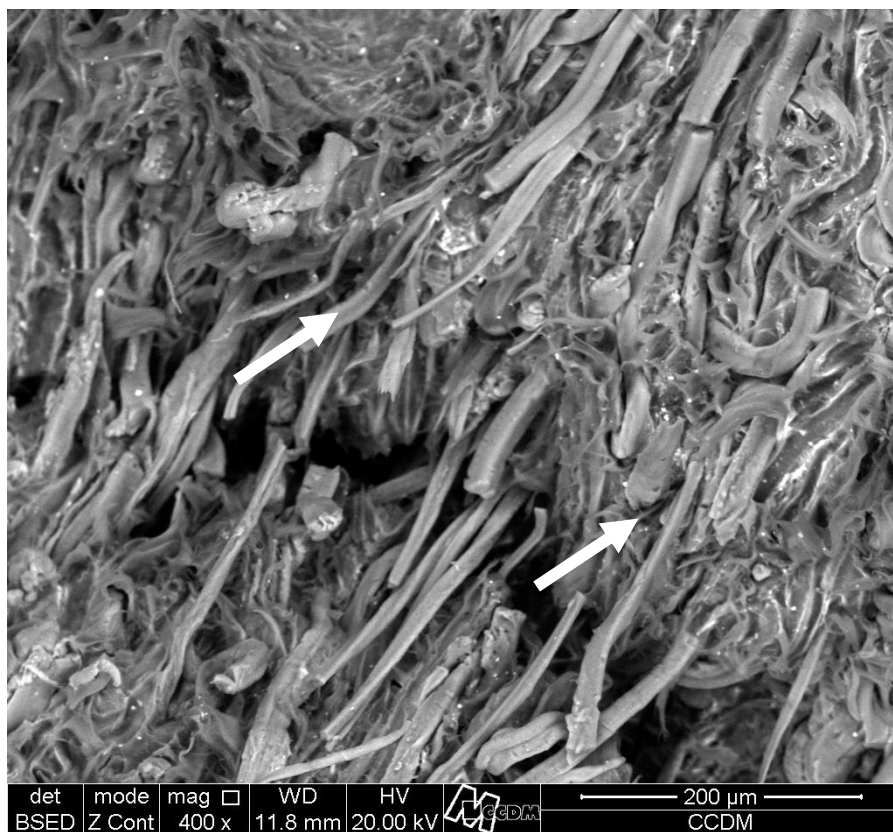
Figura 23 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo B2 (50% bitucas, 48% PP, 2% MAPP)



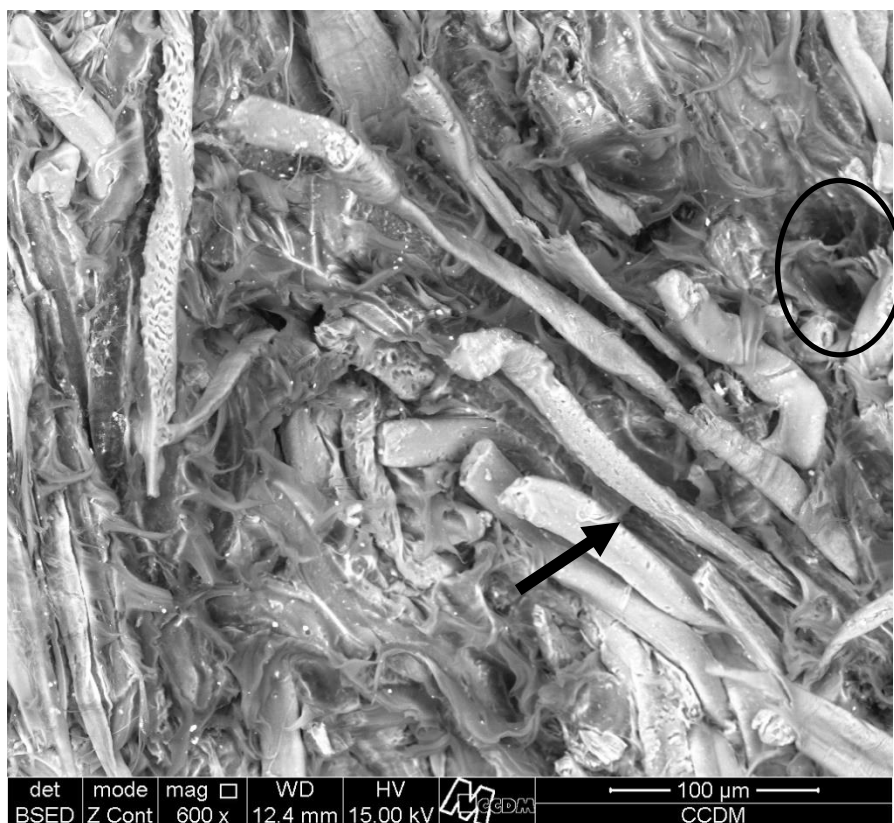
(a) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.



(b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.



(c) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. As setas evidenciam fibras ancoradas na matriz.

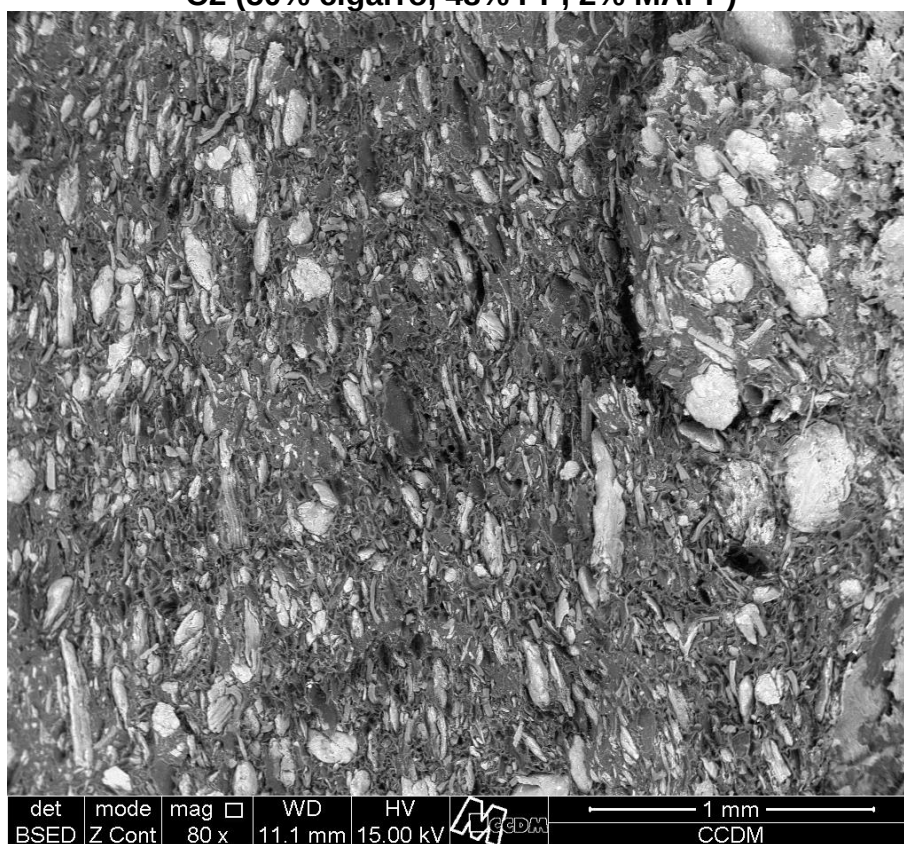


(d) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. A seta evidencia uma fibra ancorada na matriz, enquanto o círculo mostra evidências de fibras destacadas da matriz.

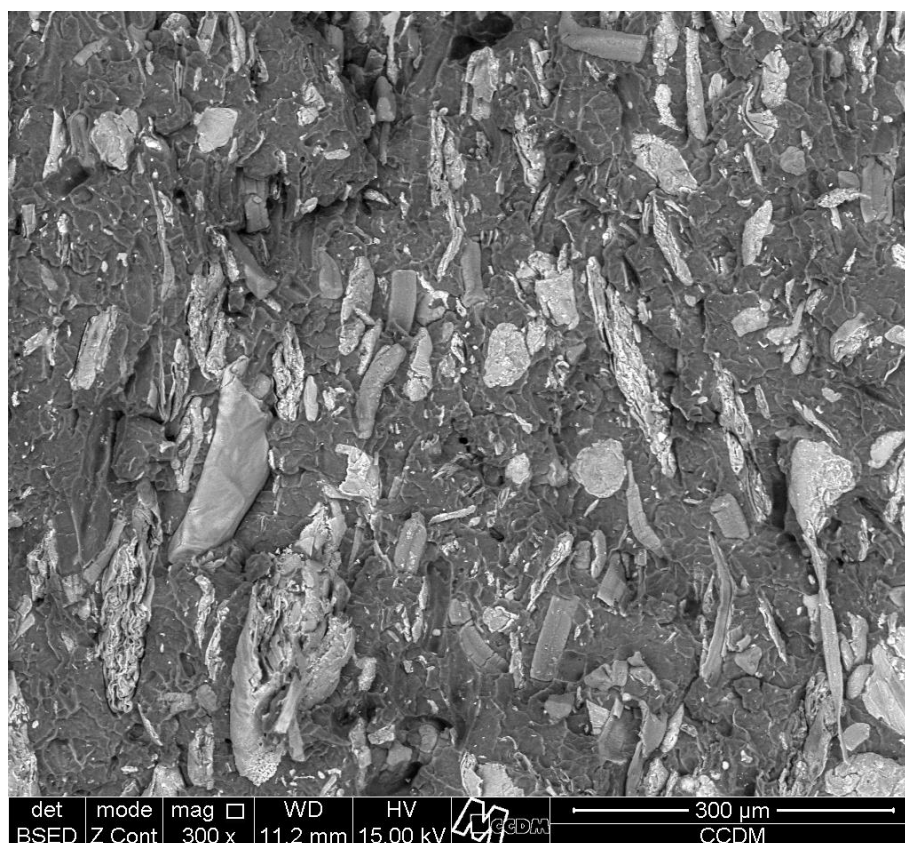
A Figura 23A não apresenta as mesmas evidências de falhas ou defeitos (vazios) na microestrutura vistas na Figura 22A referente ao subgrupo A2. As outras imagens da Figura evidenciam uma quantidade significativa de fibras ancoradas na matriz, destacadas com setas, principalmente na Figura 23C; as evidências de arrancamento são discretas, indicadas pelos círculos. De fato, estas evidências corroboram o melhor desempenho mecânico do subgrupo B2 em relação ao A2.

A Figura 24 contém as imagens obtidas de MEV para o subgrupo C2.

Figura 24 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo C2 (50% cigarro, 48% PP, 2% MAPP)



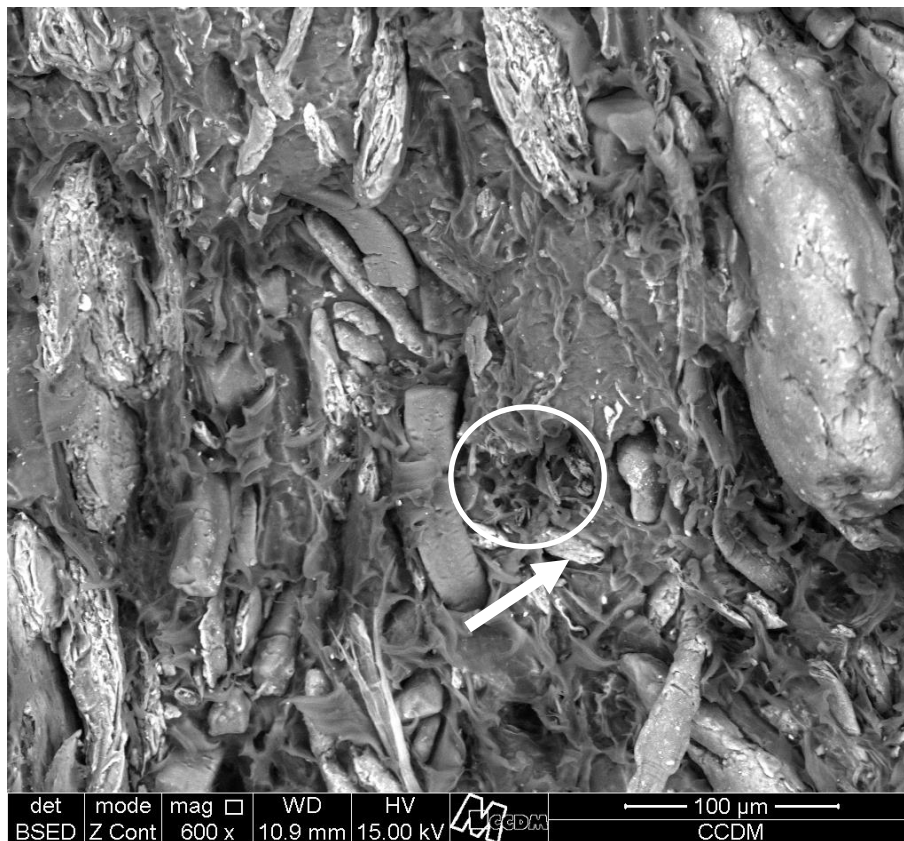
(a) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.



