



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ACETATO DE
CELULOSE, OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CIGARROS PARA SEPARAÇÃO
DE GASES**

ANDRESA PAOLA ESPÍNOLA MELO

Foz do Iguaçu
2025

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ACETATO DE
CELULOSE, OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CIGARROS PARA SEPARAÇÃO
DE GASES**

ANDRESA PAOLA ESPÍNOLA MELO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Andréia Cristina Furtado
Coorientadora: Prof. Dra. Liliane Cristina Battirola

Foz do Iguaçu - PR
2025

ANDRESA PAOLA ESPÍNOLA MELO

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ACETATO DE
CELULOSE, OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CIGARROS PARA SEPARAÇÃO
DE GASES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

ANDREIA CRISTINA FURTADO

Data: 16/01/2026 08:11:49-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientadora: Prof. Dra. Andréia Cristina Furtado
UNILA

Coorientadora: Prof. Dra. Liliane Cristina Battirola
UNIOESTE

Prof. Dr. Glaucio José Gomes
UNILA

Foz do Iguaçu, 16 de dezembro de 2025.

Dedico este trabalho a todos que me ensinaram a persistir quando o caminho parecia longo demais. Aos que me ofereceram amor, paciência e companhia silenciosa nos dias difíceis. A cada abraço, palavra, gesto e presença que me sustentou. Esta vitória é tecida por muitas mãos, além das minhas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço profundamente a Deus, por ser meu refúgio e minha força em todos os momentos de dúvida, cansaço e superação.

À minha família, por me ensinar, desde cedo, o valor do estudo e da dedicação, pelo amor incondicional, incentivo contínuo e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus amigos, que me acolheram nos momentos difíceis, celebraram comigo as conquistas e tornaram o percurso mais leve, ofereço minha profunda gratidão.

Às minhas orientadoras, expresso minha sincera gratidão pela orientação cuidadosa, pela paciência, pelas contribuições valiosas para este estudo e sobretudo por compartilhar conhecimento de forma tão generosa.

Aos professores da banca examinadora, agradeço pela disponibilidade, pelas contribuições e pela atenção dedicada à avaliação deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório da UNILA, agradeço pelo suporte técnico, pela disponibilidade e pela colaboração essencial para a realização dos experimentos deste trabalho.

À Receita Federal de Foz do Iguaçu, pela disponibilização dos cigarros apreendidos, os quais viabilizaram a obtenção da matéria-prima essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao CIBiogás pela disponibilização do biogás empregado nos testes, apoio fundamental para a execução deste estudo.

À UNILA pela formação crítica e interdisciplinar proporcionada, bem como pelo apoio institucional que tornou possível o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a concretização deste trabalho, deixo registrado meu agradecimento.

Comece fazendo o que é necessário; depois, o que é possível. E, de repente, estará fazendo o impossível.

São Francisco de Assis.

RESUMO

Este estudo apresenta a síntese e a avaliação de membranas compósitas de acetato de celulose produzidas a partir de resíduos de cigarros, utilizando fibras dos filtros e tabaco como precursor do carvão ativado. As matérias-primas exibiram características adequadas: o tabaco apresentou morfologia lignocelulósica heterogênea, favorável ao processo de ativação química, enquanto o acetato de celulose e as fibras mostraram alta pureza. As cinco membranas obtidas pelo método NIPS formaram estruturas assimétricas típicas, compostas por *skin layer* densa e subcamada porosa, influenciadas pelo teor de fibras e carvão. As análises de FTIR e EDS confirmaram preservação química do polímero e ausência de contaminantes inorgânicos. Nos testes de separação gasosa, todas as membranas exibiram permeação preferencial de CO₂, com redução da fração de CH₄ no permeado, com seletividades aparentes entre 1,365 e 1,626. A composição contendo apenas acetato de celulose e fibras apresentou o melhor desempenho. Os resultados demonstram potencial técnico para a produção de membranas compósitas a partir de resíduos de cigarros.

Palavras-chave: membranas poliméricas; método NIPS; inversão de fases; separação gasosa; reaproveitamento de resíduos.

RESUMEN

Este estudio presenta la síntesis y la evaluación de membranas compuestas de acetato de celulosa producidas a partir de residuos de cigarrillos, utilizando fibras de los filtros y tabaco como precursor del carbón activado. Las materias primas mostraron características adecuadas: el tabaco presentó una morfología lignocelulósica heterogénea, favorable al proceso de activación química, mientras que el acetato de celulosa y las fibras exhibieron alta pureza. Las cinco membranas obtenidas mediante el método NIPS formaron estructuras asimétricas típicas, compuestas por una skin layer densa y una subcapa porosa, influenciadas por el contenido de fibras y carbón. Los análisis de FTIR y EDS confirmaron la preservación química del polímero y la ausencia de contaminantes inorgánicos. En las pruebas de separación de gases, todas las membranas mostraron permeación preferencial de CO₂, con reducción de la fracción de CH₄ en el permeado y selectividades aparentes entre 1,365 y 1,626. La composición que contenía únicamente acetato de celulosa y fibras presentó el mejor desempeño. Los resultados demuestran el potencial técnico para la producción de membranas compuestas a partir de residuos de cigarrillos.

Palabras clave: membranas poliméricas; método NIPS; inversión de fases; separación de gases; reaprovechamiento de residuos.

ABSTRACT

This study presents the synthesis and evaluation of cellulose acetate composite membranes produced from cigarette waste, using filter fibers and tobacco as a precursor for activated carbon. The raw materials exhibited suitable characteristics: the tobacco showed a heterogeneous lignocellulosic morphology favorable for chemical activation, while the cellulose acetate and fibers displayed high purity. The five membranes obtained through the NIPS method formed typical asymmetric structures composed of a dense skin layer and a porous sublayer, influenced by the fiber and carbon content. FTIR and EDS analyses confirmed the chemical preservation of the polymer and the absence of inorganic contaminants. In the gas separation tests, all membranes exhibited preferential CO₂ permeation, with a reduction of CH₄ in the permeate and apparent selectivities ranging from 1.365 to 1.626. The composition containing only cellulose acetate and fibers showed the best performance. The results demonstrate the technical potential for producing composite membranes from cigarette waste.

Key words: polymeric membranes; NIPS method; phase inversion; gas separation; waste reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da separação por membrana	16
Figura 2 – Comparação entre membrana porosa e membrana densa, ilustrando os mecanismos de transporte e separação.....	20
Figura 3 – Quantidade de cigarros apreendidos anualmente (milhões de maços)...	21
Figura 4 – Gráfico ilustrando a destruição de cigarros (toneladas por ano)	22
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura interna do carvão comum e do carvão ativado.....	23
Figura 6 – Fluxograma das etapas experimentais	26
Figura 7 –(a) Tabaco no estado em que foi recebido; (b) Tabaco após peneiramento, lavagem e secagem	30
Figura 8 –(a) Filtros de cigarro no estado em que foram recebidos; (b) Filtros de acetato de celulose após separação, lavagem e secagem	32
Figura 9 – Esquema das etapas experimentais do processo NIPS	34
Figura 10 – Componentes utilizados no preparo das soluções poliméricas: (a) acetato de celulose; (b) fibras de acetato de celulose; (c) carvão ativado	36
Figura 11 – Soluções poliméricas durante a etapa de incorporação dos componentes: (a) formulação contendo acetato de celulose e fibras; (b) formulação contendo acetato de celulose, fibras e carvão ativado	37
Figura 12 – Placa de vidro imersa em banho de água na etapa de coagulação da membrana.....	38
Figura 13 – Fotografia do sistema experimental para testes de separação de gases com membranas	40
Figura 14 – Analisador utilizado para a análise da composição do gás permeado ..	41
Figura 15 – (a-c) Micrografias do acetato de celulose sob diferentes ampliações ...	43
Figura 16 – (a-c) Micrografias do tabaco sob diferentes ampliações	43
Figura 17 – (a-c) Micrografias das fibras de CA sob diferentes ampliações.....	44
Figura 18 – Espectros de EDS: (a) acetato de celulose; (b) tabaco; (b) fibras.....	44
Figura 19 – Espectros de FTIR do acetato de celulose, tabaco e fibras	45
Figura 20 – (a-c) Micrografias do carvão ativado sob diferentes ampliações.....	47
Figura 21 – Espectro de EDS do carvão ativado	48
Figura 22 – Espectro de FTIR do carvão ativado	49
Figura 23 – Fotografia das membranas sintetizadas das composições 1 a 5	50

Figura 24 – Micrografias das membranas sintetizadas: (coluna 1) superfície brilhante; (coluna 2) superfície opaca; (coluna 3) seções transversais fraturadas	51
Figura 25 – (a-e) Espectro de EDS das membranas das cinco composições.....	53
Figura 26 – Espectro FTIR das membranas das cinco composições	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do acetato de celulose	28
Tabela 2 – Variações nas proporções dos componentes das membranas.....	34
Tabela 3 – Distribuição mássica das composições para preparo das membranas..	35
Tabela 4 – Volume de acetona e água empregados na preparação da solução polimérica	35
Tabela 5 – Teor de umidade, voláteis e cinzas do tabaco.....	42
Tabela 6 – Principais bandas observadas no FTIR do CA comercial	46
Tabela 7 – Principais bandas observadas no FTIR do tabaco	46
Tabela 8 – Principais bandas observadas no FTIR do carvão ativado	49
Tabela 9 – Principais bandas observadas no FTIR das membranas compósitas	54
Tabela 10 – Espessura (μm) das membranas, média e desvio padrão	55
Tabela 11 – Grau de intumescimento G(%) das membranas em etanol e água	56
Tabela 12 – Composição dos gases na alimentação e no permeado	57
Tabela 13 – Razão CH_4/CO_2 , seletividade aparente e fator de enriquecimento	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
CA	Acetato de Celulose
CIBiogás	Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EHT	Electron High Tension
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
IDESF	Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social da Fronteira
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMM	Membranas de Matriz Mixta
MOFs	Metal-Organic Frameworks
NIPS	Non-Solvent Induced Phase Separation
PCI	Poder Calorífico Inferior

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO DE GASES.....	15
3.2 BIOGÁS	17
3.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ACETATO DE CELULOSE.....	19
3.3.1 Resíduos de Cigarros	21
3.4 CARVÃO ATIVADO: PROPRIEDADES E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS	23
3.5 SÍNTESE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	24
4 METODOLOGIA	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	28
4.1.2 Técnicas de Caracterização	28
4.1.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	28
4.1.2.2 <i>Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X</i>	28
4.1.2.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	29
4.1.3 Acetato de Celulose.....	29
4.1.4 Tabaco.....	30
4.1.4.1 <i>Preparação do tabaco</i>	30
4.1.4.2 <i>Determinação do teor de umidade</i>	31
4.1.4.3 <i>Determinação do teor de voláteis</i>	32
4.1.4.4 <i>Determinação do teor de cinzas</i>	32
4.1.5 Filtros de Cigarro (Fibras de Acetato de Celulose).....	32
4.1.5.1 <i>Preparação dos Filtros de cigarro</i>	33
4.2 SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO	33
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	34
4.4 SÍNTESE DAS MEMBRANAS.....	34
4.4.2 Preparo das soluções poliméricas	37
4.4.3 Moldagem e pós-tratamento das membranas.....	39
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	40
4.5.1 Determinação da espessura das membranas.....	40
4.5.2 Teste de intumescimento	40
4.6 TESTE DE SEPARAÇÃO DE GASES COM MEMBRANAS	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	44

5.1.1 Teor de umidade, voláteis e cinzas do tabaco	44
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	44
5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	46
5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	49
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	49
5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	49
5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	50
5.3 RESULTADO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	52
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	55
5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	56
5.3.4 Determinação da espessura das membranas.....	57
5.3.5 Teste de intumescimento	57
5.4 TESTE DE SEPARAÇÃO DE GASES	59
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

A separação de gases por membranas tem se consolidado como uma tecnologia promissora em diversas aplicações industriais, especialmente por oferecer alternativas mais eficientes e sustentáveis em comparação aos processos convencionais, como destilação criogênica e adsorção (Habert *et al.*, 2006). Trata-se de uma técnica baseada no transporte seletivo de moléculas gasosas através de uma barreira semipermeável, resultando em duas fases distintas: uma enriquecida pelo componente mais permeável e outra com o retido (Yang *et al.*, 2010).

O uso de membranas poliméricas para separação de gases iniciou-se nos anos 1980, quando Kimura e Walmet desenvolveram sistemas capazes de separar misturas sintéticas de dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), demonstrando o potencial da tecnologia (Yang *et al.*, 2010). Desde então, diversos materiais têm sido explorados para a produção de membranas, incluindo polímeros de alto desempenho, compósitos e membranas compósitas, com vistas a melhorar parâmetros de seletividade, permeabilidade e estabilidade (Pandey, 2001).

Nos últimos anos, cresce o interesse pelo uso de polímeros sustentáveis, como o acetato de celulose, e pelo desenvolvimento de membranas compósitas ou membranas de matriz mista (MMM), que combinam diferentes materiais para superar limitações clássicas. Entre essas limitações encontra-se o limite de Robeson, que estabelece uma relação empírica entre permeabilidade e seletividade, impondo um trade-off que restringe o desempenho das membranas poliméricas convencionais (Robeson, 1991; Robeson, 2008). A busca por materiais híbridos e aditivos funcionais tem sido uma estratégia relevante para deslocar esse limite, permitindo aprimoramento simultâneo da seletividade e permeabilidade (Cherubini, 2012).

Apesar de suas vantagens, membranas poliméricas apresentam limitações mecânicas, térmicas e químicas, especialmente quando utilizadas em condições mais severas de operação. Para transpor essas limitações, materiais de reforço podem ser incorporados à matriz polimérica para formar membranas compósitas. Entre os aditivos amplamente investigados, o carvão ativado destaca-se devido à elevada área superficial, estrutura altamente porosa e capacidade de adsorver seletivamente diferentes espécies químicas (Cambuim, 2009). Essas características favorecem mecanismos como adsorção—

difusão e contribuem para o aumento da permeabilidade e potencialmente da seletividade. Além disso, sua produção a partir de resíduos lignocelulósicos e rejeitos sólidos torna o material ambientalmente atrativo e alinhado às demandas por tecnologias sustentáveis de separação (Marsh Rodríguez-Reinoso, 2006; Mahanim *et al.*, 2011).