(b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.



(c) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. A seta evidencia uma fibra ancorada na matriz, enquanto o círculo mostra evidências de fibras destacadas da matriz.

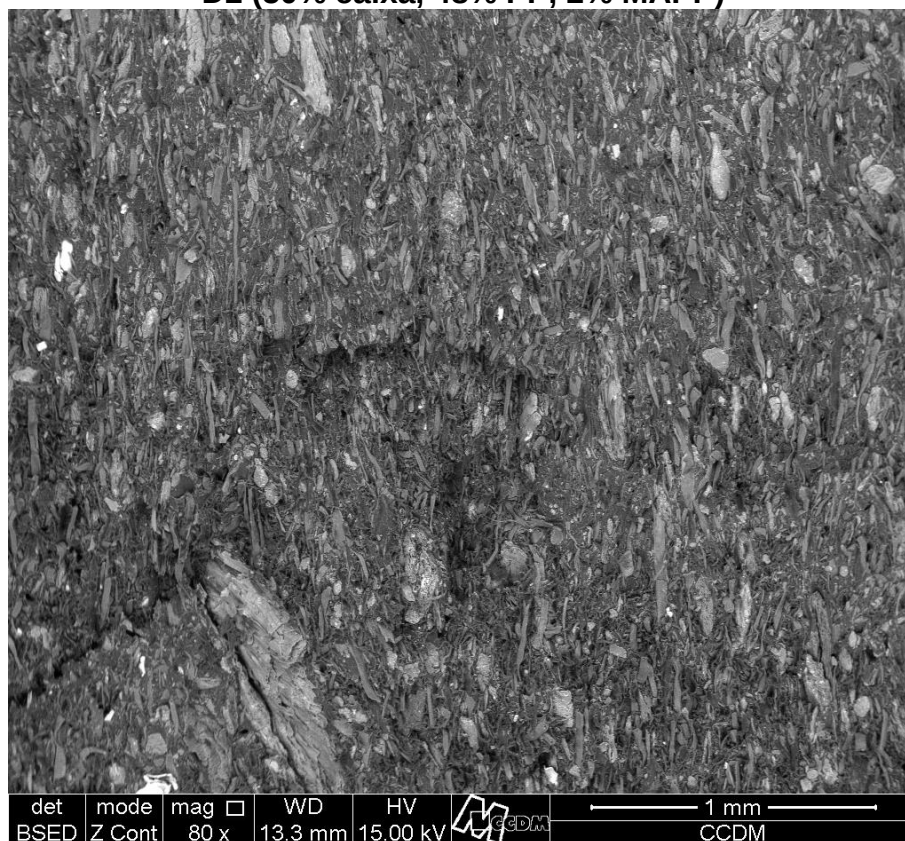


(d) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. A seta evidencia uma fibra ancorada na matriz, enquanto o círculo mostra evidências de fibras destacadas da matriz.

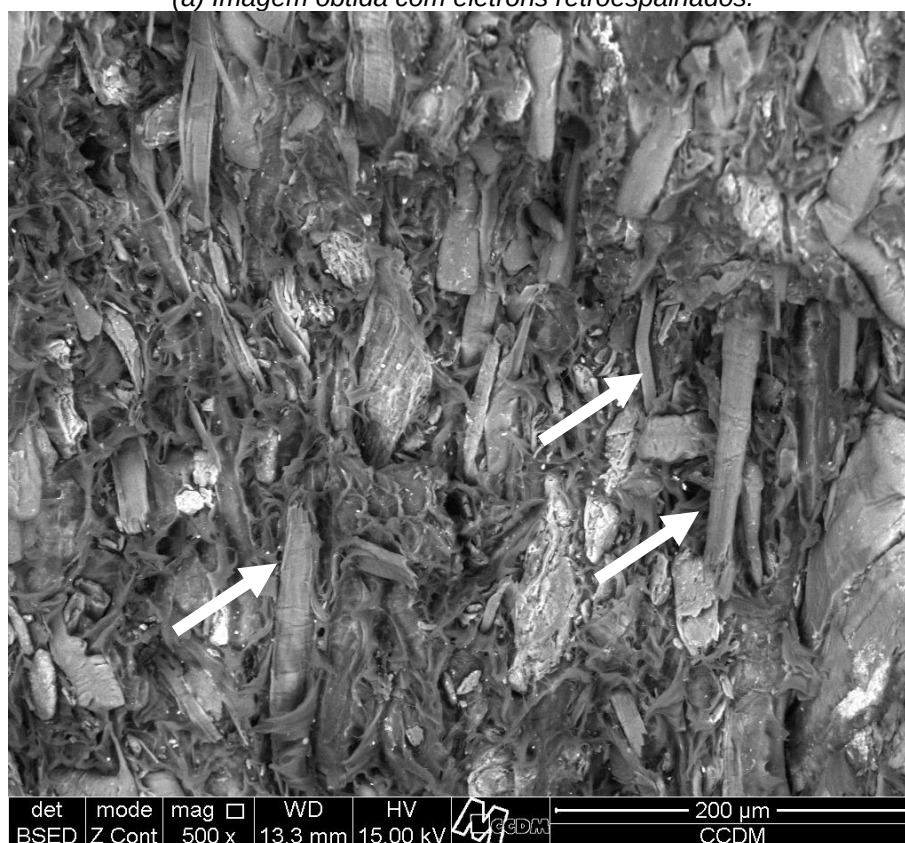
O subgrupo C2 é composto de cigarros, que são uma mistura dos componentes A (tabaco) e B (bitucas). Os artefatos microscópicos verificados são semelhantes aos já mostrados para os subgrupos anteriores. As imagens de elétrons retro espalhados evidenciam variadas áreas de densidades diferentes (maiores pesos atômicos são vistos em cores mais claras). Nota-se que as imagens dos subgrupos A2 e C2 têm maior evidência destas áreas mais claras, relativas à maior diferença de peso atômico entre tabaco e polímero, quando comparada à diferença entre bituca e polímero.

Finalmente, as imagens de MEV obtidas do subgrupo D2 estão na Figura 25.

Figura 25 – Imagens de MEV da superfície de fratura em tração do subgrupo D2 (50% caixa, 48% PP, 2% MAPP)



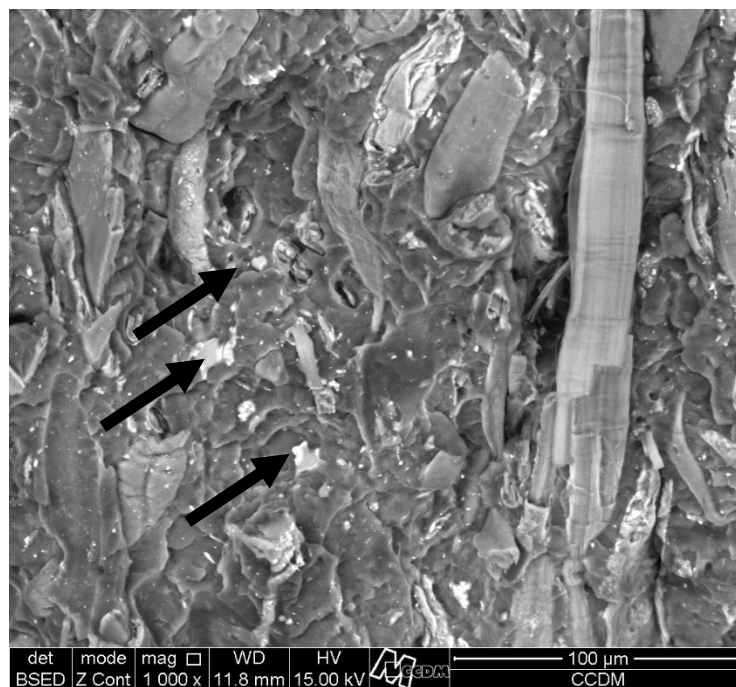
(a) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.



(b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. As setas evidenciam fibras ancoradas na matriz.



(c) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. A seta evidencia uma fibra ancorada na matriz, enquanto o círculo mostra evidências de fibras destacadas da matriz.



(d) Imagem obtida com elétrons retroespalhados. As setas indicam partículas de uma fase dispersa na matriz.

A observação da superfície de fratura do subgrupo D2 revela, além das já citadas evidências de arrancamento de fibras e ancoragem na matriz, a presença de uma fase

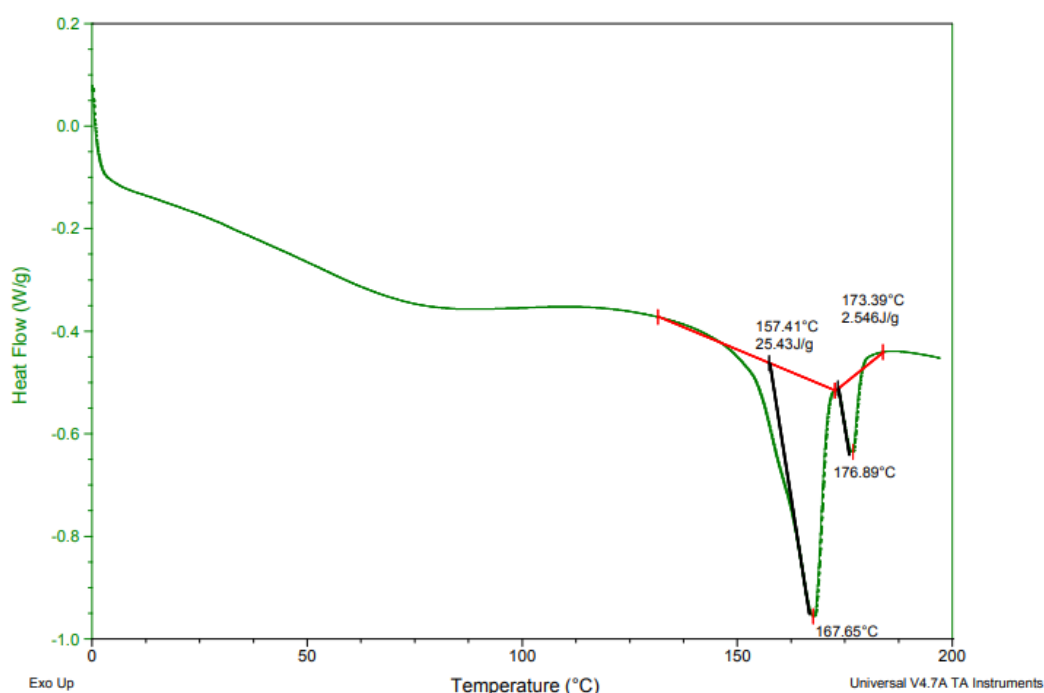
dispersa vista como diminutos pontos claros, indicados pelas setas na Figura 25(d). Quando se comparam os materiais dos subgrupos C2 (cigarro) e D2 (caixa inteira), o subgrupo D2 contém os materiais adicionais da embalagem – principalmente papelão, filme plástico transparente e o papel alumínio –, que provavelmente são os materiais que deram origem à essa fase dispersa e diminuta.

4.4 Propriedades Térmicas

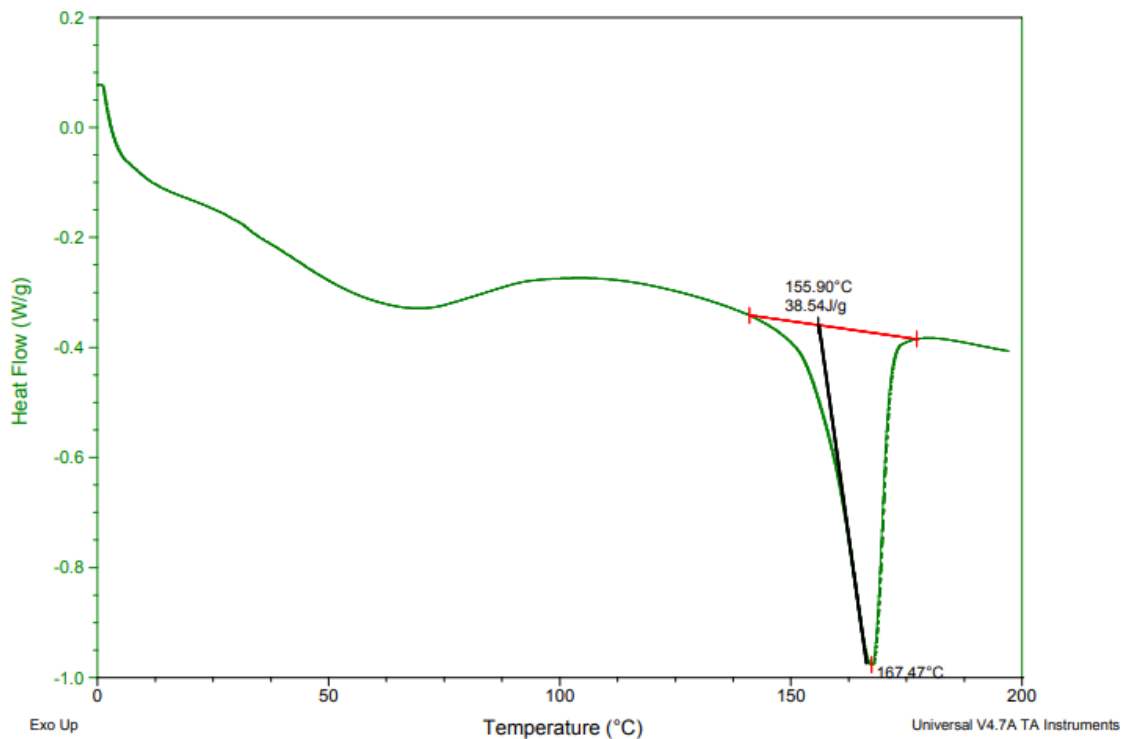
4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Realizaram-se ensaios de DSC nos subgrupos **A1**, **B1** e **C1**, além do grupo controle. O objetivo foi ver se a associação das fibras do cigarro industrializado com a matriz polimérica resultou em variações no comportamento térmico dos compósitos, notadamente a temperatura de fusão. Os resultados são mostrados na Figura 26.

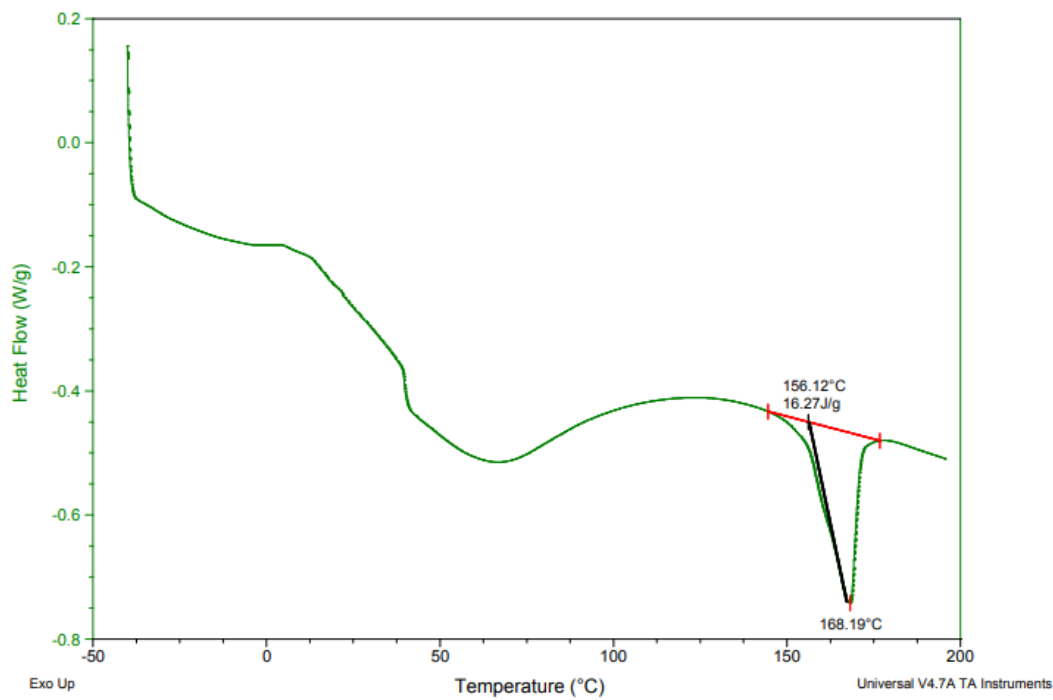
Figura 26 – Espectros de calorimetria obtidos dos subgrupos



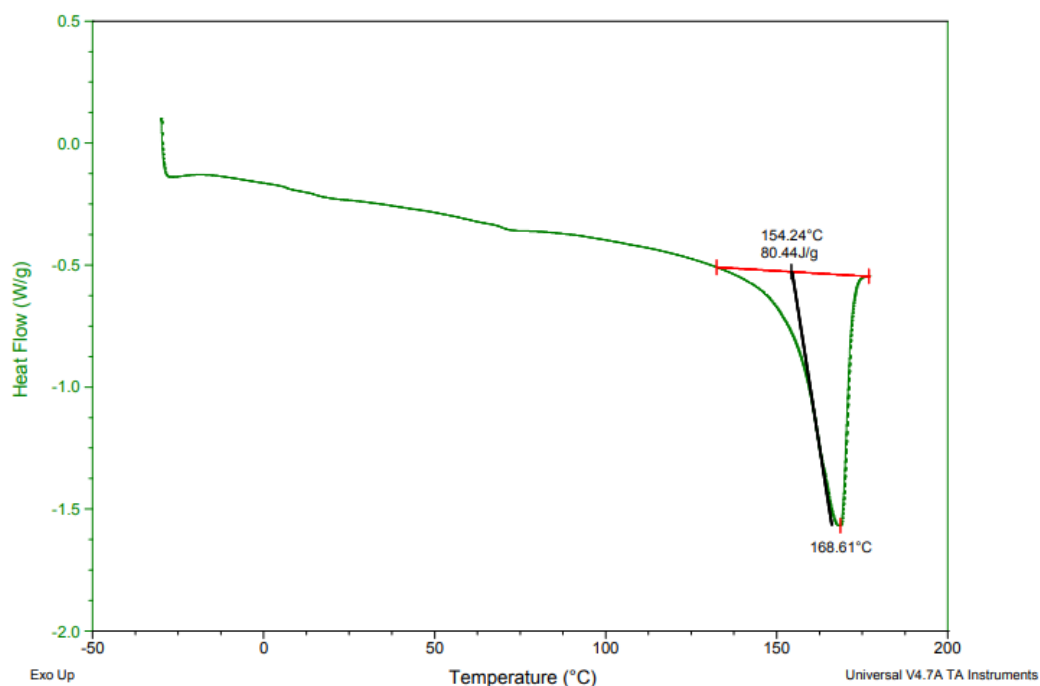
(a) Subgrupo A1



(b) Subgrupo B1



(c) Subgrupo C1



(d) Grupo Controle.

Inicialmente, nota-se que o grupo Controle (Figura 26D) tem o pico de fluxo energético na temperatura de 168,61 °C, e que a faixa de temperatura onde ocorre o evento térmico da fusão está entre aproximadamente 130 °C e 180 °C. De acordo com (CALLISTER JR., 2018, DAS, SARMAH, *et al.*, 2016), a temperatura de fusão do PP é de aproximadamente 170 a 175 °C, mostrando que o histórico térmico das placas de PP (grupo Controle) moldadas a quente não alterou a temperatura de fusão do material, o que está em acordo com os resultados reportados por (DAS, SARMAH, *et al.*, 2016, DOH, LEE, *et al.*, 2005)

A análise dos outros espectros mostra que não houve alteração significativa dos eventos térmicos relacionados à fusão, sendo que as temperaturas de maior fluxo energético determinadas foram 167,65 °C (Subgrupo A1), 167,47 °C (Subgrupo B1) e 168,19 °C (Subgrupo C1). A variação máxima em relação à temperatura correspondente do grupo Controle foi de 1,14 °C; tendo em vista as rotas de processamento possíveis para os materiais, tais como injeção, moldagem a quente e extrusão, estas variações indicam que o processamento de compósitos pode ocorrer no mesmo maquinário e segundo os mesmos parâmetros daqueles utilizados para PP puro, o que é uma vantagem ótima para facilitação da adoção destes materiais compósitos.

Os valores de entalpia de fusão obtidos para os subgrupos avaliados foram menores que aqueles verificados para o grupo controle, cuja entalpia de fusão foi de 80,44 J/g; os subgrupos A1, B1 e C1 apresentaram entalpias de 25,43 J/g, 38,54 J/g, 16,27 J/g respectivamente. Estas diferenças podem ter ocorrido em função da quantidade relativamente diminuta de material utilizada em cada teste (entre 5 e 10 mg), e, portanto, as amostragens podem não ter representado a entalpia de fusão do material como um todo.

Vale notar também que o subgrupo A1 apresentou um segundo pico de fluxo energético em volta da temperatura de 176,89 °C, o que poderia representar uma dificuldade em termos de processamento caso o controle de temperatura não seja adequadamente instaurado. Entretanto, o correto controle de temperatura no processo pode evitar que o material atinja este segundo pico de temperatura no caso de compósitos utilizando apenas tabaco, uma fibra que embora possa demonstrar algum potencial do ponto de vista técnico, provavelmente é a menos viável de utilizar considerando o ponto de vista econômico, pois a produção de tabaco gera maiores lucros na comercialização de cigarros se comparada à fabricação de materiais compósitos.

Outra conclusão importante é que, dada a similaridade de perfis térmicos dos compósitos em relação ao PP puro, a utilização dos subgrupos A1 e B1 não implicaria em redução da temperatura máxima de aplicação de um eventual componente; o material C1 talvez necessitasse de maior cuidado por ter um perfil térmico não tão semelhante ao do PP.

4.5 Propriedades Físico-químicas

4.5.1 Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

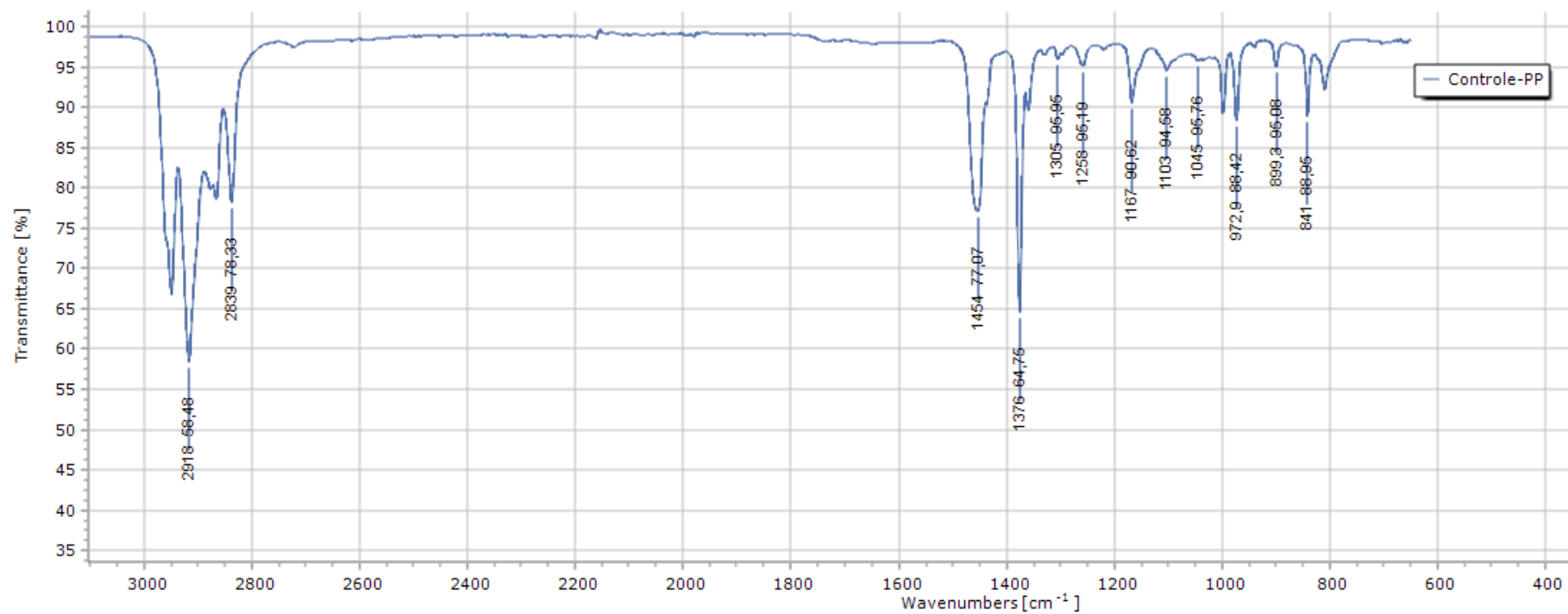
Para viabilizar a discussão sobre os resultados de FT-IR, é necessário entender quais são os valores de comprimento de onda onde ocorrem os picos de transmitância relativos aos modos de vibração dos grupos funcionais presentes no material de base, ou seja, o PP. A Tabela 23, retirada de (FANG, ZHANG, *et al.*, 2012), contém estes valores.

Tabela 23 – Picos de transmitância associados às vibrações dos grupos funcionais presentes no PP (FANG, ZHANG, *et al.*, 2012)

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Grupo Funcional
808	<i>stretching</i> (estiramento)	C-C
840	<i>rocking</i> (balanço)	C-H
973	balanço	CH ₃
	estiramento	C-C
996	balanço	CH ₃
	estiramento	C-C
1166	<i>wagging</i> (sacode)	CH ₃
1376	<i>symmetrical bending</i> (dobramento simétrico)	CH ₃
1456	dobramento simétrico	CH ₃
2870	estiramento	CH ₃
2920	<i>asymmetrical bending</i> (dobramento assimétrico)	CH ₂
2950	dobramento assimétrico	CH ₃

O espectro de FT-IR obtido do grupo controle é mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Espectro de FT-IR obtido do grupo controle



Considerando os picos descritos na Tabela 23, o espectro de FT-IR obtido do grupo controle apresenta aqueles relativos aos números de onda 840, 973, 1166, 1376, 1456, 2920 e possivelmente o pico relativo a 2950 cm^{-1} . Tais picos são associados aos seguintes tipos de vibração e grupos funcionais: balanço do grupo funcional C-H (840 cm^{-1}), balanço do grupo CH_3 e estiramento do grupo C-C (973 cm^{-1}); sacode do grupo CH_3 (1166 cm^{-1}); dobramento simétrico do grupo CH_3 (1376 cm^{-1}); dobramento simétrico do grupo CH_3 (1456 cm^{-1}) e dobramento assimétrico do grupo CH_2 (2920 cm^{-1}).