Nesse contexto, o reaproveitamento de resíduos sólidos tornou-se um tema central no desenvolvimento de novos materiais. No Brasil, a geração de resíduos dispostos inadequadamente aumentou 16% na última década, passando de 25,3 milhões de toneladas em 2010 para 29,4 milhões em 2019 (Bocchini, 2020). Entre esses resíduos, os filtros de cigarro representam um problema ambiental crítico devido à sua lenta degradação, à presença de substâncias tóxicas adsorvidas e ao grande volume descartado diariamente (Novotny, 2009; Parker, 2017). Além disso, sua composição majoritária de acetato de celulose evidencia o potencial de reaproveitamento desse material.

O cenário brasileiro apresenta ainda um agravante: o elevado volume de cigarros contrabandeados, especialmente na região de fronteira com o Paraguai. Segundo o Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social de Fronteira (IDESF, 2015), os prejuízos anuais associados ao contrabando ultrapassam R\$ 100 bilhões. Em Foz do Iguaçu, um dos principais pontos de apreensão, a Receita Federal registrou em 2021 um recorde histórico de destruição de produtos ilícitos, totalizando mais de 9,2 mil toneladas de cigarros, o equivalente a 307 milhões de maços (Receita Federal, 2022).

Considerando que os filtros de cigarro são compostos principalmente por fibras de acetato de celulose, sua valorização em tecnologias de separação gasosa surge como alternativa promissora, tanto para melhorar propriedades mecânicas das membranas quanto para reduzir impactos ambientais associados ao descarte inadequado de resíduos (Benavente *et al.*, 2020).

Diante desse panorama, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e avaliar membranas compósitas de acetato de celulose incorporando fibras e carvão ativado obtidos de filtros de cigarro e tabaco apreendidos pela Receita Federal de Foz do Iguaçu, visando sua aplicação em processos de separação de gases. Essa abordagem alia inovação tecnológica e mitigação de problemas ambientais associados ao descarte de resíduos derivados do cigarro.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar membranas compósitas utilizando diferentes combinações de materiais, incluindo acetato de celulose comercial, fibras de acetato de celulose e carvão ativado obtidos a partir dos filtros de cigarro e tabaco apreendidos pela Receita Federal de Foz do Iguaçu, para aplicação na separação de gases, enfatizando o reaproveitamento de materiais descartados e o avanço tecnológico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e caracterizar as propriedades físico-químicas do acetato de celulose presente nos filtros de cigarros apreendidos.
- Sintetizar carvão ativado a partir do tabaco obtido dos cigarros apreendidos.
- Desenvolver membranas compósitas a partir de misturas envolvendo diferentes proporções de acetato de celulose comercial, fibras de acetato de celulose extraída dos filtros de cigarro, e carvão ativado obtido do tabaco dos cigarros.
- Caracterizar estruturalmente as membranas produzidas, avaliando parâmetros como porosidade, seletividade, permeabilidade e resistência mecânica.
- Testar a eficiência de membranas compósitas na separação de gases e comparar seu desempenho com membranas convencionais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO DE GASES

A tecnologia de separação de gases por membranas ganhou destaque a partir da década de 1980, quando estudos pioneiros demonstraram o potencial de membranas poliméricas para separar misturas como CO₂/CH₄, típicas de biogás e gás natural ácido (Yang *et al.*, 2014). Desde então, esse método tem recebido crescente atenção devido ao menor consumo energético, operação mais simples e impacto ambiental reduzido quando comparado a processos convencionais como absorção química, adsorção e separação criogênica (Escobar *et al.*, 2015; Cerveira, 2016).

De modo geral, membranas podem ser definidas como barreiras seletivas que restringem a passagem total ou parcial de determinadas espécies, permitindo que gases com maior afinidade ou mobilidade atravessem mais rapidamente o material (Javaid, 2005; Kim *et al.*, 2014). Em uma operação típica de permeação gasosa, a mistura é alimentada ao lado de alta pressão da membrana. Gases mais permeáveis atingem o lado permeado, enquanto os menos permeáveis permanecem concentrados no retentado, resultando em correntes enriquecidas conforme seus coeficientes de transporte (Silva, 2013).

Além das vantagens operacionais, a tecnologia de separação gasosa por membranas se destaca pela modularidade e pela facilidade de integração a diferentes processos industriais. Sistemas de membranas podem ser instalados em série ou paralelo, possibilitando ajustes finos no grau de purificação, bem como ampliações de capacidade sem alterações estruturais significativas. Outra característica importante é a ausência de reagentes químicos, o que reduz a geração de resíduos secundários e minimiza os custos associados ao tratamento de efluentes, que é considerada uma limitação comum em técnicas como absorção química e regeneração de adsorventes sólidos (Baker, 2014). Esses fatores têm impulsionado o uso de membranas em aplicações emergentes, como captura de carbono, purificação de hidrogênio e *upgrading* de biogás.

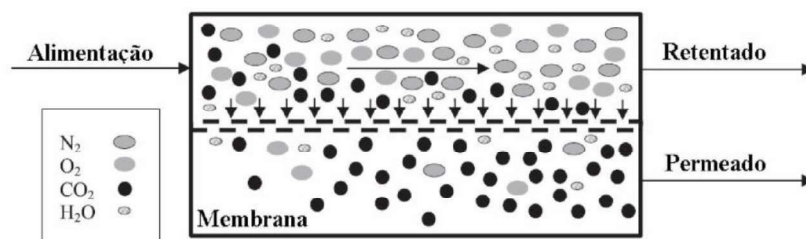
O desempenho das membranas em separação de gases depende diretamente das propriedades físico-químicas do material polimérico utilizado, incluindo sua morfologia, cristalinidade e interação intermolecular. Polímeros rígidos e altamente

condensáveis tendem a apresentar seletividade elevada, enquanto estruturas mais flexíveis favorecem a permeabilidade. O desenvolvimento de novas composições, como membranas compósitas ou de matriz mista, busca justamente equilibrar essas propriedades, incorporando partículas porosas ou inorgânicas que atuam como microcanais adicionais para o transporte seletivo (Robeson, 2008; Tong *et al.*, 2021).

3.1.1 Separação de Gases por Membranas

A separação por membrana, ilustrada na Figura 1, é um processo de separação física, onde uma corrente gasosa de alimentação contendo duas ou mais substâncias é separada por uma barreira semipermeável, originando duas correntes: uma de materiais retidos e outra das substâncias permeadas.

Figura 1 – Ilustração da separação por membrana



Fonte: Arruda, 2018.

A separação também pode ser influenciada por mecanismos complementares, especialmente em membranas compósitas ou de matriz mista. A incorporação de partículas porosas, como carvão ativado, adiciona ao sistema componentes adicionais de adsorção–difusão, capazes de aumentar seletivamente a sorção e, assim, melhorar a seletividade global (Regmi, 2021; Manfrin, 2021). Além disso, alterações na microestrutura, como mudanças na cristalinidade ou na densidade de empacotamento da matriz polimérica, também contribuem para o desempenho final da membrana (Bashir *et al.*, 2024).

Além dos mecanismos intrínsecos de transporte, a eficiência de uma membrana para separação gasosa pode ser avaliada por meio da seletividade aparente, parâmetro que expressa a capacidade da membrana de enriquecer um componente gasoso em relação a outro. (Dai *et al.*, 2016).

A seletividade aparente entre dois gases i e j é definida pela razão entre as proporções relativas desses gases na corrente permeada e na corrente de alimentação, conforme a Equação 1.

$$(a_{ij}^*) = \frac{\left(\frac{y_i}{y_j}\right)_{\text{alimentação}}}{\left(\frac{y_i}{y_j}\right)_{\text{permeado}}} \quad (1)$$

em que y_i e y_j representam as frações molares ou volumétricas dos gases na mistura.

Esse conceito é amplamente utilizado em estudos preliminares de separação de CO_2/CH_4 , especialmente na purificação de biogás, onde a variação da composição já fornece informação suficiente para comparar o desempenho relativo de membranas (Liu *et al.*, 2020).

No biogás, por exemplo, a diferença de solubilidade é o principal fator que favorece a remoção de CO_2 , pois esse gás interage mais intensamente com grupos funcionais da cadeia polimérica. Por outro lado, o CH_4 tende a ser menos solúvel e menos permeável, ficando retido no lado de maior pressão, o que permite seu enriquecimento (Baker; Low, 2014).

Assim, a separação gasosa por membranas constitui um processo regido por interações físico-químicas entre o polímero e as moléculas gasosas. Para sistemas contendo CO_2 e CH_4 , compreender esses mecanismos é fundamental para projetar membranas mais eficientes, estáveis e economicamente viáveis.

3.2 BIOGÁS

O biogás é o produto gasoso resultante da digestão anaeróbia de matéria orgânica, sendo considerado uma fonte renovável de energia com elevado potencial para substituição parcial dos combustíveis fósseis (Trentin *et al.*, 2016). Sua geração ocorre em condições de ausência de oxigênio, com atuação sequencial de comunidades microbianas que convertem compostos complexos em moléculas simples, culminando na produção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de pequenas frações de outros gases (Ryckebosch *et al.*, 2011).

A composição do biogás depende diretamente do tipo de substrato, da operação do biodigestor, temperatura, pH e tempo de retenção hidráulica. Entretanto, valores típicos relatados na literatura apontam concentrações de CH₄) entre 50–75%, CO₂ entre 25 e 40%, e traços de H₂S, NH₃, O₂, N₂, H₂ e compostos orgânicos voláteis (CIBiogás, 2018; Ryckebosch *et al.*, 2011).

Do ponto de vista energético, o teor de CH₄ é determinante. O poder calorífico inferior do biogás varia proporcionalmente à fração de metano, podendo alcançar valores entre 17.000 e 26.000 kJ·kg⁻¹ quando o CH₄ está entre 60 e 75% (Avellar, 2001 *apud* CIBiogás, 2018). Em contrapartida, o CO₂ é um gás inerte do ponto de vista energético, diminuindo o PCI e reduzindo a eficiência de uso em motores ou sistemas de combustão (Trentin, 2017).

Além de CH₄ e CO₂, o biogás pode conter contaminantes que comprometem equipamentos, como o H₂S, corrosivo e tóxico, que acelera processos de degradação em motores e tubulações. Também estão presentes traços de água, siloxanos, amônia e hidrocarbonetos halogenados, que podem causar incrustações, abrasão, desgaste de superfícies e redução da vida útil de motores e membranas (Trentin *et al.*, 2016). De acordo com Yang *et al.* (2014), estas impurezas reduzem significativamente a eficiência energética do sistema e podem inviabilizar o uso direto do biogás.

Por esses motivos, o biogás bruto necessita passar por processos de purificação, removendo CO₂, H₂S, H₂O e outros compostos indesejáveis até atingir concentrações de CH₄ adequadas ao uso como combustível. No Brasil, a Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) n.º 08/2015 estabelece que o biometano destinado aos setores veicular, comercial e residencial deve apresentar pelo menos 96,5% em mol de CH₄ quando oriundo de resíduos agrossilvipastoris, o que reforça a necessidade de processos eficientes de separação e purificação (ANP, 2018).

Em plantas industriais, os processos convencionais incluem absorção química, lavagem com água, adsorção por pressão e separação por membranas, sendo esta última uma das alternativas mais sustentáveis e tecnicamente promissoras (Trentin *et al.*, 2016).

3.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ACETATO DE CELULOSE

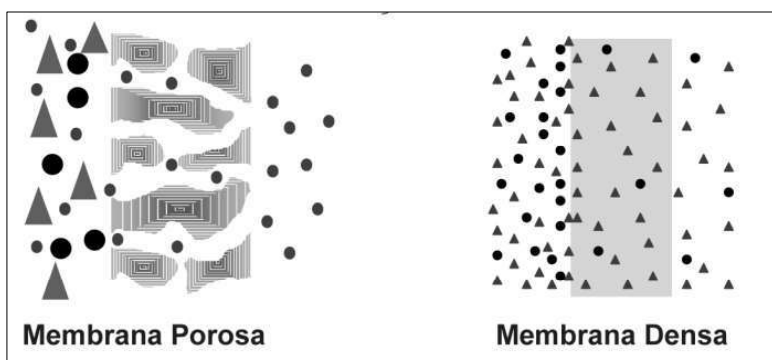
O acetato de celulose (CA) é um polímero derivado da acetilação parcial ou total da celulose, sendo amplamente utilizado na produção de membranas poliméricas devido às suas propriedades estruturais, térmicas e químicas favoráveis. Trata-se de um material semicristalino, de origem renovável, com boa processabilidade e capacidade de formar filmes densos ou assimétricos por técnicas de inversão de fases, características que o tornam um dos biopolímeros mais aplicados em filtração, purificação de água, separação gasosa e processos de eletrodialise (Torre-Celeizabal *et al.*, 2018). O CA destaca-se também por sua elevada compatibilidade com agentes modificadores, como cargas inorgânicas, partículas carbonáceas e aditivos plastificantes, o que permite ajustar sua permeabilidade, seletividade e resistência mecânica.

Do ponto de vista estrutural, as propriedades do CA dependem fortemente do grau de substituição, que determina a proporção de grupos acetato presentes na cadeia. Membranas com grau de substituição intermediário apresentam maior estabilidade físico-química, bom equilíbrio entre cristalinidade e flexibilidade, além de adequados níveis de hidrofobicidade, fatores essenciais para promover transporte seletivo de moléculas e gases (Athira *et al.*, 2020). Em processos de separação gasosa, essa combinação estrutural contribui para seletividades moderadas de CO₂/CH₄, devido à maior solubilidade do CO₂ na matriz do CA e à relativa rigidez das regiões semicristalinas que limitam a difusão do CH₄.

A porosidade desempenha um papel crucial no desempenho de membranas de acetato de celulose. Em membranas densas, o transporte ocorre exclusivamente por solução-difusão, sendo controlado pela solubilidade e mobilidade das moléculas dentro da matriz polimérica. Já em membranas assimétricas obtidas por inversão de fases, a presença de uma subcamada altamente porosa favorece o fluxo de permeado, reduz a resistência à difusão e aumenta a permeabilidade. Por outro lado, poros excessivamente grandes ou interconectados na camada seletiva podem resultar em permeação não seletiva, diminuindo a capacidade da membrana de discriminar moléculas, especialmente em sistemas CO₂/CH₄. Assim, o controle da morfologia, tamanho de poro, distribuição e conectividade são fundamentais para otimizar o equilíbrio entre permeabilidade e seletividade (Nayak, 2021). A Figura 2 apresenta um esquema mostrando a diferença entre membranas porosas e densas, destacando como o mecanismo de

transporte difere entre elas e como isso influencia a separação e a seletividade em processos de separação gasosa.

Figura 2 – Comparação entre membrana porosa e membrana densa, ilustrando os mecanismos de transporte e separação



Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega, 2006, p.17.