Estes resultados são esperados mesmo com o histórico térmico das amostras, que passaram pelo processo de moldagem a quente a partir de *pellets*. As Figuras 28 a 31 mostram os espectros de FT-IR obtidos dos grupos A, B, C e D, respectivamente.

Figura 28 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo A

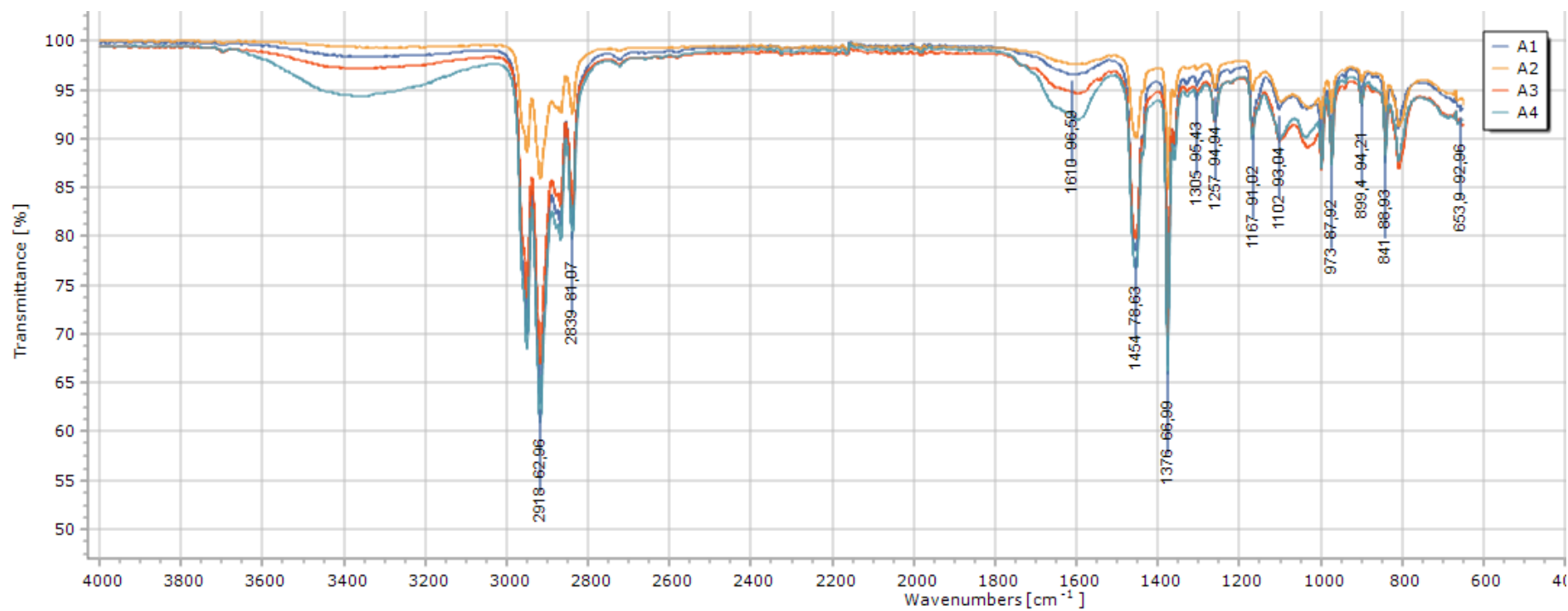


Figura 29 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo B

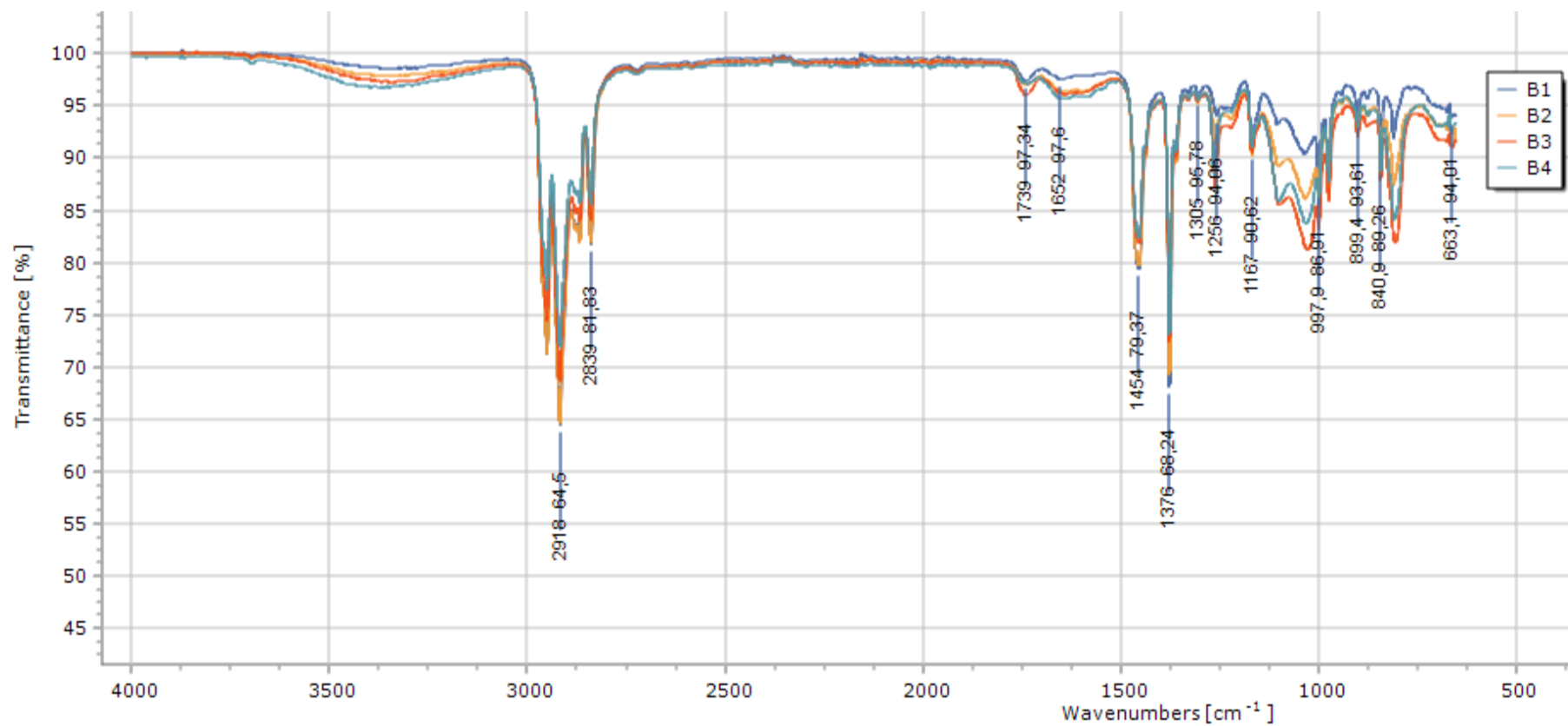


Figura 30 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo C

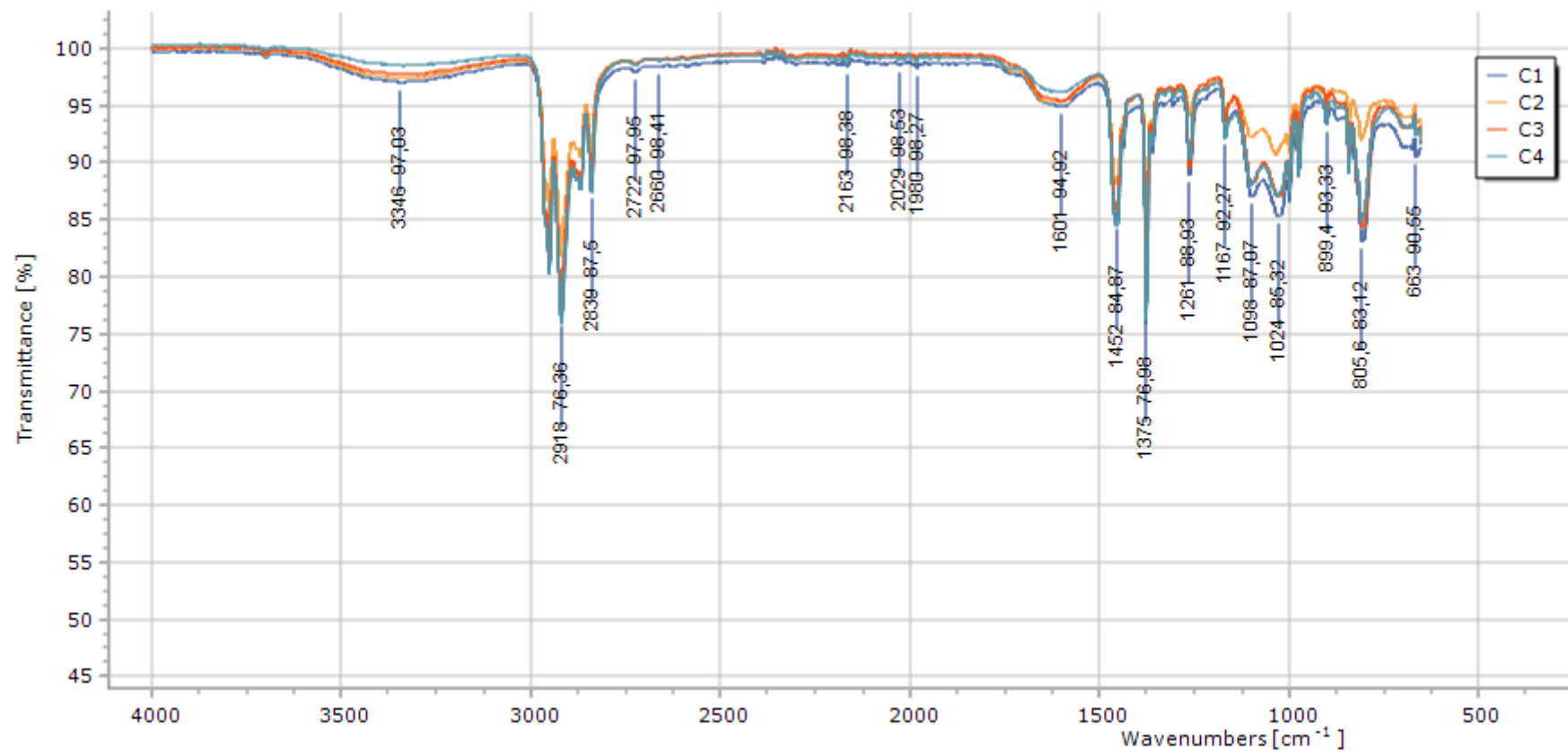
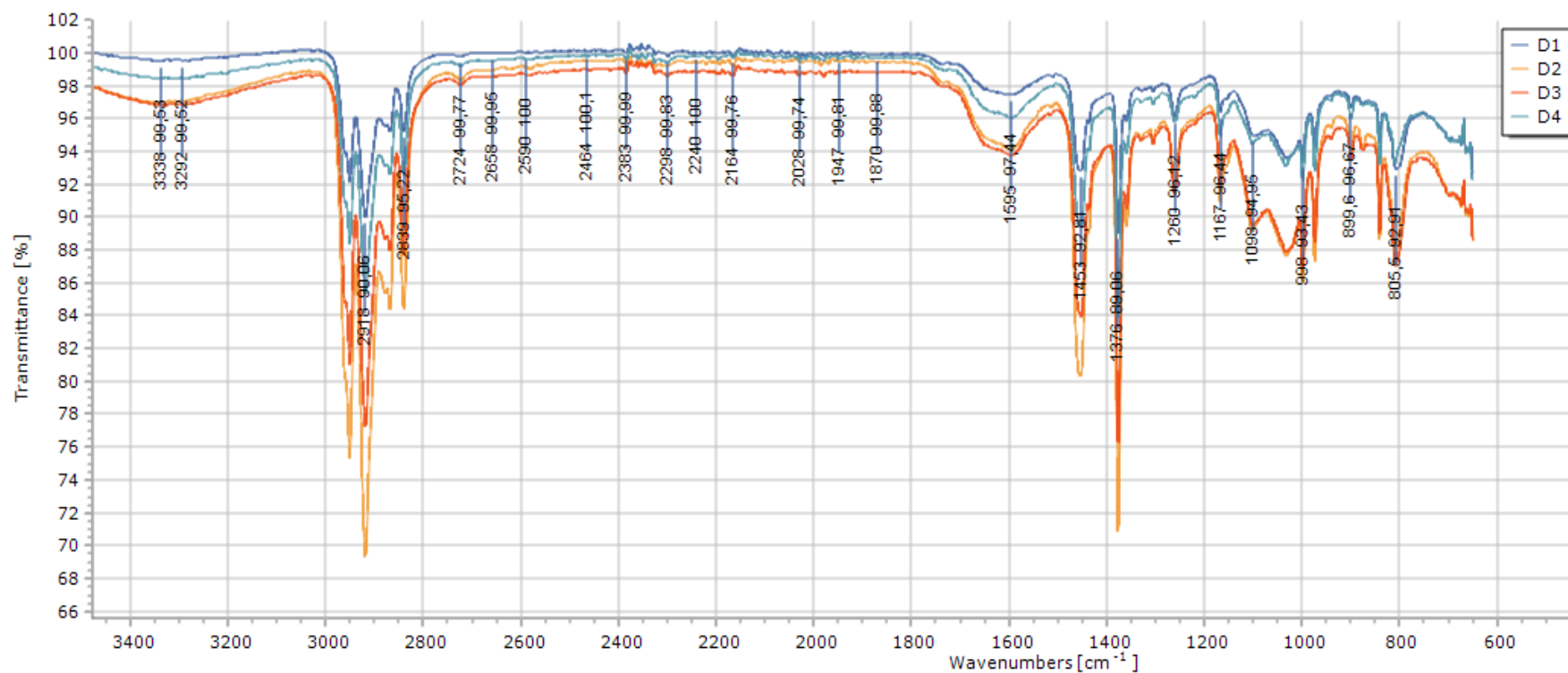
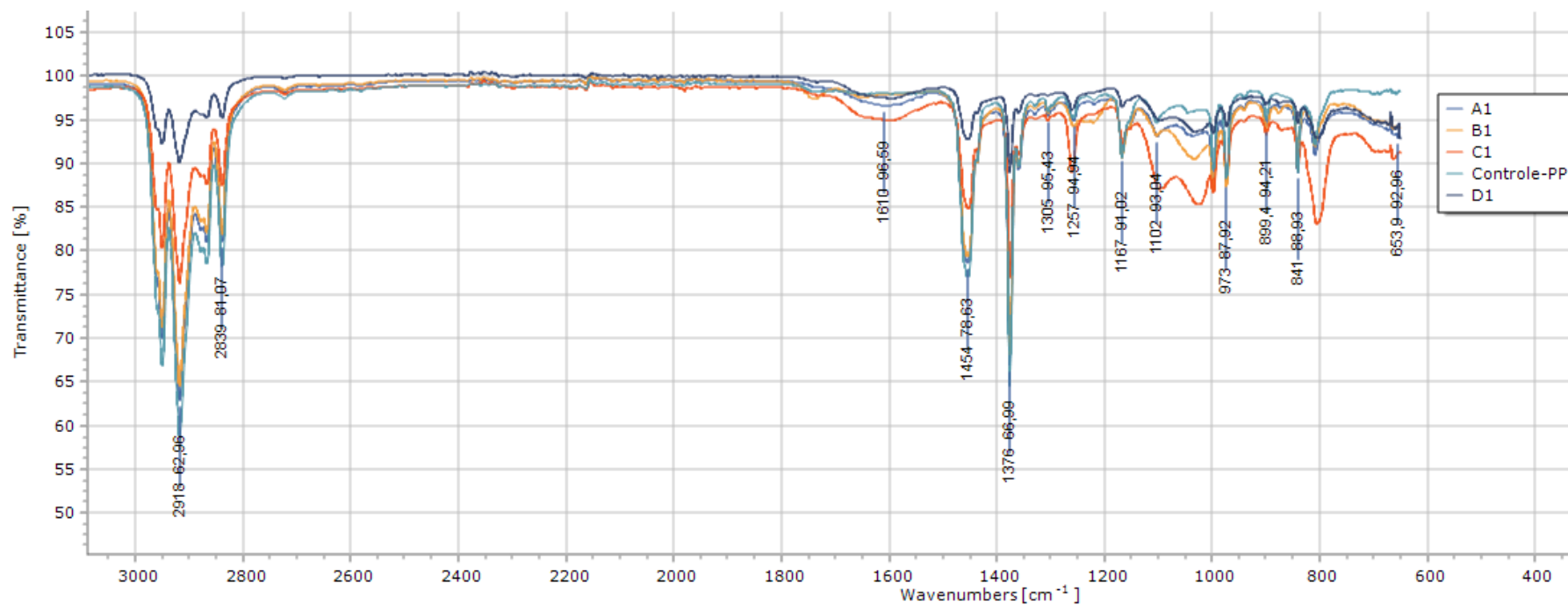


Figura 31 – Espectros de FT-IR obtidos do Grupo D



De maneira geral, os espectros de FT-IR obtidos não tiveram variação significativa entre subgrupos do mesmo grupo. Desta forma, para facilitar a avaliação das diferenças entre os espectros, elencaram-se os subgrupos A1, B1, C1 e D1 em comparação ao grupo Controle. O gráfico obtido é mostrado na Figura 32.

Figura 32 – Espectros de FT-IR obtidos dos subgrupos A1, B1, C1, D1 e grupo Controle



É possível notar que os picos observados nos subgrupos A1, B1, C1 e D1 são os mesmos observados no grupo controle. Como observado em (FANG, ZHANG, *et al.*, 2012), este fato é indicativo de que a adição dos quatro tipos de fibras utilizadas neste estudo não causou mudanças significativas na estrutura química do material base.

Novamente, este fato é importante no sentido de facilitar a adoção destes materiais em eventuais processos produtivos industriais, pois considerando a semelhança dos espectros obtidos, eventuais aspectos termodinâmicos envolvidos em formação e alteração das estruturas químicas existentes no PP podem ser considerados negligenciáveis.

5 CONCLUSÕES

As fibras presentes em cigarros industrializados se mostraram viáveis de utilização para a fabricação de materiais compósitos pelo processo de moldagem a quente, sem a necessidade de incluir novos equipamentos ou alterar significativamente os parâmetros de processo utilizados para o PP puro. Tais fibras podem ser consideradas renováveis, no caso do tabaco, e mesmo que o acetato de celulose, o principal componente das bitucas, não seja natural e renovável, trata-se do resíduo mais abundante no mundo em termos quantitativos com aguda toxicidade ao meio ambiente (principalmente as bitucas fumadas). Na prática, a utilização destas fibras representa a possibilidade de redução de densidade de componentes e custo, mediante substituição parcial do material original.

A caracterização por meio de FT-IR evidenciou que a adição das fibras à matriz de PP não causou alterações significativas do ponto de vista de estrutura química do PP, corroborando a ideia da viabilidade de utilizar estas fibras associadas ao PP. Em termos de propriedades mecânicas, os resultados foram compatíveis com aqueles relatados na literatura, com redução da tensão de flexão (redução máxima de 40%) e do limite de resistência à tração (redução máxima de 63%), aumento do módulo de elasticidade em flexão (aumento máximo de 75%) e aumento da energia absorvida no impacto (aumento de 32%). Ainda considerando esforços de flexão, verificou-se também a ausência de influência de pré-tratamento químico de bitucas sobre o desempenho em flexão, e a absorção de umidade não afetou significativamente o desempenho em flexão, possibilitando a utilização das bitucas em seu estado como obtido e a utilização de compósitos fabricados com bitucas em aplicações externas sujeitas a intempéries. As imagens de MEV evidenciaram detalhes da dinâmica de interação entre a matriz polimérica e as fibras estudadas, como a presença de defeitos (vazios) nos subgrupos fabricadas com tabaco, e a presença de fibras ancoradas na matriz e evidência de arrancamento de fibras nos subgrupos fabricados com bitucas, cigarros inteiros e caixas de cigarros.

Sob o aspecto prático, vislumbram-se duas situações principais de aproveitamento dos resíduos considerados neste estudo: i) a utilização de materiais objetos de apreensão fiscal e/ou policial, na forma de caixas inteiras de cigarros; e ii) a utilização de bitucas de cigarro retiradas do meio ambiente. Naturalmente, as bitucas fumadas não estão na mesma condição anterior ao uso, e, portanto, estudos

adicionais serão necessários para verificar se as bitucas nestas condições poderão atingir propriedades mecânicas e físicas semelhantes às aquelas determinadas neste estudo, com bitucas antes do uso. Em ambos os casos, o trabalho em questão propõe soluções de baixo custo e esforço que podem gerar materiais mais sustentáveis, leves e baratos em comparação aos materiais poliméricos fósseis e não-renováveis.

Em termos de aplicações, é necessário considerar a seleção de materiais e as variações de propriedades descritas neste estudo; entretanto, é possível sugerir a utilização de compósitos produzidos com bitucas em aplicações que não sejam estruturais – ou seja, que não tenham solicitações mecânicas extensas. Exemplos seriam a fabricação de caixas de uso geral; estruturas para uso externo como lixeiras; placas de separação de *pallets*; *pallets*; bancos, cadeiras e outros componentes presentes em praças, entre outros. Uma aplicação muito interessante seria utilizar as bitucas fumadas para gerar materiais de conscientização do descarte correto, como bituqueiras coletivas e individuais, fechando um ciclo de retirada de resíduos tóxicos do meio ambiente e sua aplicação focada em reduzir a intensidade de descarte destes mesmos resíduos em nosso planeta.

REFERÊNCIAS

ABBATE, E., MIRPOURIAN, M., BRONDI, C., *et al.* "Environmental and Economic Assessment of Repairable Carbon-Fiber-Reinforced Polymers in Circular Economy Perspective", **Materials**, v. 15, n. 9, 2022. DOI: 10.3390/ma15092986.

ABDUL KADIR, A., MOHAJERANI, A. "Effect of heating rate on gas emissions and properties of fired clay bricks and fired clay bricks incorporated with cigarette butts", **Applied Clay Science**, v. 104, p. 269–276, fev. 2015. DOI: 10.1016/j.clay.2014.12.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.005>.

ABU-DANSO, E., BAGHERI, A., BHATNAGAR, A. "Facile functionalization of cellulose from discarded cigarette butts for the removal of diclofenac from water", **Carbohydrate Polymers**, v. 219, n. April, p. 46–55, set. 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.090. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.090>.

AGUILAR, J. M., BENGOCHEA, C., PÉREZ, E., *et al.* "Effect of different polyols as plasticizers in soy based bioplastics", **Industrial Crops and Products**, v. 153, n. January, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112522.

ALBERTSSON, A. C., HAKKARAINEN, M. "Designed to degrade", **Science**, v. 358, n. 6365, p. 872–873, 2017. DOI: 10.1126/science.aap8115.

ALIDRISI, H., DEMIRBAS, A. "Enhanced electricity generation using biomass materials", **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 38, p. 1419–1427, 2016. Disponível em: <https://www-webofscience.ez87.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/full-record/WOS:000377686900014>.

ALONSO-GONZÁLEZ, M., RAMOS, M., BENGOCHEA, C., *et al.* "Evaluation of Composition on Processability and Water Absorption of Wheat Gluten-Based Bioplastics", **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 5, p. 1434–1443, 2021. DOI: 10.1007/s10924-020-01969-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01969-4>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-10 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. West Conshohocken, PA, ASTM International. , 2010

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5229-20- Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohocken, PA, ASTM International. , 2020

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-14 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. West Conshohocken, PA, ASTM International. , 2014

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790-17 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Annual Book of ASTM Standards.** West Conshohocken, Pa, ASTM International. , 2017

AMMAR, W., DELBECQ, F., VROMAN, I., *et al.* "Novel one-step process for the production of bioplastic from rapeseed press cake", **Processes**, v. 9, n. 9, 2021. DOI: 10.3390/pr9091498.

ANMEI, S., QINGMEI, Z., YUYE, C., *et al.* "Preparation of carbon quantum dots from cigarette filters and its application for fluorescence detection of Sudan I", **Analytica Chimica Acta**, v. 1023, p. 115–120, set. 2018. DOI: 10.1016/j.aca.2018.03.024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.03.024>.

ARAÚJO, M. C. B., COSTA, M. F. "A critical review of the issue of cigarette butt pollution in coastal environments", **Environmental Research**, v. 172, n. February, p. 137–149, 2019. DOI: 10.1016/j.envres.2019.02.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.005>.

ASENSIO-MONTESINOS, F., OLIVA RAMÍREZ, M., AGUILAR-TORRELO, M. T., *et al.* "Abundance and Distribution of Cigarette Butts on Coastal Environments: Examples from Southern Spain", **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 9, n. 2, p. 129, 27 jan. 2021. DOI: 10.3390/jmse9020129. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-1312/9/2/129>.

ASHORI, A. "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!", **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4661–4667, 2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.09.043. .==

ASHTER, S. A. "New Developments in Bioplastics Engineering", **Introduction to Bioplastics Engineering**, p. 251–274, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-323-39396-6.00010-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323393966000105>.

ATIWESH, G., MIKHAEL, A., PARRISH, C. C., *et al.* "Environmental impact of bioplastic use: A review", **Heliyon**, v. 7, n. 9, p. e07918, 2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07918. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07918>.