Em seu estudo mais recente, *Bashir et al. (2024)* apresentaram uma revisão abrangente sobre avanços tecnológicos envolvendo membranas de CA, destacando sua elevada estabilidade térmica, baixa tendência à plasticização e forte afinidade por CO₂, o que o torna um dos principais polímeros utilizados em separação gasosa por solução-difusão. Os autores ressaltam que membranas de CA podem ser facilmente modificadas por técnicas como *blending*, adição de nanopartículas, reticulação e incorporação de carvão ativado, permitindo ganhos simultâneos em permeabilidade e seletividade.

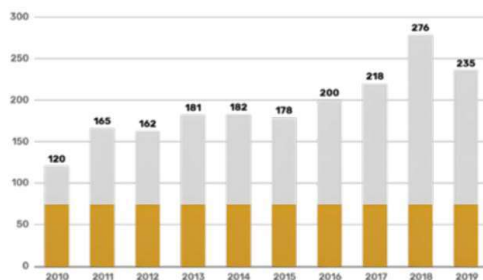
Além de sua relevância em pesquisa, o CA apresenta uma característica estratégica: pode ser obtido de fontes residuais. Na indústria tabagista, resíduos sólidos como aparas de filtros e barras de acetato de celulose são gerados durante o processamento industrial. Segundo *Silva et al. (2024)*, esses resíduos apresentam composição adequada para a produção de novas membranas assimétricas, sendo capazes de formar filmes homogêneos e visualmente regulares, mesmo sem modificações estruturais significativas. Embora membranas produzidas apenas com CA residual possam apresentar limitações mecânicas, como baixa resistência a pressões superiores a 0,5 bar, sua estrutura e pureza são suficientes para uso em novas composições e no desenvolvimento de membranas compósitas com maior desempenho (*Silva et al., 2024*).

3.3.1 Resíduos de Cigarros

Além da grande quantidade de resíduos resultantes da indústria tabagista, o descarte inadequado de resíduos derivados do cigarro representa um grave problema ambiental no Brasil e no mundo. Entre esses resíduos, destacam-se os filtros de cigarro, compostos majoritariamente por acetato de celulose, um polímero que apresenta baixa biodegradabilidade, persistência ambiental prolongada e elevada capacidade de adsorver substâncias tóxicas (Silva *et al.*, 2024). No contexto brasileiro, a situação é agravada pelo alto índice de contrabando de cigarros, especialmente na fronteira com o Paraguai. Segundo o Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social da Fronteira (IDESF, 2015), o contrabando gera ao país um prejuízo anual estimado em R\$ 100 bilhões, devido à perda de arrecadação, distorções de mercado e impactos sociais.

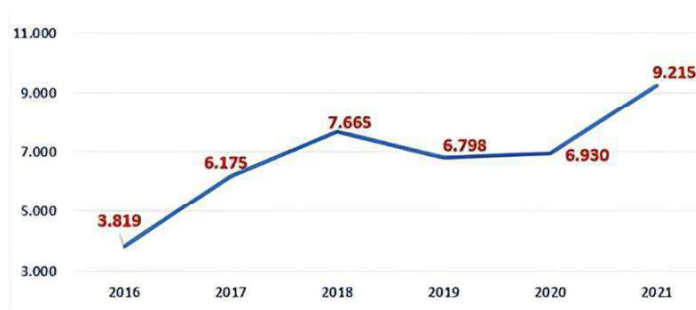
Na região de Foz do Iguaçu, que representa um dos principais corredores de entrada de mercadorias ilegais no Brasil, o cigarro constitui a mercadoria mais frequentemente apreendida. Em 2015, a apreensão de cigarros representou 67,44% de todas as mercadorias confiscadas pela Receita Federal, evidenciando a magnitude da atividade ilícita na fronteira (IDESF, 2015). Dados mais recentes, no entanto, indicam uma redução dessa participação relativa, uma vez que, embora os cigarros permaneçam entre os principais itens apreendidos, sua representatividade percentual no total de apreensões diminuiu nos últimos anos, em função do aumento da diversidade de mercadorias ilícitas fiscalizadas.

A relevância desse problema torna-se ainda mais evidente quando se observa a evolução temporal das apreensões, apresentada na Figura 3. Os dados demonstram que, entre 2010 e 2019, houve um crescimento expressivo no volume absoluto de cigarros apreendidos, atingindo picos superiores a 270 milhões de maços por ano, o que reflete tanto a intensificação das ações de fiscalização quanto a persistência das rotas de contrabando na fronteira Brasil–Paraguai. Esse comportamento ascendente evidencia que, apesar da redução percentual relativa ao longo do tempo, o contrabando de cigarros permanece como uma das principais atividades ilícitas da região, reforçando a necessidade de estratégias mais eficazes para o controle, destinação e reaproveitamento dos resíduos gerados por essas apreensões.

Figura 3 – Quantidade de cigarros apreendidos anualmente (milhões de maços)

Fonte: Receita Federal, 2020.

Paralelamente, em relatório oficial, a Receita Federal informou que, em 2021, foram destruídas mais de 9,2 mil toneladas de cigarros contrabandeados, conforme apresentado na Figura 4, o que corresponde a aproximadamente 307 milhões de maços, com valor estimado superior a R\$ 1,5 bilhão (Receita Federal, 2022). A análise da série temporal evidencia que, após um crescimento entre 2016 e 2018, houve redução em 2019 e estabilização em 2020, comportamento associado às restrições operacionais e logísticas impostas pela pandemia de COVID-19, que impactaram tanto as ações de fiscalização quanto os processos de destruição de mercadorias apreendidas. O aumento observado em 2021 pode estar relacionado à retomada gradual das atividades presenciais e administrativas. Ressalta-se, contudo, que dados mais recentes indicam uma possível redução desses volumes nos anos subsequentes, acompanhando a normalização das operações e a reorganização das estratégias de combate ao contrabando.

Figura 4 – Gráfico ilustrando a destruição de cigarros (toneladas por ano)

Fonte: Receita Federal, 2022.

Além das questões econômicas e sociais, o descarte de filtros e resíduos derivados do cigarro contribui significativamente para a poluição ambiental. A destruição desses materiais, usualmente realizada por incineração, gera resíduos sólidos e emissões atmosféricas contendo compostos tóxicos e microplásticos, que agravam ainda mais a

problemática ambiental associada ao descarte inadequado desses resíduos.

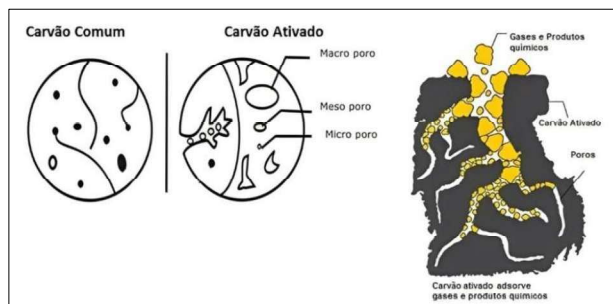
Globalmente, estima-se que mais de 4,5 trilhões de bitucas sejam descartadas todos os anos, tornando-as o item de lixo mais encontrado em praias e áreas urbanas (Earthday, 2024). Esses resíduos contaminam solos e corpos d'água com nicotina, metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e microplásticos, podendo afetar severamente ecossistemas aquáticos e terrestres (Oceancare, 2023).

3.4 CARVÃO ATIVADO: PROPRIEDADES E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS

O carvão ativado é um material carbonáceo altamente poroso, caracterizado por uma energia superficial elevada e capacidade significativa de adsorção, o que o torna amplamente empregado em processos de purificação de gases e líquidos. Sua estrutura é formada por grafite desordenada, com macroporos, mesoporos e microporos que possibilitam tanto o transporte de massa quanto a sorção intensiva de molécula. Essa morfologia incrementa a área superficial específica, frequentemente superior a $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e volumes de poro maiores que $0,2 \text{ mL g}^{-1}$, parâmetros críticos para adsorção eficiente (Scholz, 2023).

A morfologia do carvão ativado caracteriza-se por uma superfície altamente irregular e fragmentada, composta por cavidades, fissuras e uma rede hierárquica de poros que variam de micro a macro dimensões. Essa estrutura confere ao material elevada área superficial e capacidade de adsorver seletivamente diferentes moléculas, de acordo com o tamanho e a acessibilidade dos poros. A Figura 5 ilustra esquematicamente as diferenças estruturais entre o carvão comum e o carvão ativado, destacando a presença de macroporos, mesoporos e microporos.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura interna do carvão comum e do carvão ativado



Fonte: Lactea, 2023.

Embora adsorventes zeolíticos e materiais mais recentes, como estruturas metal-orgânicas (MOFs), apresentem elevada seletividade para determinados pares gasosos, os carvões ativados permanecem relevantes em aplicações de separação de gases, sobretudo em sistemas industriais e ambientais, devido à sua adsorção moderada, estrutura porosa hierárquica, menor sensibilidade à umidade e viabilidade econômica. Essas características continuam favorecendo processos como a separação CO₂/CH₄ e a purificação de biogás, conforme discutido em estudos clássicos e corroborado por análises contemporâneas (Sircar, 1996).

A incorporação de carvão ativado em membranas influencia o desempenho por dois principais mecanismos: (i) aumento da sorção seletiva da molécula-alvo (por exemplo, CO₂) nos microporos do carvão, elevando o termo de solubilidade no modelo solução-difusão; e (ii) modificação da microestrutura polimérica ao redor da partícula, criando caminhos preferenciais ou alterando o empacotamento da matriz, o que pode favorecer a difusão seletiva e melhorar a permeabilidade conjunta (Lewis *et al.*, 2023).

Apesar de seu alto desempenho, o uso do carvão ativado em membranas exige atenção a aspectos como compatibilidade polímero-partícula, densidade de aglomeração, vazios interfaciais e uniformidade da dispersão, pois falhas nessas áreas podem comprometer a seletividade e favorecer permeação não seletiva (Lewis *et al.*, 2023). Ainda, sua regeneração ou ciclo de vida em sistemas de separação pode representar um desafio operacional, sendo necessário considerar reatividade química, estabilidade estrutural e impacto potencial de contaminantes adsorvidos (Scholz, 2023).

3.5 SÍNTESE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

O processo de produção de membranas poliméricas por Inversão de Fase Induzida por Não-Solvente (*Non-Solvent Induced Phase Separation – NIPS*) é um dos métodos mais amplamente utilizados para obtenção de membranas assimétricas, especialmente quando se empregam polímeros como o acetato de celulose. Trata-se de uma técnica robusta, versátil e eficiente, capaz de produzir membranas com camada superior densa e seletiva, suportada por uma subcamada porosa, estrutura considerada ideal para aplicações de separação gasosa, purificação de biogás e processos de adsorção-difusão (Kahrs *et al.*, 2020).

O NIPS consiste, essencialmente, na preparação de uma solução polimérica (*dope*) formada por um polímero, um ou mais solventes. Após sua deposição em forma de filme ou solução sobre um suporte adequado, o sistema entra em contato com um banho coagulante contendo um não-solvente, normalmente água. A partir desse momento, inicia-se um processo de troca de massas entre solvente e não-solvente, que desencadeia a separação de fases dentro da solução polimérica, resultando na solidificação do polímero e na formação da membrana (Trentin *et al.*, 2016).

Durante o processo, a rápida difusão do não-solvente para dentro da solução e a difusão do solvente para o banho coagulante determinam o grau de porosidade da subcamada e a espessura da camada densa superior. Uma taxa de troca rápida tende a gerar estruturas com *macrovoides*, enquanto trocas mais lentas resultam em morfologias uniformes e poros menores (Basile e Gugliuzza, 2019). A etapa de evaporação prévia antes da imersão, chamada *evaporation time*, também influencia diretamente a formação da camada densa, sendo frequentemente ajustada para controlar a permeabilidade da membrana. Além dos aspectos físico-químicos envolvidos, o método NIPS apresenta vantagens operacionais significativas. É um processo de baixo custo, capaz de ser realizado à temperatura ambiente, com boa reprodutibilidade e aplicável a diferentes tipos de polímeros.

Além de sua versatilidade, o processo NIPS permite um controle refinado da morfologia final da membrana por meio da escolha criteriosa dos solventes, não-solventes, aditivos e das condições de evaporação. A seleção do solvente é particularmente importante, pois determina a miscibilidade com o não-solvente e afeta a cinética de separação de fases. Solventes clássicos, como acetona, dimetilacetamida e N-metil-2-pirrolidona apresentam diferentes graus de afinidade com a água, o que influencia diretamente a formação de poros, a estrutura interna e a integridade da camada densa seletiva (Kahrs *et al.*, 2020).

Outra característica importante do método NIPS é sua grande compatibilidade com a produção de membranas compósitas ou de matriz mista. Como as partículas são dispersas diretamente na solução polimérica antes da imersão, o método favorece a incorporação homogênea de cargas inorgânicas, materiais carbonáceos e nanopartículas funcionais. Esses aditivos podem modificar seletivamente parâmetros como rugosidade, tamanho de poro, formação de *macrovoides* e permeabilidade, contribuindo

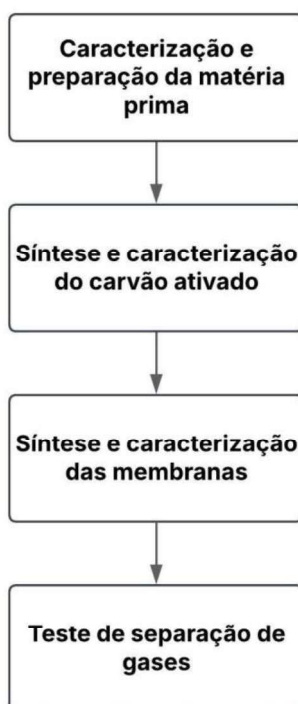
para melhorar o desempenho da membrana conforme a aplicação desejada (Trentin, 2017). Estudos mostram que a presença de partículas porosas durante o NIPS pode alterar a cinética de *demixing*, resultando em estruturas mais abertas ou mais densas, dependendo da compatibilidade entre matriz e carga (Manfrin, 2021). Essa flexibilidade faz com que o método NIPS continue sendo um dos mais empregados dentro da ciência e engenharia de membranas.

4 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho foi estruturada de forma a permitir o desenvolvimento e avaliação do desempenho de membranas compósitas produzidas a partir de acetato de celulose, fibras de celulose, e carvão ativado obtido de resíduos de cigarro. As etapas experimentais foram organizadas de maneira sequencial para assegurar a adequada caracterização da matéria-prima, a síntese das membranas e a análise de sua eficiência na separação de gases.