BANDI, R., DEVULAPALLI, N. P., DADIGALA, R., *et al.* "Facile Conversion of Toxic Cigarette Butts to N,S-Codoped Carbon Dots and Their Application in Fluorescent Film, Security Ink, Bioimaging, Sensing and Logic Gate Operation", **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13454–13466, 31 out. 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b01743. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b01743>.

BENAVENTE, M. J., CABALLERO, M. J. A., SILVERO, G., *et al.* "Cellulose Acetate Recovery from Cigarette Butts", **Proceedings**, v. 2, n. 20, p. 1447, 25 fev. 2019. DOI: 10.3390/proceedings2201447. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2504-3900/2/20/1447>.

BILGE, S., BAKIRHAN, N. K., OSMAN DONAR, Y., *et al.* "Turning toxic cigarette butt waste into the sensor material for the sensitive determination of antihypertensive drug trandolapril from its dosage form and biological samples", **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 296, n. May, p. 126626, out. 2019. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126626. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519308214>.

Bioplastics Market Data. [S.d.]. European Bioplastics. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/>. Acesso em: 1 dez. 2022.

BISPO, S. J. L., FREIRE JÚNIOR, R. C. S., AQUINO, E. M. F. de. "Mechanical Properties Analysis of Polypropylene Biocomposites Reinforced with Curaua Fiber", **Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 833–837, ago. 2015. DOI: 10.1590/1516-1439.022815. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000400833&lng=en&tlng=en.

BLANKENSHIP, T. S., MOKAYA, R. "Cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity", **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 12, p. 2552–2562, 2017. DOI: 10.1039/C7EE02616A. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE02616A>.

BONANOMI, G., INCERTI, G., CESARANO, G., *et al.* "Cigarette butt decomposition and associated chemical changes assessed by ^{13}C cpmas NMR", **PLoS ONE**, v. 10, n. 1, p. 1–16, 2015. DOI: 10.1371/journal.pone.0117393. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0117393>.

BONANOMI, G., MAISTO, G., DE MARCO, A., *et al.* "The fate of cigarette butts in different environments: Decay rate, chemical changes and ecotoxicity revealed by a 5-years decomposition experiment", **Environmental Pollution**, v. 261, p. 114108, jun. 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114108. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114108>.

BOOTH, D. J., GRIBBEN, P., PARKINSON, K. "Impact of cigarette butt leachate on tidepool snails", **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, n. 1, p. 362–364, 2015. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.04.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.004>.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. 10. ed. Hoboken, New Jersey, [s.n.], 2018.

CARDOSO, L. S., ESTRELA, F. N., CHAGAS, T. Q., *et al.* "The exposure to water with cigarette residue changes the anti-predator response in female Swiss albino mice", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 9, p. 8592–8607, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1150-4.

CHALERMTHAI, B., CHAN, W. Y., BASTIDAS-OYANEDEL, J. R., *et al.* "Preparation and characterization of whey protein-based polymers produced from residual dairy streams", **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019. DOI: 10.3390/polym11040722.

CHANES DE SOUZA, M., MOROZ, I., CESARINO, I., *et al.* "A Review of Natural Fibers Reinforced Composites for Railroad Applications", **Applied Science and Engineering Progress**, v. 15, n. 2, p. 1–12, 2022. DOI: 10.14416/j.asep.2022.03.001.

CHANPRATEEP, S. "Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates", **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 110, n. 6, p. 621–632, 2010. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2010.07.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2010.07.014>.

CHATTOPADHYAY, S. K., KHANDAL, R. K., UPPALURI, R., *et al.* "Bamboo fiber reinforced polypropylene composites and their mechanical, thermal, and morphological properties", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 3, p. 1619–1626, 5 fev. 2011. DOI: 10.1002/app.32826. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.32826>.

CHEN, A., LI, Y., YU, Y., *et al.* "Mesoporous carbonaceous materials prepared from used cigarette filters for efficient phenol adsorption and CO₂ capture", **RSC Advances**, v. 5, n. 130, p. 107299–107306, 2015. DOI: 10.1039/c5ra24944a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA24944A>.

CHEVALIER, Q., EL HADRI, H., PETITJEAN, P., *et al.* "Nano-litter from cigarette butts: Environmental implications and urgent consideration", **Chemosphere**, v. 194, p. 125–130, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.158.

CONSERVANCY, O. **We Clean On 2021 Report**. [S.l: s.n.], 2021.

D'HENI TEIXEIRA, M. B., DUARTE, M. A. B., RAPOSO GARCEZ, L., *et al.* "Process development for cigarette butts recycling into cellulose pulp", **Waste Management**, v. 60, p. 140–150, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.10.013.

DAS, O., SARMAH, A. K., ZUJOVIC, Z., *et al.* "Characterisation of waste derived biochar added biocomposites: Chemical and thermal modifications", **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 133–142, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.062. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.062>.

DIENG, H., RAJASAYGAR, S., AHMAD, A. H., *et al.* "Indirect effects of cigarette butt waste on the dengue vector *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)", **Acta Tropica**, v. 130, n. 1, p. 123–130, 2014. DOI: 10.1016/j.actatropica.2013.11.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actatropica.2013.11.001>.

DIENG, H., RAJASAYGAR, S., AHMAD, A. H., *et al.* "Turning cigarette butt waste into an alternative control tool against an insecticide-resistant mosquito vector", **Acta Tropica**, v. 128, n. 3, p. 584–590, 2013. DOI: 10.1016/j.actatropica.2013.08.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actatropica.2013.08.013>.

DIENG, H., SAIFUR, R. G. M., AHMAD, A. H., *et al.* "Discarded cigarette butts attract females and kill the progeny of *aedes albopictus*", **Journal of the American Mosquito Control Association**, v. 27, n. 3, p. 263–271, 2011. DOI: 10.2987/11-

6124.1.

DOBAH, Y., ZAMPETAKIS, I., WARD, C., *et al.* "Thermoformability characterisation of Flax reinforced polypropylene composite materials", **Composites Part B: Engineering**, v. 184, n. December 2019, p. 107727, 2020. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107727. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107727>.

DOBARADARAN, S., NABIPOUR, I., SAEEDI, R., *et al.* "Association of metals (Cd, Fe, As, Ni, Cu, Zn and Mn) with cigarette butts in northern part of the persian gulf", **Tobacco Control**, v. 26, n. 4, p. 461–463, 2017. DOI: 10.1136/tobaccocontrol-2016-052931.

DOBARADARAN, S., SCHMIDT, T. C., LORENZO-PARODI, N., *et al.* "Cigarette butts: An overlooked source of PAHs in the environment?", **Environmental Pollution**, v. 249, p. 932–939, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.03.097.

DOBARADARAN, S., SCHMIDT, T. C., LORENZO-PARODI, N., *et al.* "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) leachates from cigarette butts into water", **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113916, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.113916. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113916>.

DOBARADARAN, S., SCHMIDT, T. C., NABIPOUR, I., *et al.* "Cigarette butts abundance and association of mercury and lead along the Persian Gulf beach: an initial investigation", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5465–5473, 7 fev. 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0676-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-0676-9>.

DOH, G. H., LEE, S. Y., KANG, I. A., *et al.* "Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC)", **Composite Structures**, v. 68, n. 1, p. 103–108, 2005. DOI: 10.1016/j.compstruct.2004.03.004.

DOROSTI, M., BAGHDADI, M., NASIMI, S. "A continuous electroreduction cell composed of palladium nanocatalyst immobilized on discarded cigarette filters as an active bed for Cr(VI) removal from groundwater", **Journal of Environmental Management**, v. 264, n. March, p. 110409, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110409. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110409>.

DROPE, J. **Key takeaways from the launch of the Tobacco Atlas 7th edition.** 2022. Disponível em: <https://tobaccoatlas.org/key-takeaways-from-the-launch-of-the-tobacco-atlas-7th-edition/>. Acesso em: 18 out. 2022.

DROPE, J., SCHLUGER, N. W., CAHN, Z., *et al.* **The Tobacco Atlas**. . Atlanta, [s.n.], 2018. Disponível em: <http://choicereviews.org/review/10.5860/CHOICE.50-2422>.

ESPERT, A., VILAPLANA, F., KARLSSON, S. "Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites

and its influence on their mechanical properties", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 11, p. 1267–1276, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.04.004.

FANG, J., ZHANG, L., SUTTON, D., *et al.* "Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres", **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012. DOI: 10.1155/2012/382639.

FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. P., *et al.* "Progress report on natural fiber reinforced composites", **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 1, p. 9–26, 2014. DOI: 10.1002/mame.201300008.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. "How A Cigarette is Engineered", v. 97, n. October, p. 2016, 2016.

FORTEA-VERDEJO, M., BUMBARIS, E., BURGSTALLER, C., *et al.* "Plant fibre-reinforced polymers: where do we stand in terms of tensile properties?", **International Materials Reviews**, v. 62, n. 8, p. 441–464, 2017. DOI: 10.1080/09506608.2016.1271089.

FRANCO-MARQUÈS, E., MÉNDEZ, J. A., PÈLACH, M. A., *et al.* "Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers", **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1170–1178, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.031.

G1 BAURU E MARÍLIA. **Pesquisadores de Botucatu desenvolvem reciclagem de bitucas de cigarros**. 2019.

GHOSH, T. K., SADHUKHAN, S., RANA, D., *et al.* "Treatment of recycled cigarette butts (man-made pollutants) to prepare electrically conducting material", **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 94, n. 8, p. 863–870, 2017.

GILL, H., ROGERS, K., REHMAN, B., *et al.* "Cigarette butts may have low toxicity to soil-dwelling invertebrates: Evidence from a land snail", **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 556–561, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.080. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.080>.

GÓMEZ ESCOBAR, V., MADERUELO-SANZ, R. "Acoustical performance of samples prepared with cigarette butts", **Applied Acoustics**, v. 125, p. 166–172, 2017. DOI: 10.1016/j.apacoust.2017.05.001.

GREEN BUSINESS BUREAU. **5 Types of Bioplastics: Starch, Cellulose, Protein, Organic, Aliphatic Polyesters**. 2021. <https://Greenbusinessbureau.Com/Green-Practices/Products/5-Types-of-Bioplastics-Starch-Cellulose-Protein-Organic-Aliphatic-Polyesters/>. Disponível em: <https://greenbusinessbureau.com/green-practices/products/5-types-of-bioplastics-starch-cellulose-protein-organic-aliphatic-polyesters/>. Acesso em: 1 dez. 2022.

GREEN, Dannielle S., BOOTS, B., DA SILVA CARVALHO, J., *et al.* "Cigarette butts have adverse effects on initial growth of perennial ryegrass (gramineae: Lolium

perenne L.) and white clover (leguminosae: *Trifolium repens* L.)", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 182, n. April, p. 109418, out. 2019. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109418. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109418>.

GREEN, Dannielle Senga, KREGTING, L., BOOTS, B. "Smoked cigarette butt leachate impacts survival and behaviour of freshwater invertebrates", **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115286, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115286. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115286>.

GUPTA, A., PANDEY, O. P. "Visible irradiation induced photodegradation by NbC/C nanocomposite derived from smoked cigarette litter (filters)", **Solar Energy**, v. 163, n. November 2017, p. 167–176, 2018. DOI: 10.1016/j.solener.2017.12.033. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.033>.

HAMZAH, Y., UMAR, L. "Preparation of creating active carbon from cigarette filter waste using microwave-induced KOH activation", **Journal of Physics: Conference Series**, v. 853, n. 1, 2017. DOI: 10.1088/1742-6596/853/1/012027.

HASAN, K. M. F., HORVÁTH, P. G., BAK, M., *et al.* "A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites", **RSC Advances**, v. 11, n. 18, p. 10548–10571, 2021. DOI: 10.1039/d1ra00231g.

HEMAMALINI, T., KARUNAKARAN, S. A., SIVA ELANGO, M. K., *et al.* "Regeneration of cellulose acetate nanofibrous mat from discarded cigarette butts", **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 44, n. 2, p. 248–252, 2019.

HUANG, F., XU, Y., PENG, B., *et al.* "Coaxial electrospun cellulose-core fluoropolymer-shell fibrous membrane from recycled cigarette filter as separator for high performance lithium-ion battery", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 5, p. 932–940, 2015. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00032.

HUSSEIN, A. A., ABDULLAH, R. M., MOHAMMED, N. Y., *et al.* "Dielectric Behavior and Functionality of Polymer Matrix/Cigarette Butts Composites", **European Journal of Material Sciences**, v. 4, n. 2, p. 17–27, dez. 2017.

HUSSEIN, A. A., MOHAMMED, N. Y., SULTAN, A. A. "Dielectric Behavior and Functionality of Polymer Matrix / Cigarette Butts Composites", v. 3, n. 7, p. 62–69, 2017.

IBRAHIM, I. D., JAMIRU, T., SADIKU, E. R., *et al.* "Impact of Surface Modification and Nanoparticle on Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Nanocomposites", **Journal of Nanotechnology**, v. 2016, p. 9–11, 2016. DOI: 10.1155/2016/4235975.

IBRAHIM, N. I., SHAHAR, F. S., HAMEED SULTAN, M. T., *et al.* "Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging", **Coatings**, v. 11, n. 11, 2021. DOI: 10.3390/COATINGS11111423.

IFELEBUEGU, A., LALE, E., MBANASO, F., *et al.* "Facile Fabrication of Recyclable, Superhydrophobic, and Oleophilic Sorbent from Waste Cigarette Filters for the

Sequestration of Oil Pollutants from an Aqueous Environment", **Processes**, v. 6, n. 9, p. 140, 23 ago. 2018. DOI: 10.3390/pr6090140. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2227-9717/6/9/140>.

IGIC, B., CASSEY, H., SAMAS, P., *et al.* "Cigarette butts form a perceptually cryptic component of song thrush (*Turdus philomelos*) nests", **Notornis**, v. 56, n. 3, p. 134–138, 2009.

JOLY, F. X., COULIS, M. "Comparison of cellulose vs. plastic cigarette filter decomposition under distinct disposal environments", **Waste Management**, v. 72, p. 349–353, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.11.023.

JONES, A., MANDAL, A., SHARMA, S. "Protein-based bioplastics and their antibacterial potential", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 18, p. 1–11, 2015. DOI: 10.1002/app.41931.

JOSHI, S. V., DRZAL, L. T., MOHANTY, A. K., *et al.* "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 371–376, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.016.

KAMATH, S. S., SAMPATHKUMAR, D., BENNEHALLI, B. "A review on natural areca fibre reinforced polymer composite materials", **Ciencia e Tecnologia dos Materiais**, v. 29, n. 3, p. 106–128, 2017. DOI: 10.1016/j.ctmat.2017.10.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ctmat.2017.10.001>.

KIM, G. P., LEE, M., SONG, H. D., *et al.* "Highly efficient supporting material derived from used cigarette filter for oxygen reduction reaction", **Catalysis Communications**, v. 78, p. 1–6, 2016. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.01.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.030>.

KIRCHHERR, J., REIKE, D., HEKKERT, M. "Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions", **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, n. September, p. 221–232, dez. 2017. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.09.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344917302835>.

KOOCHAKI, C. B., KHAJAVI, R., RASHIDI, A., *et al.* "The effect of pre-swelling on the characteristics of obtained activated carbon from cigarette butts fibers", **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 2, p. 227–236, 2020. DOI: 10.1007/s13399-019-00429-x.

KUMAR, R., VERMA, A., SHOME, A., *et al.* "Impacts of plastic pollution on ecosystem services, sustainable development goals, and need to focus on circular economy and policy interventions", **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 17, p. 1–40, 2021. DOI: 10.3390/su13179963.

KURMUS, H., MOHAJERANI, A. "Recycling of cigarette butts in fired clay bricks: A new laboratory investigation", **Materials**, v. 13, n. 3, 2020. DOI: 10.3390/ma13030790.

LAI, M. K., TEO, H. H., LEE, J. Y. "Recycled Cigarette Filter as Reinforcing Filler for Natural Rubber", **Applied Mechanics and Materials**, v. 705, p. 39–43, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.705.39.

LAWAL, M., OLOGUNDUDU, S. "Toxicity of cigarette filter leachates on *Hymenochirus curtipes* and *Clarias Gariepinus* in Nigeria", **Journal of Environmental Extension**, v. 11, n. 1, p. 7–14, 2014. DOI: 10.4314/jext.v11i1. Disponível em: <http://www.ajol.info/index.php/jext/article/view/110554>.

LEÃO, A. L., CESARINO, I., SOUZA, M. C. de, *et al.*, "Nano-biodegradation of plastic materials". **Nanotechnology in Paper and Wood Engineering**, [S.l.], Elsevier, 2022. p. 175–195. DOI: 10.1016/B978-0-323-85835-9.00008-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323858359000088>.

LEE, M., KIM, G. P., DON SONG, H., *et al.* "Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode", **Nanotechnology**, v. 25, n. 34, 2014. DOI: 10.1088/0957-4484/25/34/345601.

LEE, W., LEE, C. C. "Developmental toxicity of cigarette butts - An underdeveloped issue", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, n. 2014, p. 362–368, 2015. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.12.018.

LI, L., JIA, C., ZHU, X., *et al.* "Utilization of cigarette butt waste as functional carbon precursor for supercapacitors and adsorbents", **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120326, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120326. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120326>.

LI, S. H., SHI, C. L., WANG, Y. zhong, *et al.* "New efficient selective adsorbent of tobacco specific nitrosamines derived from discarded cigarette filters", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, n. April, p. 393–402, 2019. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.060.

LI, S., ZHENG, T., LI, Q., *et al.* "Flexural and energy absorption properties of natural-fiber reinforced composites with a novel fabrication technique", **Composites Communications**, v. 16, n. September, p. 124–131, 2019. DOI: 10.1016/j.coco.2019.09.005.

LIMA, H. H. C., MANIEZZO, R. S., KUPFER, V. L., *et al.* "Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7054–7061, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.012>.

LIU, C., CHEN, B., YANG, J., *et al.* "One-step fabrication of superhydrophobic and superoleophilic cigarette filters for oil-water separation", **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 29, n. 22, p. 2399–2407, 17 nov. 2015. DOI: 10.1080/01694243.2015.1062653. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2015.1062653>.

LIU, W., CUI, M., SHEN, Y., *et al.* "Waste cigarette filter as nanofibrous membranes

for on-demand immiscible oil/water mixtures and emulsions separation", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 549, p. 114–122, 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.04.057.

LOIZIDOU, X. I., LOIZIDES, M. I., ORTHODOXOU, D. L. "Persistent marine litter: small plastics and cigarette butts remain on beaches after organized beach cleanups", **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 7, 2018. DOI: 10.1007/s10661-018-6798-9.

LUBIS, R. W., YANI, M., SIREGAR, C. A. P., *et al.* "Development of cigarette butt fibre filter reinforced by opefb fiber composite material for trash can", **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2193, n. 1, 2022. DOI: 10.1088/1742-6596/2193/1/012021.

MADERUELO-SANZ, R., GARCÍA-COBOS, F. J., SÁNCHEZ-DELGADO, F. J. "Study of the acoustic performance of composites made from recycled cellulose acetate and polymer waste", **Building Acoustics**, v. 29, n. 4, p. 445–457, 2022. DOI: 10.1177/1351010X221103677.

MADERUELO-SANZ, R., GÓMEZ ESCOBAR, V., MENESES-RODRÍGUEZ, J. M. "Potential use of cigarette filters as sound porous absorber", **Applied Acoustics**, v. 129, p. 86–91, 2018. DOI: 10.1016/j.apacoust.2017.07.011.

MALINOWSKI, R., KRASOWSKA, K., SIKORSKA, W., *et al.* "Studies on Manufacturing, Mechanical Properties and Structure of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-based Green Composites Modified by Coconut Fibers", **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology**, v. 7, n. 6, p. 1095–1105, 2020. DOI: 10.1007/s40684-019-00171-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00171-9>.

MANSOURI, N., ETEBARI, M., EBRAHIMI, A., *et al.* "Genotoxicity and phytotoxicity comparison of cigarette butt with cigarette ash", **Environmental Science and Pollution Research**, p. 40383–40391, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-10080-z.

MASOUDI SOLTANI, S., KAZEMI YAZDI, S., HOSSEINI, S., *et al.* "Lead removal from aqueous solution using non-modified and nitric acid-modified charred carbon from the pyrolysis of used cigarette filters", **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 1, p. 126–138, 2015. DOI: 10.1080/19443994.2013.835751. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.835751>.

MENG, Q., CHEN, W., WU, L., *et al.* "A strategy of making waste profitable: Nitrogen doped cigarette butt derived carbon for high performance supercapacitors", **Energy**, v. 189, p. 116241, 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.116241. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116241>.

MICEVSKA, T., WARNE, M. S. J., PABLO, F., *et al.* "Variation in, and causes of, toxicity of cigarette butts to a cladoceran and microtox", **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 50, n. 2, p. 205–212, 2006. DOI: 10.1007/s00244-004-0132-y.

MO, J., ZENG, L., LIU, Y., *et al.* "Mechanical properties and damping capacity of polypropylene fiber reinforced concrete modified by rubber powder", **Construction and Building Materials**, v. 242, p. 118111, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118111. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118111>.

MOERMAN, J. W., POTTS, G. E. "Analysis of metals leached from smoked cigarette litter", **Tobacco Control**, REF 9, v. 20, n. 1 SUPPL, p. 30–35, 2011. DOI: 10.1136/tc.2010.040196.

MOHAJERANI, A., KADIR, A. A., LAROBINA, L. "A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem: Recycling in fired clay bricks", **Waste Management**, v. 52, p. 228–244, 2016. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.03.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.012>.

MOHAJERANI, A., TANRIVERDI, Y., NGUYEN, B. T., *et al.* "Physico-mechanical properties of asphalt concrete incorporated with encapsulated cigarette butts", **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 69–80, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.091. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.091>.

MOHANTY, A. K., WIBOWO, A., MISRA, M., *et al.* "Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 363–370, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.015.

MONTALVÃO, M. F., CHAGAS, T. Q., DA SILVA ALVAREZ, T. G., *et al.* "How leachates from wasted cigarette butts influence aquatic life? A case study on freshwater mussel *Anodonta trapesialis*", **Science of the Total Environment**, v. 689, p. 381–389, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.385. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.385>.

MONTALVÃO, M. F., CHAGAS, T. Q., GABRIELA DA SILVA ALVAREZ, T., *et al.* "Cigarette butt leachate as a risk factor to the health of freshwater bivalve", **Chemosphere**, v. 234, p. 379–387, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.100.

MORALES-SEGURA, M., PORRAS-AMORES, C., VILLORIA-SÁEZ, P., *et al.* "Characterization of Gypsum Composites Containing Cigarette Butt Waste for Building Applications", **Sustainability**, v. 12, n. 17, p. 7022, 28 ago. 2020. DOI: 10.3390/su12177022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/17/7022>.

MORIWAKI, H., KITAJIMA, S., KATAHIRA, K. "Waste on the roadside, "poi-sute" waste: Its distribution and elution potential of pollutants into environment", **Waste Management**, REF 6, v. 29, n. 3, p. 1192–1197, 2009. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.08.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.017>.

MOROZ, I., SCAPOLIO, L. G. B., CESARINO, I., *et al.* "Toxicity of cigarette butts and possible recycling solutions—a literature review", **Environmental Science and Pollution Research**, 7 jan. 2021. DOI: 10.1007/s11356-020-11856-z. Disponível em:

<http://link.springer.com/10.1007/s11356-020-11856-z>.

MUNARI, C., CORBAU, C., SIMEONI, U., *et al.* "Marine litter on Mediterranean shores: Analysis of composition, spatial distribution and sources in north-western Adriatic beaches", **Waste Management**, v. 49, p. 483–490, 2016. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.12.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.010>.

MURUGAN, K., SURESH, U., PANNEERSELVAM, C., *et al.* "Managing wastes as green resources: cigarette butt-synthesized pesticides are highly toxic to malaria vectors with little impact on predatory copepods", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 11, p. 10456–10470, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0074-3.

NARCISO, C. R. P., REIS, A. H. S., MENDES, J. F., *et al.* "Potential for the Use of Coconut Husk in the Production of Medium Density Particleboard", **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 3, p. 1647–1658, 2021. DOI: 10.1007/s12649-020-01099-x. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01099-x>.

NASCIMENTO, T. A., AVELAR DUTRA, F. V., PIRES, B. C., *et al.* "Preparation and characterization of a composite based on polyaniline, polypyrrole and cigarette filters: Adsorption studies and kinetics of phenylbutazone in aqueous media", **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64450–64459, 2016. DOI: 10.1039/c6ra14071h.

NASKAR, A. K., KEUM, J. K., BOEMAN, R. G. "Polymer matrix nanocomposites for automotive structural components", **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 12, p. 1026–1030, 2016. DOI: 10.1038/nnano.2016.262.

NEHER, B., BHUIYAN, M. M. R., KABIR, H., *et al.* "Thermal properties of palm fiber and palm fiber-reinforced ABS composite", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 3, p. 1281–1289, 2016. DOI: 10.1007/s10973-016-5341-x. .
 NUÑEZ, A. J., STURM, P. C., KENNY, M., *et al.* "Mechanical Characterization of Polypropylene – Wood Flour", 2002.

OGUNDARE, S. A., MOODLEY, V., VAN ZYL, W. E. "Nanocrystalline cellulose isolated from discarded cigarette filters", **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 273–281, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.008>.

OMRANI-FARD, H., ABBASPOUR-FARD, M. H., KHOJASTEHPOUR, M., *et al.* "Gelatin/Whey Protein- Potato Flour Bioplastics: Fabrication and Evaluation", **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 7, p. 2029–2038, 2020. DOI: 10.1007/s10924-020-01748-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01748-1>.

OU, J., WAN, B., WANG, F., *et al.* "Superhydrophobic fibers from cigarette filters for oil spill cleanup", **RSC Advances**, v. 6, n. 50, p. 44469–44474, 2016. DOI: 10.1039/c6ra01303a.

PALANI KUMAR, K., KESHAVAN, D., NATARAJAN, E., *et al.* "Evaluation of

mechanical properties of coconut flower cover fibre-reinforced polymer composites for industrial applications", **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 37, n. 1, p. 3–18, 2021. DOI: 10.1177/1477760619895011.