A Figura 6 apresenta o fluxograma das etapas desenvolvidas ao longo do estudo, abrangendo desde a caracterização inicial da matéria prima até a avaliação das membranas após o uso no processo de separação gasosa. Nos tópicos subsequentes, cada uma dessas etapas será detalhada, contemplando os procedimentos, materiais e equipamentos empregados.

Figura 6 – Fluxograma das etapas experimentais



Fonte: Autora.

4.1 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.2 Técnicas de Caracterização

Com o objetivo de avaliar a integridade físico-química e estrutural das matérias-primas utilizadas na síntese das membranas, todas foram submetidas aos mesmos procedimentos de caracterização. As análises incluíram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica MEV foi empregada para a análise morfológica, as amostras de acetato de celulose comercial, fibras de acetato de celulose e tabaco foram fixadas em *stubs* metálicos utilizando fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, procedeu-se à metalização com liga de ouro-paládio até atingir espessura aproximada de 6–9 nm, utilizando o equipamento SC7620 Quorum Mini Sputter Coater/Glow Discharge System. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10, operando a 10 kV. Esse procedimento permitiu avaliar a textura superficial, a organização estrutural e possíveis irregularidades presentes nos materiais. Os parâmetros específicos de aquisição encontram-se registrados na barra inferior das micrografias apresentadas na seção de resultados.

4.1.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X

A composição elementar do acetato de celulose comercial, das fibras de acetato de celulose provenientes dos filtros de cigarro e do tabaco foi determinada por EDS, empregando-se o detector INCA x-act, Oxford Instruments, modelo 51-ADD0048. Para evitar interferências decorrentes da camada metálica utilizada nas análises de MEV, o EDS foi realizado em amostras não metalizadas. Esse procedimento permitiu identificar os elementos constituintes de cada material e verificar a presença de possíveis resíduos ou contaminantes inorgânicos associados à sua origem ou processamento.

4.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica FTIR foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes no acetato de celulose comercial, nas fibras de acetato de celulose provenientes dos filtros de cigarro e no tabaco. As análises foram realizadas em modo de transmitância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro. Esses parâmetros permitiram obter sinais com adequada definição e sensibilidade para avaliar a composição química dos materiais e verificar sua integridade estrutural antes da etapa de síntese das membranas pelo método NIPS.

4.1.3 Acetato de Celulose

O acetato de celulose utilizado neste estudo corresponde ao componente majoritário das composições das membranas compósitas, atuando como matriz polimérica responsável pela formação da estrutura densa superior no processo de inversão de fases. Trata-se de um polímero semicristalino obtido pela acetilação parcial da celulose, caracterizado por boa processabilidade, estabilidade térmica moderada, resistência mecânica e solubilidade em diferentes solventes orgânicos, propriedades que o tornam amplamente empregado na produção de membranas para separação de gases especialmente em sistemas CO_2/CH_4 (Bashir *et al.*, 2024).

O material comercial utilizado apresenta elevado grau de pureza e foi empregado tal como recebido, sem necessidade de pré-tratamento, permanecendo armazenado adequadamente para evitar absorção de umidade ou contaminação. As informações técnicas fornecidas pelo fabricante do acetato de celulose adotado neste trabalho estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do acetato de celulose

Propriedade	Descrição / Valor
Fabricante	Eastman Chemical Company
Aditivos	Livre de aditivos
Massa molar média numérica (Mn)	50.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (50 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Teor de grupos acetila	38,7 % em massa
Estado físico	Sólido (pó)
Pureza declarada	Fornecido como grau analítico / livre de aditivos

Fonte: Adaptado de Battirola *et al.*, 2017.

4.1.4 Tabaco

O tabaco utilizado neste estudo foi obtido a partir de cigarros apreendidos pela Receita Federal, constituindo um resíduo industrial não consumido e sem histórico de exposição à combustão. Esse material foi empregado como matéria-prima para a síntese do carvão ativado utilizado nas membranas compósitas. Por se tratar de um resíduo heterogêneo e sujeito a variações inerentes ao processo industrial de fabricação de cigarros, tornou-se necessário caracterizá-lo de forma abrangente, uma vez que sua composição inicial influencia diretamente o rendimento da pirólise e as propriedades estruturais do carvão ativado obtido.

A caracterização físico-química foi conduzida com o objetivo de determinar os teores de umidade, voláteis e cinzas presentes no tabaco, parâmetros fundamentais para avaliar seu comportamento térmico e sua composição proximal antes da etapa de carbonização.

4.1.4.1 Preparação do tabaco

Para a preparação, o tabaco foi recebido já separado do papel e do filtro que compõem o cigarro, o material foi inicialmente submetido a uma triagem manual para remoção de resíduos provenientes do processo de fabricação, seguida de peneiramento com peneira de 2mm de abertura de malha para padronização granulométrica.

A Figura 7(a) apresenta o tabaco no estado em que foi inicialmente recebido, ainda contendo possíveis impurezas provenientes do processo de descarte e manuseio. Em seguida, o material foi submetido à lavagem com água destilada, com o objetivo de remover partículas indesejadas, resíduos solúveis e impurezas superficiais que poderiam interferir nas etapas posteriores do processo.

Após a etapa de lavagem, o tabaco foi submetido à secagem completa em estufa da marca LUCADAMA, modelo LUCA-80/100, operando a 60 °C por um período de 24 h, visando à remoção da umidade residual e à obtenção de um material com características mais homogêneas. Esse procedimento resultou em um sólido seco e estável, adequado para a etapa subsequente de processamento, conforme ilustrado na Figura 7(b). Ao final do processo, o tabaco seco foi armazenado em dessecador até sua utilização na etapa subsequente de síntese do carvão ativado.

Figura 7 – (a) Tabaco no estado em que foi recebido; (b) Tabaco após peneiramento, lavagem e secagem



Fonte: Autora.

4.1.4.2 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade do tabaco foi determinado por método gravimétrico. Inicialmente, um cadinho de porcelana foi seco em estufa LUCADEMA, modelo LUCA-80/100 a 130 °C por 30 minutos, resfriado em dessecador e posteriormente pesado em balança analítica da marca Bel, modelo MG-214Ai. Em seguida, aproximadamente 5 g de tabaco foram adicionados ao cadinho, que foi novamente colocado em estufa a 130 °C pelo período de 3 horas. Após esse tempo, o conjunto foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O procedimento de secagem e pesagem foi repetido em intervalos de 30 minutos até que a variação de massa fosse inferior a 0,01 g, conforme recomendado pela NBR 12077 (ABNT, 1991). O teor de umidade foi calculado pela Equação 2.

$$TU(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100 \quad (2)$$

em que M_1 é a massa do tabaco antes da secagem e M_2 é a massa após a remoção da umidade.

4.1.4.3 Determinação do teor de voláteis

Para determinação do teor de voláteis, a amostra previamente seca foi submetida à carbonização em mufla, da marca Jung, modelo LF00212 a 750 °C durante 1 hora. Após o resfriamento em dessecador, o cadinho contendo o material carbonizado foi novamente pesado em balança analítica. O teor de materiais voláteis foi calculado pela Equação 3.

$$TV(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_3} \times 100 \quad (3)$$

em que M_2 corresponde à massa da amostra após a etapa de secagem e M_3 representa a massa após a remoção dos compostos voláteis na mufla.

4.1.4.4 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com o método AOAC 930.05 (1990). Para isso, cadinhos de porcelana foram previamente secos em estufa a 130 °C por 2 horas, resfriados em dessecador e pesados. Aproximadamente 2 g de tabaco foram transferidos para cada cadinho e submetidos à calcinação em mufla a 750 °C por 5 horas. Após o resfriamento em dessecador e a estabilização térmica, os cadinhos foram novamente pesados. O teor de cinzas foi estimado pela Equação 4.

$$TC(\%) = 1 - TU(\%) - TV(\%) \quad (4)$$

em que TC corresponde ao teor de cinzas presente no tabaco seco.

4.1.5 Filtros de Cigarro (Fibras de Acetato de Celulose)

As fibras de acetato de celulose presentes nos filtros dos cigarros foram utilizadas na síntese das membranas compósitas. Por se tratar de um material estruturante e com potencial influência na morfologia, porosidade e desempenho final das membranas, buscou-se compreender suas características físico-químicas e estruturais antes de sua incorporação às composições.

4.1.5.1 Preparação dos Filtros de cigarro

A preparação da fibra consistiu inicialmente na separação manual dos filtros provenientes dos cigarros apreendidos, os quais foram recebidos misturados a fragmentos de papel, películas externas e impurezas diversas do processo industrial, conforme ilustrado na Figura 8(a). Após a remoção desses materiais indesejados, as fibras foram submetidas a lavagem com água destilada para eliminar resíduos superficiais remanescentes. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60 °C, até a completa remoção da umidade, resultando nas fibras preparadas para uso, como mostrado na Figura 8(b). Ao final do processo, as fibras secas foram armazenadas em recipiente limpo e seco, permanecendo prontas para utilização na síntese das membranas.

Figura 8 – (a) Filtros de cigarro no estado em que foram recebidos; (b) Filtros de acetato de celulose após separação, lavagem e secagem



Fonte: Autora.

4.2 SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO

A produção do carvão ativado foi realizada a partir do tabaco previamente preparado, utilizando um processo combinado de ativação química em meio ácido seguida de ativação térmica. Inicialmente, 50g de tabaco foram secos em estufa a 105 °C por 2 h, garantindo a completa remoção da umidade.

Para etapa de ativação química, o tabaco seco foi transferido para um béquer e impregnado com solução comercial de ácido fosfórico (P.A. 85%, FMaia),

obedecendo à proporção de 0,9 g de ácido puro por grama de tabaco (Cambuim, 2009). A mistura foi mantida sob aquecimento a 80 °C e agitação constante por 30 min, permitindo a difusão do agente ativante nas estruturas lignocelulósicas do material (Nascimento, 2015). Ao final desse período, o sólido impregnado foi deixado resfriar à temperatura ambiente e, em seguida, foi submetido à secagem em estufa a 110 °C por 24 h.

A etapa de ativação térmica foi realizada em mufla da marca Jung, modelo LF00212, onde o material seco e impregnado foi colocado em cadinhos de porcelana e submetido a aquecimento até 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura final foi mantida por 1 h, promovendo a carbonização do material. Ao término do processo, os cadinhos foram retirados da mufla e deixados esfriar em dessecador.

Para remoção de resíduos ácidos remanescentes e ajuste do pH, foi utilizado o pHmetro da marca Hanna, modelo Hi-98127 e o carvão obtido foi lavado repetidamente com água destilada aquecida (40–60 °C), sob agitação, até que o filtrado apresentasse pH próximo de 7. Após a lavagem, o material foi novamente seco em estufa da marca LUCADEMA, modelo LUCA-80/100 a 110 °C por 24 h, obtendo-se o carvão ativado final a ser incorporado às composições de membranas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Da mesma forma como realizado para matérias-primas, o carvão ativado obtido a partir do tabaco também foi caracterizado por MEV, EDS e FTIR, empregando os mesmos procedimentos experimentais e parâmetros instrumentais descritos anteriormente. Essa etapa permitiu avaliar sua morfologia, composição elementar e grupos funcionais, assegurando a caracterização físico-química necessária antes de sua incorporação às formulações das membranas compósitas.

4.4 SÍNTESE DAS MEMBRANAS

Neste estudo, o método NIPS foi empregado para a síntese de membranas compósitas de acetato de celulose, fibras de acetato de celulose extraídas dos filtros de cigarro e carvão ativado obtido a partir do tabaco. As porcentagens dos componentes apresentadas na Tabela 2 foram definidas de forma exploratória, com o objetivo de avaliar a influência relativa do teor de carvão ativado e de fibras nas propriedades das membranas.

Para isso, foram preparadas cinco composições distintas, nas quais o teor de carvão ativado foi progressivamente reduzido, enquanto o teor de fibras de acetato de celulose foi gradualmente aumentado, mantendo-se constante o acetato de celulose.

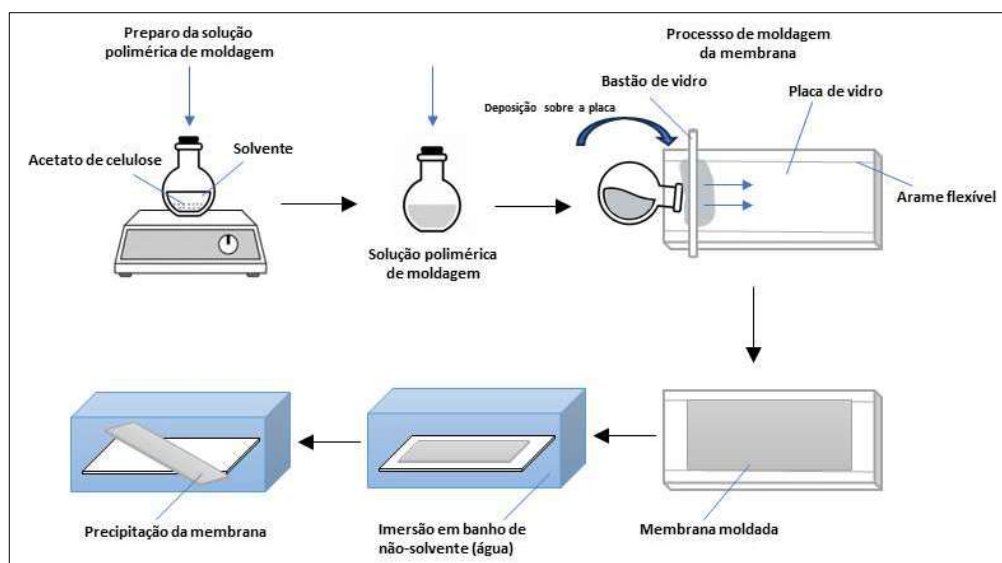
Tabela 2 – Variações nas proporções dos componentes das membranas

Formulação	Proporção dos componentes
1	80% acetato de celulose, 15% fibra de celulose, 5% carvão ativado
2	80% acetato de celulose, 17% fibra de celulose, 3% carvão ativado
3	80% acetato de celulose, 19% fibra de celulose, 1% carvão ativado
4	80% acetato de celulose, 20% fibra de celulose
5	100% acetato de celulose

Fonte: Autora.

A Figura 9 apresenta o esquema das etapas experimentais realizadas neste trabalho, ilustrando o processo completo de preparação das membranas pelo método NIPS.

Figura 9 – Esquema das etapas experimentais do processo NIPS



Fonte: Autora.

Para as composições das soluções poliméricas utilizadas na síntese das membranas, adotou-se o acetato de celulose como componente majoritário, fixando-se a massa de 5,0 g de polímero, correspondente a 80% da fração mássica sólida das quatro primeiras composições. Dessa forma, a massa total de sólidos por membrana foi estabelecida em 6,25 g, de modo que os 20% restantes fossem preenchidos pelas

combinações de fibra de acetato de celulose e carvão ativado, conforme as proporções definidas para cada formulação. No caso da quinta formulação, composta exclusivamente por acetato de celulose, manteve-se a mesma massa total de 6,25 g, sendo toda ela constituída pelo polímero. As composições mássicas individuais das cinco amostras encontram-se apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Distribuição mássica das composições para preparo das membranas

Composição	Acetato de Celulose (g)	Fibra de Acetato de Celulose (g)	Carvão Ativado (g)	Massa Total (g)
1	5,00	0,94	0,31	6,25
2	5,00	1,06	0,19	6,25
3	5,00	1,19	0,06	6,25
4	5,00	1,25		6,25
5	6,25	-	-	6,25

Fonte: Autora.

Conforme descrito por Battirola *et al.* (2017), com adaptações, o sistema solvente adotado no preparo das soluções poliméricas seguiu proporções utilizadas na literatura para a produção de membranas de acetato de celulose pelo método de inversão de fases por imersão (NIPS), empregando-se uma mistura binária de acetona como solvente principal e água destilada como não-solvente moderado. Essa combinação garante adequada solubilização do polímero, controle da viscosidade da solução e influência direta na cinética de separação de fases durante a coagulação, conforme também discutido por Reuvers e Smolders (1990). As quantidades exatas de cada componente estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Volume de acetona e água empregados na preparação da solução polimérica

Componente	Densidade (g/mL)	Volume (mL)	Massa (g)
Água	0,998	10,4	30,058
Acetona	0,791	38,2	10,479
Total	-	48,6	40,537

Fonte: Autora.

As proporções entre acetona e água foram estabelecidas de modo a manter uma massa total de solvente compatível com a concentração desejada de acetato de celulose na solução, resultando em uma composição de 12,3% m/m de polímero. A concentração final de acetato de celulose na solução foi calculada pela Equação 5.

$$C_{CA} = \frac{m_{CA}}{m_{solvente}} \times 100 \quad (5)$$

Essa concentração encontra suporte em estudos prévios que empregam sistemas semelhantes para obtenção de membranas assimétricas de acetato de celulose, assegurando condições apropriadas para a inversão de fases e formação da estrutura final da membrana (Battirola *et al.*, 2017).

4.4.2 Preparo das soluções poliméricas

As soluções poliméricas foram preparadas em Erlenmeyer de vidro munidos de tampa, a fim de minimizar a evaporação da acetona durante o processo. Inicialmente, a acetona e a água foram adicionadas ao béquer nas proporções previamente definidas e mantidas sob agitação contínua em uma chapa aquecedora com agitador magnético da marca IKA®, modelo C-MAG HS4, ajustada para 50 °C, condição utilizada para favorecer a solubilização do polímero e garantir a homogeneidade da mistura. Em seguida, o acetato de celulose foi incorporado gradualmente ao sistema sob agitação constante, permitindo sua completa dissolução.

Após a solubilização do polímero base, foram adicionadas as quantidades correspondentes de fibra de acetato de celulose e carvão ativado, quando aplicável a cada formulação, respeitando as proporções previamente definidas. A adição dos sólidos foi realizada de forma gradual, sob agitação constante, com o objetivo de promover uma dispersão mais homogênea dos componentes na solução polimérica e minimizar a formação de fases segregadas.

Para as composições contendo fibras, estas foram previamente separadas ao longo do eixo longitudinal, de modo a reduzir a formação de aglomerados e favorecer sua dispersão no meio solvente, contribuindo para uma melhor interação entre as fibras e a matriz polimérica.

Os sólidos utilizados no preparo das soluções encontram-se ilustrados na Figura 10(a–c), que apresenta o aspecto inicial do acetato de celulose comercial, das fibras de acetato de celulose e do carvão ativado empregado na síntese das membranas, evidenciando suas características físicas antes da incorporação às soluções poliméricas.

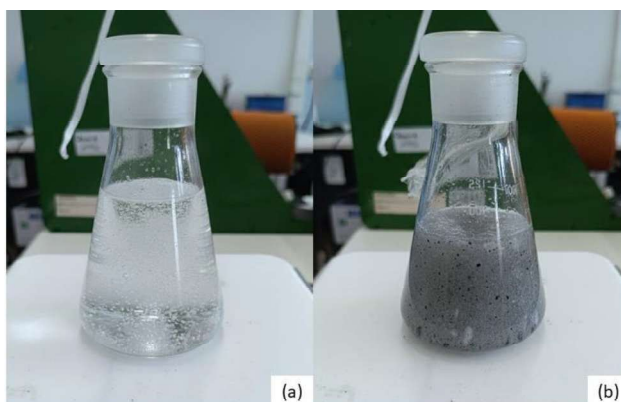
Figura 10 – Componentes utilizados no preparo das soluções poliméricas: (a) acetato de celulose; (b) fibras de acetato de celulose; (c) carvão ativado



Fonte: Autora.

Durante o processo de agitação e incorporação dos componentes sólidos, observaram-se estágios distintos de dispersão da mistura. A Figura 11(a) apresenta o aspecto da solução contendo acetato de celulose e fibras, ainda em processo de dissolução. A Figura 11(b) ilustra a formulação contendo acetato de celulose, fibras e carvão ativado, também durante a etapa de agitação e antes da completa homogeneização.

Figura 11 – Soluções poliméricas durante a etapa de incorporação dos componentes: (a) formulação contendo acetato de celulose e fibras; (b) formulação contendo acetato de celulose, fibras e carvão ativado



Fonte: Autora.

Após o preparo de cada solução polimérica, o processo de moldagem das membranas foi realizado imediatamente, evitando o resfriamento da mistura.

4.4.3 Moldagem e pós-tratamento das membranas

A moldagem das membranas foi realizada imediatamente após o preparo de cada solução polimérica, utilizando uma placa de vidro como superfície de deposição. Para o controle da espessura do filme úmido, foram fixados arames flexíveis de 0,2 mm nas extremidades verticais da placa, atuando como espaçadores para garantir uma altura uniforme durante o espalhamento. A solução polimérica aquecida foi então vertida sobre a placa e distribuída longitudinalmente com o auxílio de um bastão de vidro, formando um filme contínuo e de espessura controlada.

Após a moldagem, o filme úmido foi imediatamente transferido para o banho coagulante contendo água destilada à temperatura ambiente, no qual ocorreu a inversão de fases típica do método NIPS. A imersão promoveu a troca de solvente por não-solvente, induzindo a precipitação do polímero e a formação da estrutura assimétrica característica da membrana. A etapa de coagulação é mostrada na Figura 12.

Figura 12 – Placa de vidro imersa em banho de água na etapa de coagulação da membrana



Fonte: Autora.

Concluída a coagulação, as membranas foram removidas da placa de vidro, lavadas em água destilada para remoção do solvente residual e, posteriormente, deixadas secar à temperatura ambiente até completa eliminação da umidade. Após a secagem, foram recortadas nas dimensões necessárias para sua adaptação ao sistema de teste de separação de gases.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas produzidas foram caracterizadas pelas mesmas técnicas aplicadas às matérias-primas, MEV, EDS e FTIR, considerando os mesmos procedimentos e condições experimentais previamente descritos. Para o MEV, as membranas foram congeladas em ultra freezer, marca ColdLab, modelo CL374-80V e posteriormente fraturadas para exposição da seção transversal, permitindo observar a morfologia superficial, a espessura da camada densa e a estrutura porosa da subcamada, bem como a dispersão das fibras e do carvão ativado incorporados à matriz polimérica.

A análise de EDS, realizada sem metalização, possibilitou identificar a composição elementar das membranas e confirmar a presença e distribuição das cargas adicionadas.

Por fim, a espectroscopia FTIR permitiu avaliar os grupos funcionais característicos do acetato de celulose e investigar possíveis interações químicas decorrentes da incorporação das fibras e do carvão ativado, auxiliando na confirmação da formação das membranas compósitas.

4.5.1 Determinação da espessura das membranas

A espessura das membranas sintetizadas foi determinada utilizando um micrômetro digital da marca INSIZE®, série 3108, faixa de medição 0–25 mm. As medições foram realizadas em cinco pontos distintos de cada amostra, distribuídos entre as regiões centrais e laterais, de forma a obter uma estimativa representativa da espessura média do filme. O procedimento foi conduzido com as membranas completamente secas, garantindo que a presença de umidade não influenciasse os valores medidos. Os resultados de espessura foram posteriormente utilizados para avaliar a uniformidade das membranas obtidas por diferentes composições.

4.5.2 Teste de intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado para avaliar a capacidade das membranas de absorver solvente e expandir dimensionalmente. Amostras recortadas foram inicialmente pesadas em balança analítica e imersas em solução hidroalcoólica a 30% de

etanol, mantida sob agitação à temperatura ambiente. A cada 30 minutos, as membranas eram retiradas, levemente secas na superfície e novamente pesadas. As medições foram repetidas até que não houvesse mais variação significativa de massa entre os intervalos, caracterizando o equilíbrio de intumescimento, conforme metodologia descrita por Madaeni e Rahimpour (2005).

O grau de intumescimento foi calculado pela Equação 6, a partir da diferença entre a massa úmida M_s e a massa seca inicial M_d .

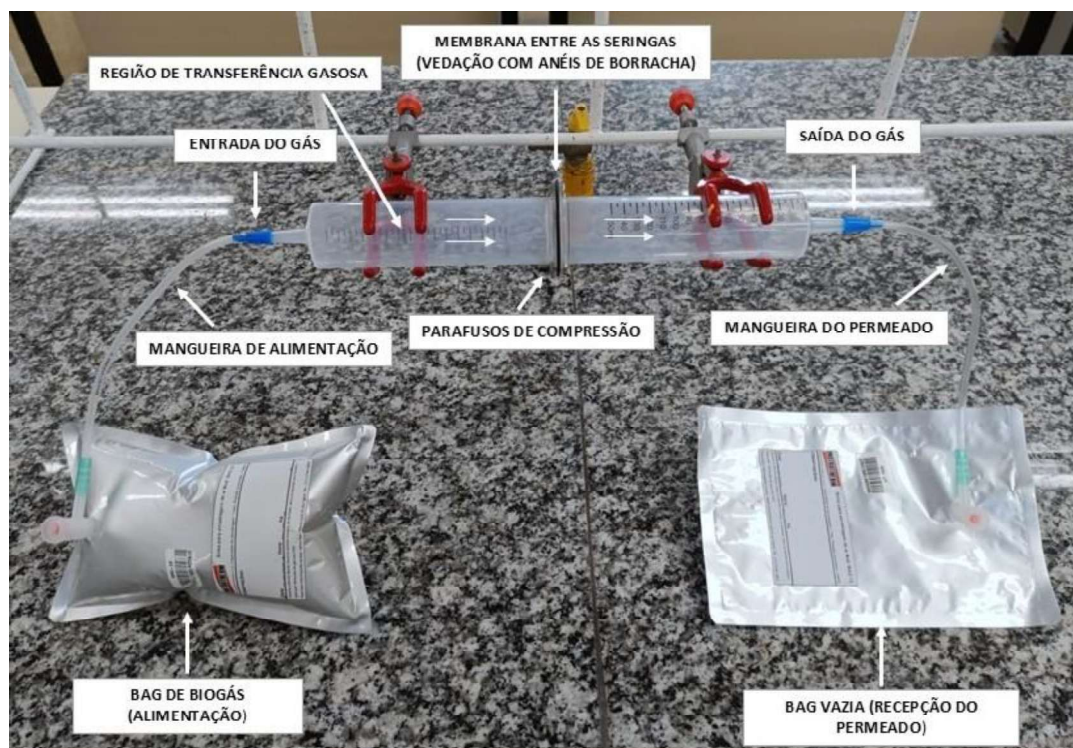
$$G(\%) = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100 \quad (6)$$

4.6 TESTE DE SEPARAÇÃO DE GASES COM MEMBRANAS

O teste de separação de gases foi conduzido utilizando um sistema experimental montado especificamente para avaliar o desempenho das membranas compósitas sintetizadas. O aparato consistiu em duas seringas cilíndricas dispostas "costas a costas", com seus êmbolos removidos, permitindo a passagem direta do fluxo gasoso através da membrana posicionada entre elas. A membrana foi fixada entre as extremidades das seringas com o auxílio de anéis de vedação de borracha, garantindo a estanqueidade da montagem. Para reforçar o fechamento e evitar perdas laterais, as abas das seringas foram perfuradas e unidas por parafusos, proporcionando torque uniforme e pressão contínua sobre o conjunto de vedação.

Nas extremidades opostas de cada seringa, foram acopladas mangueiras flexíveis conectadas a bolsas (bags) de armazenamento de gás. Uma das bags continha o biogás fornecido pela CIBiogás (Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás), localizada na Av. Presidente Tancredo Neves, 6731, Parque Tecnológico Itaipu, Edifício das Águas, sala 11, cuja composição era previamente conhecida, uma vez que a instituição dispõe de equipamentos específicos para monitoramento e análise da composição do biogás. As informações relativas à composição do gás foram fornecidas pela própria CIBiogás para a realização dos ensaios experimentais. A segunda bag encontrava-se vazia e servia como receptora da fração permeada. A Figura 13 apresenta o sistema experimental utilizado nos testes.

Figura 13 - Fotografia do sistema experimental para testes de separação de gases com membranas



Fonte: Autora.

Durante o teste, a bag contendo o biogás foi submetida a pressão manual controlada, aplicando-se força uniforme por aproximadamente 10 segundos. Esse procedimento foi padronizado para todas as membranas sintetizadas, assegurando pressão comparável e condições similares de fluxo. A aplicação de pressão induziu a passagem do gás através da membrana instalada entre as seringas, de modo que apenas a fração permeada atingia a bag vazia do lado oposto.

Após cada ensaio, o gás acumulado na bag de permeado foi submetido à análise composicional utilizando o analisador portátil da marca LANDTEC®, modelo GEM5000, ilustrado na Figura 14. Esse equipamento permite determinar, de forma direta, as concentrações de CH₄, CO₂ e outros componentes minoritários, possibilitando comparar a composição do permeado com a do biogás de alimentação.

Figura 14 – Analisador utilizado para a análise da composição do gás permeado



Fonte: AJAX Rentals, 2025.