PANG, C., SHANKS, R. A., DAVER, F. "Bio-composites based on cellulose acetate and kenaf fibers: Processing and properties", **AIP Conference Proceedings**, v. 1593, n. February 2015, p. 350–353, 2014. DOI: 10.1063/1.4873798.

PATNI, N., YADAVA, P., AGARWAL, A., *et al.* "An overview on the role of wheat gluten as a viable substitute for biodegradable plastics", **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 421–430, 2014. DOI: 10.1515/revce-2013-0039.

PEREZ-PUYANA, V., FELIX, M., ROMERO, A., *et al.* "Effect of the injection moulding processing conditions on the development of pea protein-based bioplastics", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 20, p. 1–9, 2016. DOI: 10.1002/app.43306.

PICKERING, K. L., EFENDY, M. G. A., LE, T. M. "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98–112, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.

PU, D., KOU, Y., ZHANG, L., *et al.* "Waste cigarette filters: activated carbon as a novel sorbent for uranium removal", **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 320, n. 3, p. 725–731, 2019. DOI: 10.1007/s10967-019-06502-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06502-z>.

PULS, J., WILSON, S. A., HÖLTER, D. "Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review", **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 152–165, 20 mar. 2011. DOI: 10.1007/s10924-010-0258-0. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-010-0258-0>.

QUÉMÉNEUR, M., CHIFFLET, S., AKROUT, F., *et al.* "Impact of cigarette butts on microbial diversity and dissolved trace metals in coastal marine sediment", **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 240, n. March, p. 106785, ago. 2020. DOI: 10.1016/j.ecss.2020.106785. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771419310741>.

RAHMAN, M. T., MOHAJERANI, A., GIUSTOZZI, F. "Possible Recycling of Cigarette Butts as Fiber Modifier in Bitumen for Asphalt Concrete", **Materials**, v. 13, n. 3, p. 734, 6 fev. 2020. DOI: 10.3390/ma13030734. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/3/734>.

RAMESH, M., PALANIKUMAR, K., REDDY, K. H. "Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. April 2016, p. 558–584, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.094. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.094>.

REBISCHUNG, F., CHABOT, L., BIAUDET, H., *et al.* "Cigarette butts: A small but hazardous waste, according to European regulation", **Waste Management**, v. 82, n.

1272, p. 9–14, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.09.038. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.038>.

RECEITA FEDERAL DO BRASIL. **PORTARIA RFB Nº 59, DE 30 DE JANEIRO DE 2019**. 2019. PORTARIA RFB Nº 59, DE 30 DE JANEIRO DE 2019. Disponível em: <http://normas.receita.fazenda.gov.br/sijut2consulta/link.action?visao=anotado&idAto=98409>. Acesso em: 14 fev. 2022.

RIBEIRO, V. V., PINTO, M. A. S., MESQUITA, R. K. B., *et al.* "Marine litter on a highly urbanized beach at Southeast Brazil: A contribution to the development of litter monitoring programs", **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, n. October 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.111978.

ROBERTSON, R. M., THOMAS, W. C., SUTHAR, J. N., *et al.* "Accelerated degradation of cellulose acetate cigarette filters using controlled-release acid catalysis", **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2266–2272, 2012. DOI: 10.1039/c2gc16635f.

RODER GREEN, A. L., PUTSCHEW, A., NEHLS, T. "Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters", **Journal of Hydrology**, v. 519, n. PD, p. 3466–3474, 2014. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.05.046. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.05.046>.

ROSENBOOM, J. G., LANGER, R., TRAVERSO, G. "Bioplastics for a circular economy", **Nature Reviews Materials**, v. 7, n. 2, p. 117–137, 2022. DOI: 10.1038/s41578-021-00407-8.

SAYEED, M. M. A., SAYEM, A. S. M., HAIDER, J. "Opportunities With Renewable Jute Fiber Composites to Reduce Eco-Impact of Nonrenewable Polymers", **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, v. 35, n. 1, p. 810–821, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11583-8.

SCAPOLIO, L. G. B., MOROZ, I., JR, A. R., *et al.* "Eucalyptus bark residue application for Poly(Vinyl Chloride) composite production: Influence of fiber size and content", **Current Applied Polymer Science**, v. 05, 24 maio 2022. DOI: 10.2174/2452271605666220524105918. Disponível em: <https://www.eurekaselect.com/205167/article>.

SECO PON, J. P., BECHERUCCI, M. E. "Spatial and temporal variations of urban litter in Mar del Plata, the major coastal city of Argentina", **Waste Management**, v. 32, n. 2, p. 343–348, 2012. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.10.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.012>.

SELMAR, D., RADWAN, A., ABDALLA, N., *et al.* "Uptake of nicotine from discarded cigarette butts - A so far unconsidered path of contamination of plant-derived commodities", **Environmental Pollution**, v. 238, p. 972–976, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.01.113.

SHUBHRA, Q. T. H., ALAM, A., QUAIYYUM, M. "Mechanical properties of polypropylene composites", **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26,

n. 3, p. 362–391, 12 abr. 2013. DOI: 10.1177/0892705711428659. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705711428659>.

SIMEONOVA, A., CHUTURKOVA, R., YANEVA, V. "Seasonal dynamics of marine litter along the Bulgarian Black Sea coast", **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 110–118, 2017. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.035>.

SLAUGHTER, E., GERSBERG, R. M., WATANABE, K., *et al.* "Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish", **Tobacco Control**, REF 7, v. 20, n. 1 SUPPL, p. 25–29, 2011. DOI: 10.1136/tc.2010.040170.

SRINIVAS, K., LAKSHUMU NAIDU, A., RAJU BAHUBALENDRUNI, M. V. A. "A review on chemical and mechanical properties of natural fiber reinforced polymer composites", **International Journal of Performability Engineering**, v. 13, n. 2, p. 189–200, 2017. DOI: 10.23940/ijpe.17.02.p8.189200.

SUÁREZ-RODRÍGUEZ, M., MACÍAS GARCIA, C. "There is no such a thing as a free cigarette; lining nests with discarded butts brings short-term benefits, but causes toxic damage", **Journal of Evolutionary Biology**, v. 27, n. 12, p. 2719–2726, 2014. DOI: 10.1111/jeb.12531.

SUÁREZ-RODRÍGUEZ, Monserrat, GARCIA, C. M. "An experimental demonstration that house finches add cigarette butts in response to ectoparasites", **Journal of Avian Biology**, v. 48, n. 10, p. 1316–1321, 2017. DOI: 10.1111/jav.01324.

SUÁREZ-RODRÍGUEZ, Monserrat, LÓPEZ-RULL, I., GARCIA, C. M. Í. "Incorporation of cigarette butts into nests reduces nest ectoparasite load in urban birds: New ingredients for an old recipe?", **Biology Letters**, v. 9, n. 1, p. 10–12, 2013. DOI: 10.1098/rsbl.2012.0931.

SUN, H., LA, P., YANG, R., *et al.* "Innovative nanoporous carbons with ultrahigh uptakes for capture and reversible storage of CO₂ and volatile iodine", **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 210–217, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.015. .

SUN, H., LI, Y., ZHU, Z., *et al.* "Photothermal Conversion Material Derived from Used Cigarette Filters for Solar Steam Generation", **ChemSusChem**, v. 12, n. 18, p. 4257–4264, 2019. DOI: 10.1002/cssc.201901503.

THOMASON, J., JENKINS, P., YANG, L. "Glass fibre strength-A review with relation to composite recycling", **Fibers**, v. 4, n. 2, p. 1–24, 2016. DOI: 10.3390/fib4020018.

TORKASHVAND, J., FARZADKIA, M. "A systematic review on cigarette butt management as a hazardous waste and prevalent litter: control and recycling", **Environmental Science and Pollution Research**, p. 11618–11630, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04250-x.

TV UNESP. **Pesquisa transforma cigarros contrabandeados em pesticida**. 2019. Disponível em: <https://www2.unesp.br/sharer.php?noticia=34723>. Acesso em: 14 fev. 2022.

TV UNESP. **Receita Federal apreende mais 200 mil maços de cigarros na SP-300**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/receitafederal/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/acoes-da-receita-federal/noticias/2021/marco/8a-regiao-fiscal/receita-federal-apreende-mais-200-mil-macos-de-cigarros-na-sp-300>

UBAIDULLAH, M., AHMED, J., AHAMAD, T., *et al.* "Hydrothermal synthesis of novel nickel oxide@nitrogenous mesoporous carbon nanocomposite using costless smoked cigarette filter for high performance supercapacitor", **Materials Letters**, v. 266, p. 127492, 2020. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127492. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127492>.

VÄISÄNEN, T., DAS, O., TOMPPA, L. "A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites", **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 582–596, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.132.

WADALKAR, S. "Design of Precast Concrete Blocks for Paving with the use of Cigarette Butts (Cellulose Acetate)", **International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology**, v. 6, n. 5, p. 2958–2965, 2018. DOI: 10.22214/ijraset.2018.5482.

WAGNER, J. R. **Multilayer flexible packaging**. Second Edition. Oxford, William Andrew Publishing, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520214100061>.

WANG, C., DING, Y., YUAN, Y., *et al.* "Graphene aerogel composites derived from recycled cigarette filters for electromagnetic wave absorption", **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 45, p. 11893–11901, 2015. DOI: 10.1039/c5tc03127c. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC03127C>.

WANG, Q., LIAN, P., WANG, B., *et al.* "Red phosphorus encapsulated in porous carbon derived from cigarette filter solid waste as a promising anode material for lithium-ion batteries", **Ionics**, v. 24, n. 11, p. 3393–3403, 2018. DOI: 10.1007/s11581-018-2487-5.

WANG, W., WANG, M., HUANG, J., *et al.* "High efficiency pyrolysis of used cigarette filters for ester-rich bio-oil through microwave-assisted heating", **Journal of Cleaner Production**, v. 257, p. 120596, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120596. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120596>.

WANG, Y., JIANG, M., YANG, Y., *et al.* "Hybrid Electrode Material of Vanadium Nitride and Carbon Fiber with Cigarette Butt/Metal Ions Wastes as the Precursor for Supercapacitors", **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1914–1921, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.003>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO report on the global tobacco epidemic, 2019**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <http://www.who.int/tobacco/mpower/offer/en/>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO report on the global tobacco epidemic**

2021: addressing new and emerging products. Geneva: World Health Organization. Geneva, [s.n.], 2021. Disponível em:

<https://www.who.int/teams/health-promotion/tobacco-control/global-tobacco-report-2021>.

WRIGHT, S. L., ROWE, D., REID, M. J., *et al.* "Bioaccumulation and biological effects of cigarette litter in marine worms", **Scientific Reports**, v. 5, n. September, 2015. DOI: 10.1038/srep14119. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep14119>.

XIE, Z. T., ASOH, T. A., UYAMA, H. "Superfast flow reactor derived from the used cigarette filter for the degradation of pollutants in water", **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. March, p. 123303, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123303. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123303>.

XIONG, Q., BAI, Q., LI, C., *et al.* "Cost-effective, highly selective and environmentally friendly superhydrophobic absorbent from cigarette filters for oil spillage clean up", **Polymers**, v. 10, n. 10, 2018. DOI: 10.3390/polym10101101.

XU, H., LIU, Y., BAI, Q., *et al.* "Discarded cigarette filter-derived hierarchically porous carbon@graphene composites for lithium-sulfur batteries", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 8, p. 3558–3562, 2019. DOI: 10.1039/c8ta11615f.

YOUSSEF, A. M., EL-GENDY, A., KAMEL, S. "Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites", **Materials Chemistry and Physics**, v. 152, p. 26–33, fev. 2015. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.12.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.004>.

YU, C., HOU, H., LIU, X., *et al.* "The recovery of the waste cigarette butts for N-doped carbon anode in lithium ion battery", **Frontiers in Materials**, v. 5, n. October, p. 1–9, 2018. DOI: 10.3389/fmats.2018.00063.

ZHANG, Jialu, XU, H., GUO, J., *et al.* "Superhydrophobic Polypyrrole-Coated Cigarette Filters for Effective Oil / Water Separation", **Applied Sciences**, 2020.

ZHANG, Juantao, ZHAO, J., ZHANG, N., *et al.* "Synergized action of CuCl on recycled cigarette butts as corrosion inhibitor for N80 steel at 90 °C in 15% HCl", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7264–7272, 2011. DOI: 10.1021/ie102288b.

ZHANG, X., XU, J., LV, Z., *et al.* "Preparation and utilization of cigarette filters based activated carbon for removal CIP and SDS from aqueous solutions", **Chemical Physics Letters**, v. 747, n. March, p. 137343, 2020. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137343. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137343>.

ZHAO, J., ZHANG, N., QU, C., WU, X., *et al.* "Cigarette butts and their application in corrosion inhibition for N80 steel at 90 °C in a hydrochloric acid solution", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 8, p. 3986–3991, 2010. DOI: 10.1021/ie100168s.

ZHAO, J., ZHANG, N., QU, C., ZHANG, J., *et al.* "Comparison of the corrosion inhibitive effect of anaerobic and aerobic cigarette butts water extracts on N80 steel at 90 °c in hydrochloric acid solution", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12452–12460, 2010. DOI: 10.1021/ie1011454.