A separação proporcionada pelas membranas foi avaliada qualitativamente a partir da variação da composição dos gases antes e depois da passagem pelo sistema experimental. Com base nesses valores, foram calculados a seletividade aparente e o fator de enriquecimento, parâmetros que permitem quantificar a eficiência relativa membranas. A seletividade aparente foi calculada pela Equação 1, já mencionada anteriormente (Pág. 17).

Enquanto o fator de enriquecimento foi calculado pela razão entre a fração do gás de interesse no permeado e sua fração na alimentação, pela Equação 7.

$$E = \frac{y_{CH_4, permeado}}{y_{CH_4, feed}} \quad (7)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Teor de umidade, voláteis e cinzas do tabaco

As análises de teor de umidade, voláteis e cinzas do tabaco foram realizadas em triplicata, e os valores médios obtidos, juntamente com a variância e o desvio-padrão, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Teor de umidade, voláteis e cinzas do tabaco

Parâmetro	Média (%)	Variância	Desvio padrão
Teor de umidade	8,45	0,08	0,28
Teor de voláteis	80,12	3,42	1,85
Teor de cinzas	2,72	2,66	1,63

Fonte: Autora.

O teor médio de umidade do tabaco foi de 8,45% \pm 0,28, inferior ao valor usualmente encontrado em tabacos destinados à fabricação de cigarros (12–14%) (Silva *et al.*, 2016). Esse resultado já era esperado devido à etapa de secagem prévia, garantindo menor interferência de água no processo de impregnação ácida.

O teor de voláteis obtido, 80,12% \pm 1,85, é característico de materiais lignocelulósicos ricos em compostos termodegradáveis, como celulose, hemicelulose e lignina (Yang *et al.*, 2007). Esse elevado conteúdo volátil indica bom potencial para formação da matriz carbonosa durante a pirólise.

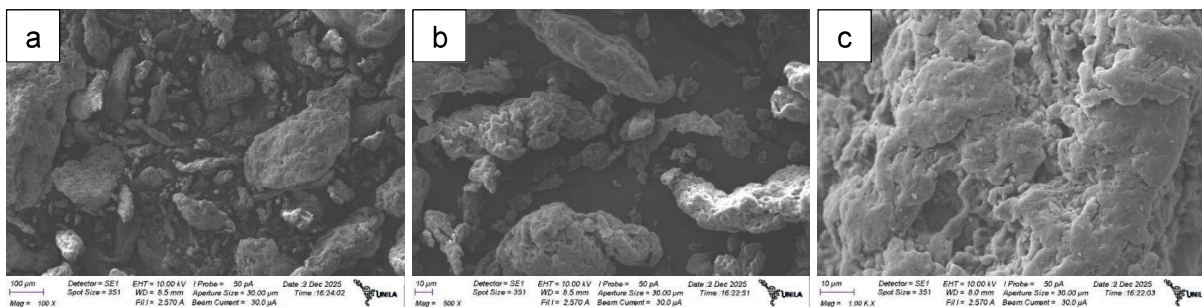
O teor de cinzas foi de 2,72% \pm 1,63, refletindo a presença natural de minerais no tabaco, como K, Ca, Mg e Na. Valores nessa faixa são adequados para precursores de carvão ativado e não tendem a prejudicar a ativação química com H₃PO₄, desde que não ocorram acúmulos excessivos de resíduos inorgânicos (Macedo, 2012).

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do acetato de celulose comercial é apresentada na Figura 15(a–c). Observa-se uma superfície homogênea, contínua e isenta de fissuras ou defeitos aparentes, característica de polímeros processados industrialmente. Em maiores

ampliações, nota-se uma textura suave e levemente ondulada, associada à organização semicristalina típica do acetato de celulose. Essa uniformidade estrutural confirma a boa qualidade do material e sua adequação como matriz para a preparação das membranas compósitas, conforme descrito na literatura para filmes e membranas de acetato de celulose (Bashir *et al.*, 2024).

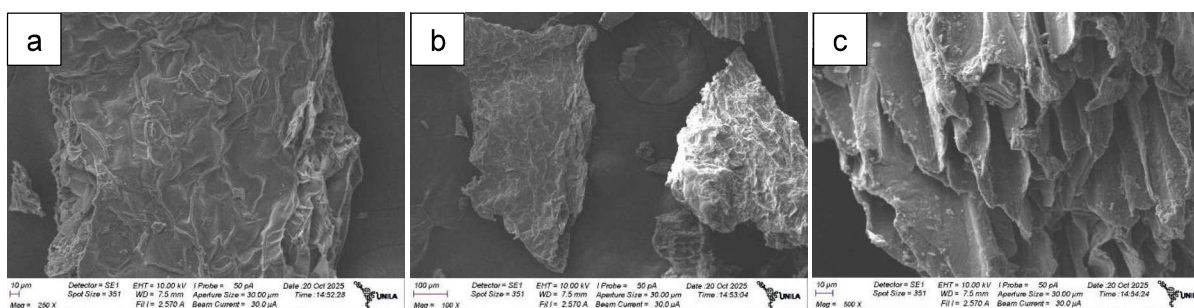
Figura 15 – (a-c) Micrografias do acetato de celulose sob diferentes ampliações



Fonte: Autora.

A morfologia do tabaco pode ser observada na Figura 16(a–c), na qual se verifica um material altamente heterogêneo, composto por fragmentos irregulares de fibras vegetais com superfície rugosa e presença de cavidades e microestruturas típicas de biomassa lignocelulósica. Pequenas partículas aderidas às fibras também são visíveis, possivelmente relacionadas aos minerais identificados na análise por EDS. Essa morfologia irregular favorece a impregnação ácida durante a ativação com H_3PO_4 , uma vez que aumenta a área de contato entre o agente ativante e o precursor vegetal (Pappas, 2011).

Figura 16 – (a-c) Micrografias do tabaco sob diferentes ampliações

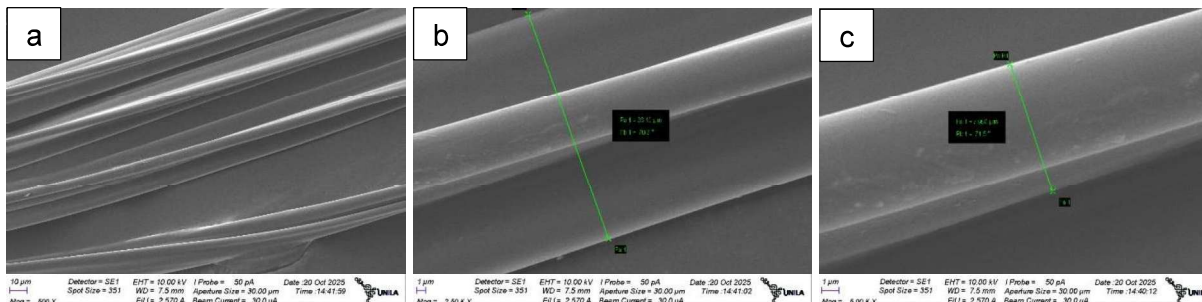


Fonte: Autora.

A morfologia das fibras de acetato de celulose apresenta-se na Figura 17(a–c). Observa-se um arranjo de fibras longas, contínuas e homogêneas, com superfície lisa e sem fissuras aparentes. Nas maiores ampliações, nota-se o formato cilíndrico das fibras, cujos diâmetros variam entre 8 µm e 28 µm. A integridade estrutural observada indica

que os procedimentos de separação, lavagem e secagem preservaram adequadamente as propriedades morfológicas originais do material.

Figura 17 – (a-c) Micrografias das fibras de CA sob diferentes ampliações

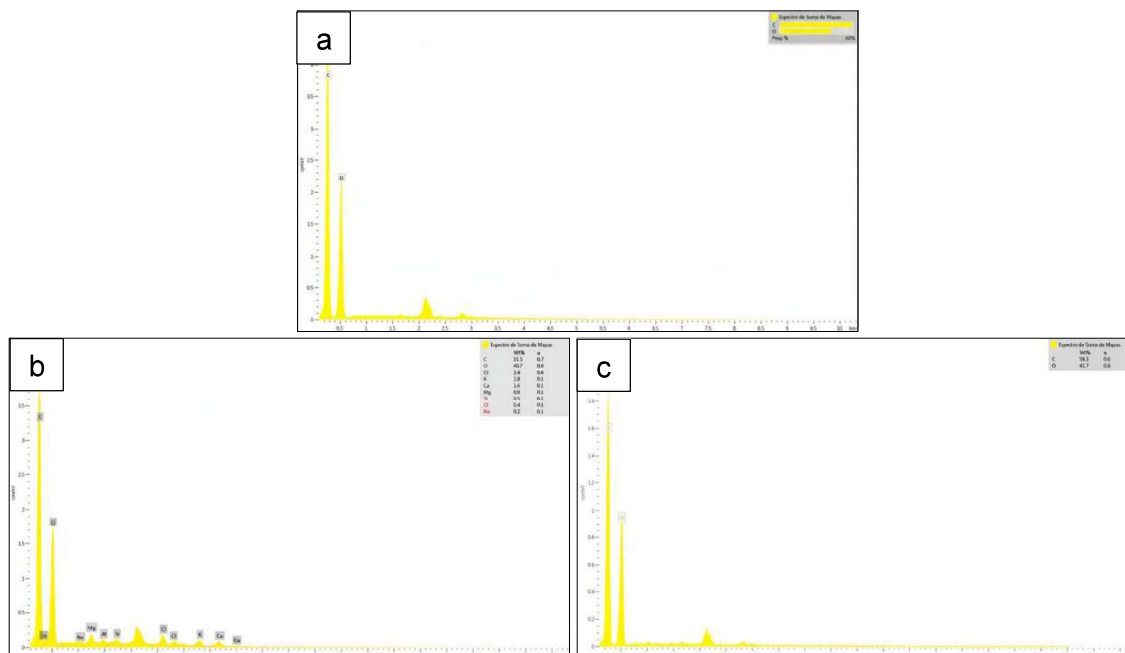


Fonte: Autora.

5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 18(a-c) apresentam os espectros de EDS obtidos para as três matérias-primas utilizadas: tabaco, fibras de acetato de celulose e acetato de celulose.

Figura 18 – Espectros de EDS: (a) acetato de celulose; (b) tabaco; (b) fibras



Fonte: Autora.

O espectro de EDS do acetato de celulose comercial, na Figura 18(a), revelou apenas carbono e oxigênio, composição esperada para esse polímero e amplamente descrita na literatura como característica de CA de alta pureza utilizado em

filmes e membranas (Bashir *et al.*, 2024). A ausência de elementos inorgânicos confirma que o material apresenta boa qualidade química para atuação como matriz das membranas compósitas.

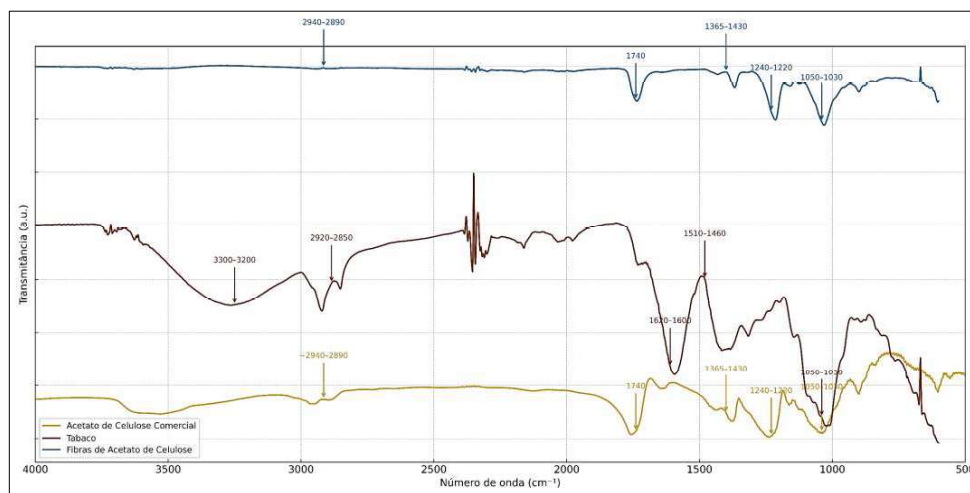
O tabaco, na Figura 18(b) por sua vez, mostrou composição majoritariamente orgânica, acompanhada de elementos inorgânicos como K, Ca, Mg, Cl e Si. A presença desses minerais é típica de folhas de tabaco e está bem documentada em estudo que analisa sua composição elementar, especialmente devido ao acúmulo natural de minerais durante o cultivo e ao processamento industrial (Pappas, 2011).

As fibras de acetato de celulose, na Figura 18(c) exibiram apenas C e O, comportamento compatível com filtros comerciais, cuja formulação é altamente controlada e composta quase exclusivamente por CA (Henry *et al.*, 2017).

5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR dos três materiais utilizados como matérias-primas neste estudo.

Figura 19 – Espectros de FTIR do acetato de celulose, tabaco e fibras



Fonte: Autora.

O espectro do acetato de celulose comercial apresenta as bandas típicas de um polímero com elevado grau de acetilação, destacando-se o estiramento C=O do grupo acetato ($\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$) e as bandas de C–O–C (~ 1240 e $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$), detalhadas na Tabela 6. O padrão obtido é consistente para CA de grau técnico, conforme reportado

por Wu, Li e Yu (2020), confirmando a integridade química do material utilizado.

Tabela 6 – Principais bandas observadas no FTIR do CA comercial

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Descrição
~2940–2890	v(C-H)	Estiramento alifático
1740	v(C=O)	Grupo acetato – banda marcante
1365–1430	δ(CH ₂ /CH ₃)	Deformação axial
1240–1220	v(C–O–C)	Ligação éster
1050–1030	v(C–O)	Polissacarídeos de base celulósica

Fonte: Autora.

O espectro do tabaco apresenta bandas características de biomassas lignocelulósicas, destaca-se a banda larga de estiramento O–H na região de 3300–3200 cm⁻¹, associada às hidroxilas da celulose, hemicelulose e lignina, bem como à presença de água adsorvida, indicando o caráter higroscópico do material. Observa-se uma banda em torno de 1620–1600 cm⁻¹, atribuída tanto às vibrações C=C aromáticas da lignina quanto à deformação angular da água (δ H–O–H), contribuindo para sua intensidade. As bandas na região de 1510–1460 cm⁻¹ estão relacionadas às estruturas aromáticas da lignina, enquanto os sinais intensos próximos a 1050–1030 cm⁻¹ correspondem às vibrações C–O dos polissacarídeos estruturais, confirmando a preservação das principais frações lignocelulósicas do material precursor, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Principais bandas observadas no FTIR do tabaco

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Descrição
3300–3200	v(O–H)	Hidroxilas fenólicas e água
2920–2850	v(C–H)	Estiramento de cadeias alifáticas
1620–1600	v(C=C)	Estrutura aromática da lignina e água
1510–1460	δ(C–H) aromático	Lignina
1050–1030	v(C–O)	Celulose e hemicelulose

Fonte: Autora.

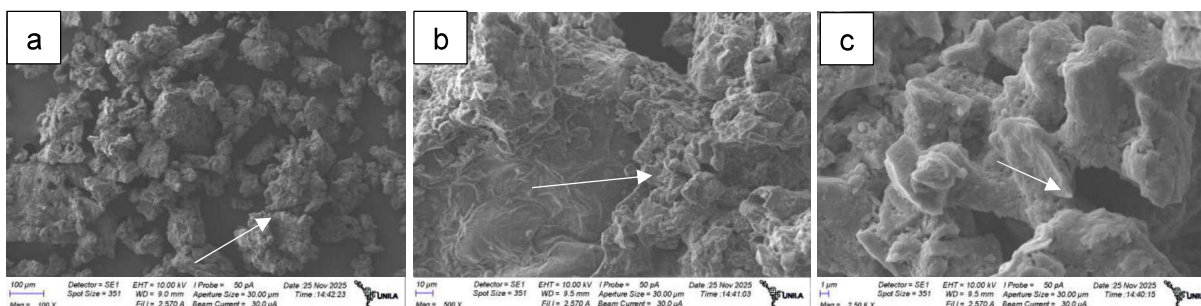
O espectro das fibras, é praticamente idêntico ao do acetato de celulose comercial, evidenciando que o processo de separação e lavagem preservou a estrutura química original do polímero. As mesmas bandas características do grupo acetato permanecem bem definidas e sem sinais de degradação, o que reforça a integridade do material recuperado. Dessa forma, as atribuições vibracionais podem ser diretamente interpretadas a partir das bandas já descritas para o CA comercial na Tabela 6.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 20(a-c) apresenta as micrografias do carvão ativado obtido a partir do tabaco após ativação química com H_3PO_4 e posterior carbonização. As imagens mostram a evolução estrutural do material vegetal para uma matriz carbonácea porosa.

Figura 20 – (a-c) Micrografias do carvão ativado sob diferentes ampliações



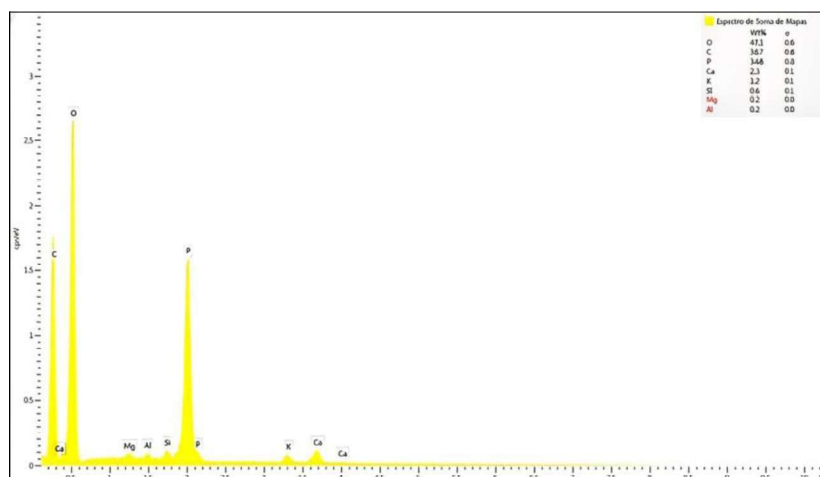
Fonte: Autora.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciam partículas com superfície irregular, presença de fraturas, poros abertos e regiões parcialmente colapsadas, características típicas de carvões ativados obtidos por ativação química com ácido fosfórico (H_3PO_4). Esse agente promove a desidratação e a reorganização da matriz lignocelulósica do precursor durante o aquecimento, favorecendo a formação de estruturas carbonizadas com elevada heterogeneidade morfológica e desenvolvimento de defeitos superficiais, conforme descrito por Teixeira (2020). Além disso, a ação do H_3PO_4 contribui para a formação de uma rede porosa inicial, que pode ser posteriormente ampliada durante a etapa de carbonização. Observam-se ainda domínios lamelares e fragmentação superficial, compatíveis com o mecanismo de ativação fosfórica discutido por Sevilla e Fuertes (2009), no qual a formação temporária de fosfatos e polifosfatos contribui para a abertura estrutural do material precursor e para o desenvolvimento de poros acessíveis.

5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 21 apresenta o espectro de EDS do carvão ativado obtido após impregnação com H_3PO_4 e carbonização.

Figura 21 – Espectro de EDS do carvão ativado



Fonte: Autora.

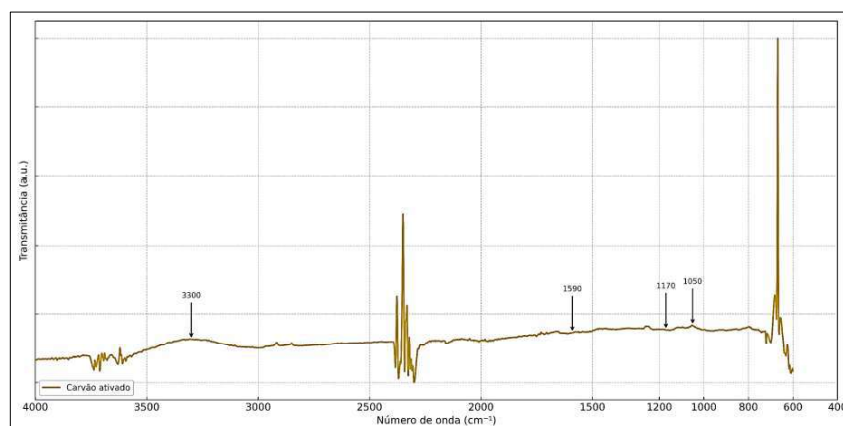
O espectro de EDS do carvão ativado revela predominância de oxigênio (47,1%) e carbono (38,7%), proporção típica de materiais ativados quimicamente com H_3PO_4 . A presença significativa de fósforo (14,8%) confirma a incorporação do agente ativante à matriz carbonácea, resultado amplamente reportado na literatura para carvão ativado por fosforização (Sevilla e Fuertes, 2009).

Elementos inorgânicos residuais, como cálcio (2,3%), potássio (1,2%), silício (0,6%), magnésio (0,2%) e alumínio (0,2%), aparecem em baixas concentrações e refletem a composição mineral natural do tabaco precursor, que não é totalmente removida durante a pirólise.

De modo geral, o espectro confirma a efetividade da ativação fosfórica, evidenciada pelo elevado teor de oxigênio e fósforo, associado à formação de grupos funcionais superficiais oxigenados e fosfatados, os quais favorecem o desenvolvimento e a ampliação da porosidade durante o processo térmico. Resultados semelhantes foram reportados por Teixeira (2020) ao investigar materiais de natureza e rota de ativação comparáveis aos empregados nesta pesquisa.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 22 apresenta o espectro de FTIR do carvão ativado obtido a partir do tabaco após ativação com H_3PO_4 e carbonização.

Figura 22 – Espectro de FTIR do carvão ativado

Fonte: Autora.

O espectro de FTIR do carvão ativado apresenta baixa intensidade geral, comportamento típico de materiais altamente aromatizados, nos quais o processo de pirólise promove a remoção da maior parte dos grupos funcionais oxigenados (Sevilla e Fuertes, 2009). Em função da baixa relação sinal/ruído, observam-se alguns picos muito estreitos e isolados, que não correspondem a vibrações reais, mas sim a artefatos instrumentais, tais como ruído eletrônico do detector e interferências residuais de CO_2 e vapor d'água atmosféricos. Esses sinais, portanto, não devem ser interpretados como grupos funcionais presentes na estrutura do material.

Os valores indicados nas figuras representam as principais bandas residuais detectadas: $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, associada a hidroxilas fenólicas; $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, relacionada a estruturas aromáticas; e ~ 1170 e $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas a vibrações de $\nu(\text{P-O})$ e $\nu(\text{C-O})$, compatíveis com resíduos de fosfatos provenientes da ativação com H_3PO_4 . A fraca intensidade dessas bandas confirma que a maior parte das funcionalidades superficiais foi consumida durante a carbonização, comportamento típico de carvões ativados produzidos entre $400\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Teixeira, 2020). As principais bandas observadas são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Principais bandas observadas no FTIR do carvão ativado

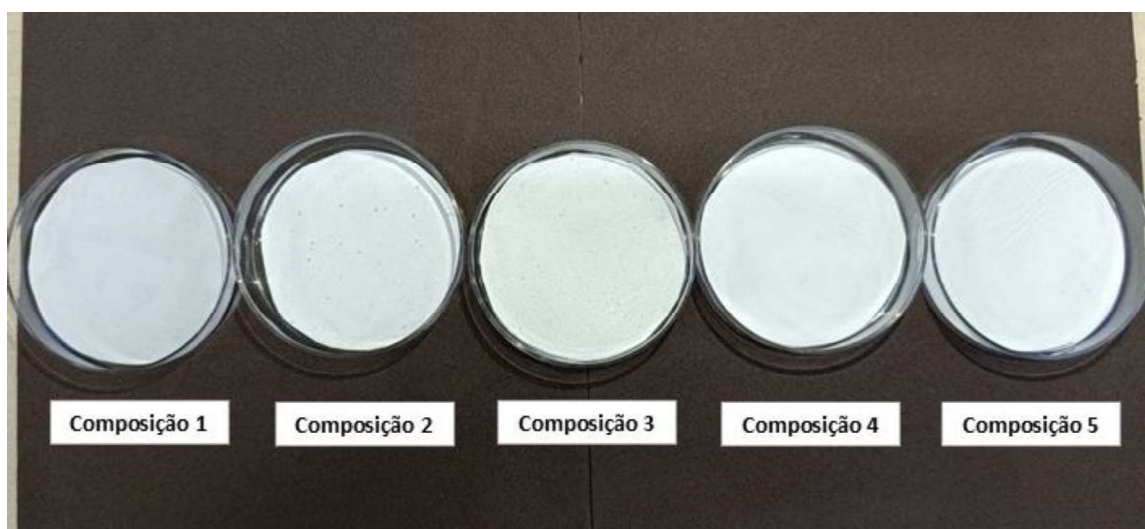
Faixa (cm^{-1})	Atribuição	Descrição
3300	$\nu(\text{O-H})$	Hidroxilas fenólicas e água adsorvida
1590	$\nu(\text{C=C})$ aromático	Estruturas aromáticas condensadas
1170	$\nu(\text{P-O})$	Grupos fosfato remanescentes da ativação com H_3PO_4
1050	$\nu(\text{C-O})$	Estiramento de C-O (álcoois, fenóis ou éteres)

Fonte: Autora.

5.3 RESULTADO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A Figura 23 apresenta o conjunto das cinco membranas obtidas após o processo de inversão de fases pelo método NIPS. Cada composição resultou em filmes contínuos, visualmente homogêneos e com boa integridade mecânica, indicando que as condições de preparo foram adequadas para a formação de estruturas estáveis.

Figura 23 – Fotografia das membranas sintetizadas das composições 1 a 5



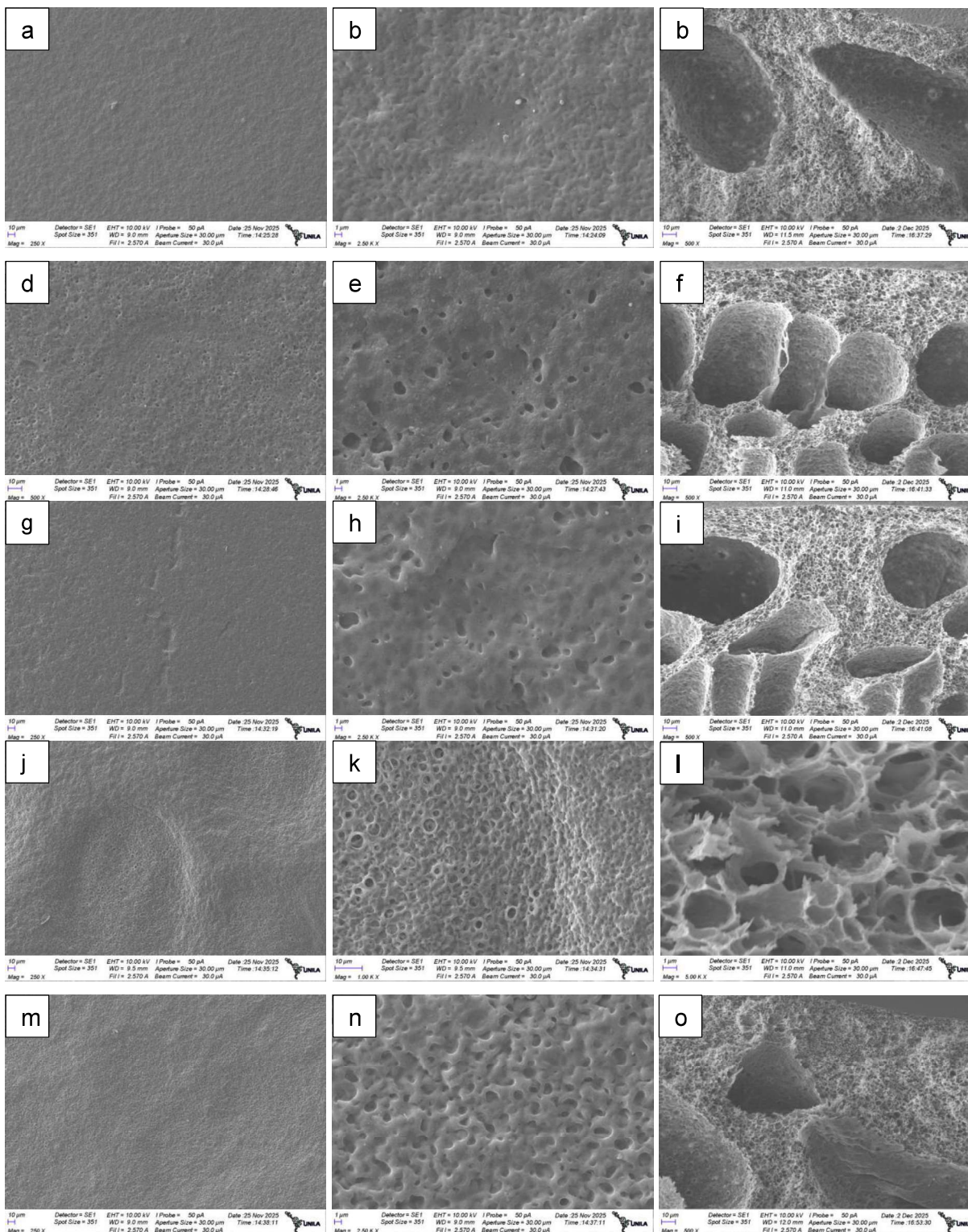
Fonte: Autora.

Observa-se que todas as membranas apresentaram coloração característica de matrizes à base de acetato de celulose, com variação sutil de opacidade entre as composições contendo fibra de cigarro e carvão ativado. Essa diferença visual está relacionada ao aumento de heterogeneidade na fase dispersa, fenômeno amplamente descrito para membranas híbridas contendo partículas ou fibras incorporadas (Mulder, 1996; Baker, 2012).

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 24 reúne as micrografias de MEV das membranas, organizadas em três categorias morfológicas: superfície brilhante, superfície opaca e seção transversal fraturada, distribuídas em colunas, enquanto as linhas correspondem às composições de 1 a 5.

Figura 24 – Micrografias das membranas sintetizadas: (coluna 1) superfície brilhante; (coluna 2) superfície opaca; (coluna 3) seções transversais fraturadas



Fonte: Autora.

Nas superfícies brilhantes (a, d, g, j, m), observa-se que composições contendo maiores teores de fibras e/ou carvão ativado apresentam maior rugosidade, enquanto composições pobres em cargas exibem superfícies mais uniformes. Esse comportamento está associado à influência dos aditivos sólidos na viscosidade da solução polimérica, a qual altera a taxa de *desmixing* e a estabilidade da camada superior durante o NIPS (Reuvers e Smolders, 1991).

Nas superfícies opacas (b, e, h, k, n), nota-se aumento progressivo da porosidade superficial, com formação de poros maiores e mais irregulares à medida que a carga sólida aumenta. A presença de partículas acelera a troca solvente/não-solvente, favorecendo nucleação e crescimento de poros superficiais, efeito amplamente descrito em sistemas carregados com celulose regenerada, fibras e materiais particulados (Liu *et al.*, 2020; Torre-Celeizabal *et al.*, 2018).

As seções transversais (c, f, i, l, o) evidenciam de forma clara o impacto da composição na estrutura interna. Membranas com menor teor de sólidos exibem macrovoides alongados, típicos de coagulação rápida e instabilidade da interface solvente/não-solvente (Mulder, 1996). Em contraste, composições mais carregadas apresentam macrovoides menores e zonas esponjosas mais densas, resultado do aumento da viscosidade do dope e consequente redução da cinética de separação de fases (Reuvers e Smolders, 1991; Wu *et al.*, 2019).

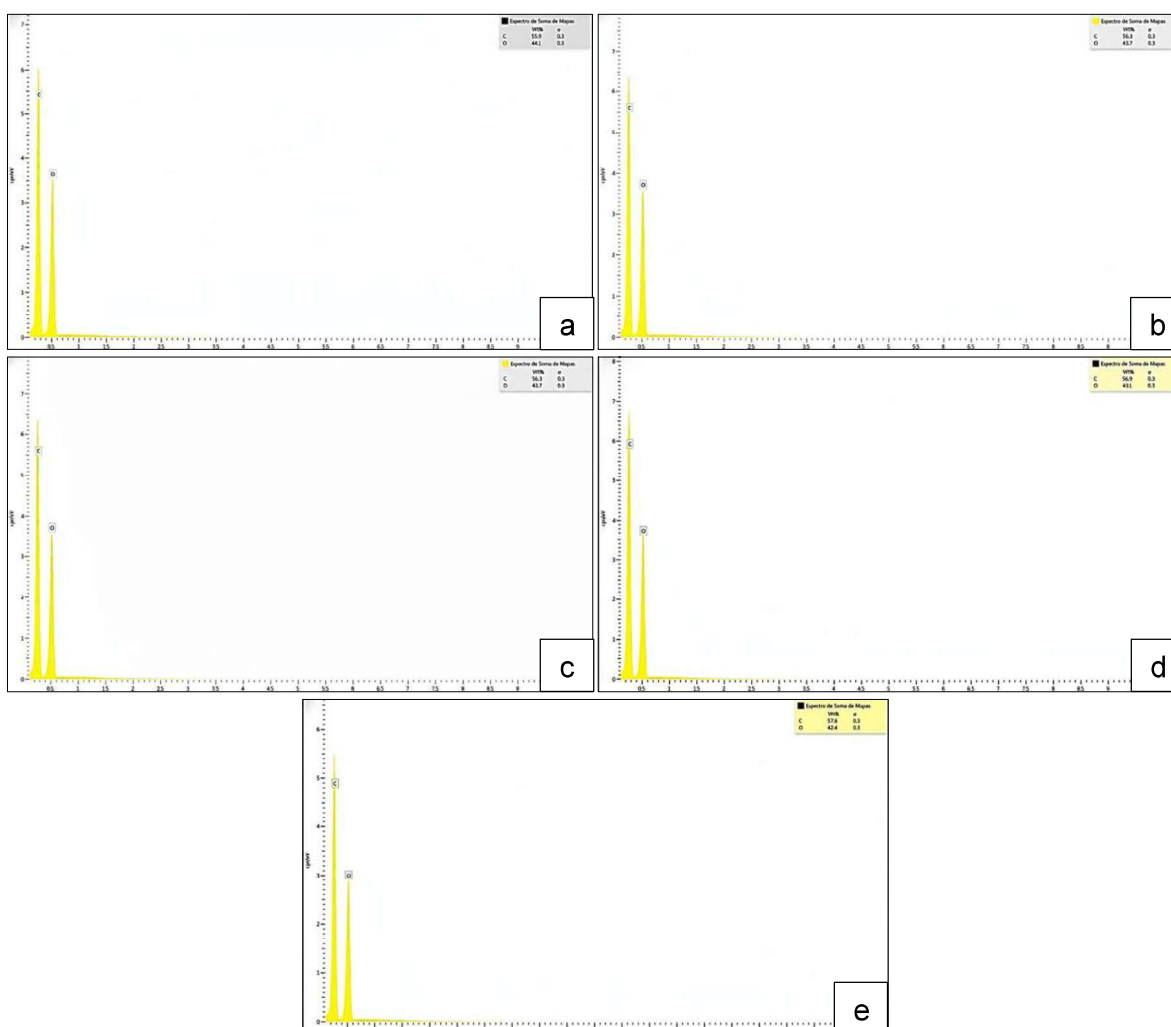
Um ponto relevante é a ausência de fibras de cigarro visíveis nas micrografias, mesmo nas composições onde foram adicionadas. Esse resultado sugere que as fibras sofreram parcial solubilização, inchamento ou desagregação no sistema acetona/água utilizado, comportamento compatível com fibras celulósicas submetidas a solventes práticos ou misturas hidroalcoólicas (Park e Kim, 2014; Lee *et al.*, 2018). Assim, sua influência ocorre principalmente por meio da modificação reológica e não pela formação de domínios particulados detectáveis no MEV.

No conjunto, as micrografias demonstram que a composição influencia de maneira decisiva a formação da *skin layer*, a porosidade superficial e o desenvolvimento de macrovoides, confirmando o papel das fibras e do carvão ativado como moduladores estruturais durante o processo de inversão de fases.

5.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 25(a–e) apresenta os espectros de EDS das membranas das cinco composições. Todas exibiram apenas carbono e oxigênio, com proporções próximas entre si, o que confirma a natureza polimérica das matrizes de acetato de celulose. A ausência de elementos inorgânicos indica que o processo de preparação removeu eficientemente resíduos provenientes do tabaco e do carvão ativado, resultando em membranas quimicamente limpas e homogêneas.

Figura 25 – (a-e) Espectro de EDS das membranas das cinco composições

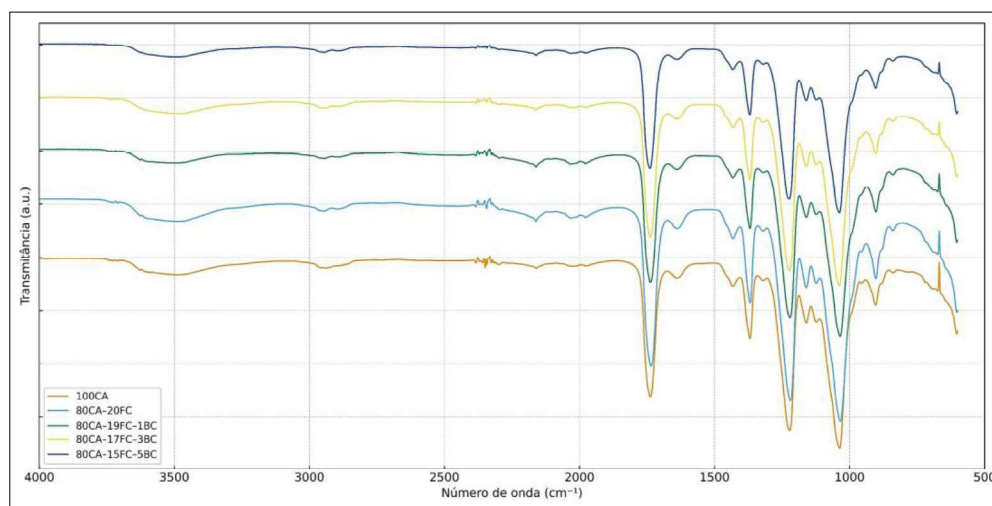


Fonte: Autora.

5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 26 apresenta os espectros FTIR das cinco membranas, evidenciando as variações associadas às diferentes composições formuladas. Apesar das diferenças na incorporação de fibras e carvão, todas as membranas mantiveram o mesmo conjunto de bandas características do acetato de celulose, indicando preservação da estrutura química do polímero matriz. As alterações sutis na intensidade de alguns picos refletem apenas modificações físicas na formulação, sem ocorrência de novas funcionalidades químicas.

Figura 26 – Espectro FTIR das membranas das cinco composições



Fonte: Autora.

A Tabela 9 resume as principais bandas vibracionais identificadas nos espectros FTIR das membranas. Todas as composições apresentam os mesmos picos característicos do acetato de celulose, incluindo a carbonila em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, estiramentos C–O–C e C–O entre $1240\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ e bandas C–H entre $2890\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 9 – Principais bandas observadas no FTIR das membranas compósitas

Faixa (cm^{-1})	Atribuição	Descrição
2940–2890	$\nu(\text{C-H})$	Estiramento alifático de grupos CH/CH ₂
1740	$\nu(\text{C=O})$	Carbonila do grupo acetato
1365–1430	$\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	Deformação das unidades acetiladas
1240–1220	$\nu(\text{C-O-C})$	Estiramento do éster acetato
1050–1030	$\nu(\text{C-O})$	Estrutura celulósica e grupos hidroxila

Fonte: Autora.

5.3.4 Determinação da espessura das membranas

A Tabela 10 apresenta os valores de espessura medidos em cinco pontos de cada membrana, a média das medidas e o desvio padrão calculados a partir dos dados obtidos, permitindo avaliar a uniformidade dos filmes produzidos.

Tabela 10 – Espessura (μm) das membranas, média e desvio padrão

Ponto de Medição	Comp. 1	Comp.2	Comp. 3	Comp.4	Comp. 5
1	0,308	0,230	0,284	0,305	0,246
2	0,305	0,232	0,295	0,297	0,249
3	0,311	0,254	0,293	0,288	0,280
4	0,298	0,248	0,287	0,287	0,242
5	0,294	0,265	0,288	0,292	0,248
Média (μm)	0,303	0,240	0,289	0,294	0,253
Desvio padrão	0,007	0,010	0,004	0,007	0,015

Fonte: Autora.

As espessuras das membranas, medidas com micrômetro digital em cinco pontos distintos, apresentaram valores médios variando entre 0,240 μm e 0,303 μm , com baixos desvios padrão, indicando boa uniformidade de espessura entre as composições.

A composição 1 apresentou a maior espessura média (0,303 μm), enquanto a composição 2 mostrou a menor (0,240 μm), possivelmente devido ao menor teor de sólidos ou maior fluidez da solução durante a moldagem.

No geral, as diferenças entre as espessuras são pequenas, sugerindo que o procedimento de moldagem das membranas foi reprodutível e que a presença de fibras ou carvão não comprometeu a regularidade do filme formado.

5.3.5 Teste de intumescimento

Os valores do grau de intumescimento (G%), calculados pela Equação 6, são apresentados na Tabela 11 para as cinco composições de membranas, avaliadas em etanol 30% e água. Nenhuma das membranas apresentou sinais de dissolução em nenhum dos solventes, mantendo sua integridade estrutural durante o teste.

Tabela 11 – Grau de intumescimento G (%) das membranas em etanol e água

Composição	G (%) – Etanol 30%	G (%) – Água
1	120%	210%
2	130%	240%
3	135%	257%
4	138%	269%
5	98%	188%

Fonte: Autora.

De forma geral, todas as membranas apresentaram maior intumescimento em água do que em etanol 30%, comportamento esperado devido à maior polaridade da água e sua forte interação com grupos hidroxila presentes na matriz celulósica (Liu *et al.*, 2020; Jiang, 2020).

No entanto, ao contrário do que seria previsto apenas pela quantidade de celulose, observa-se que as composições contendo maiores teores de fibras e carvão ativado não exibiram maior intumescimento. Pelo contrário, as membranas mais carregadas apresentaram valores relativamente menores que o esperado, sugerindo que tais componentes conferem maior estabilidade dimensional e restringem a absorção de solventes. Esse comportamento pode estar associado à formação de uma rede interna mais compacta, com menor fração volumétrica disponível para sorção líquida, fenômeno relatado em compósitos celulósicos e matrizes contendo partículas rígidas (Saeed, 2019).

A composição 4, contendo apenas CA e fibras, apresentou os maiores valores entre as composições com aditivos, possivelmente devido à maior flexibilidade estrutural na ausência do carvão ativado. Já a membrana de CA puro (composição 5) apresentou o menor grau de intumescimento, comportamento compatível com sua menor porosidade e maior integridade estrutural.

Por fim, a possível solubilização parcial ou desagregação das fibras no solvente utilizado para preparar a solução polimérica não pode ser descartada. Essa hipótese é consistente com os resultados de MEV, nos quais as fibras não foram claramente identificadas, sugerindo que seu estado altamente disperso ou parcialmente solubilizado reduziu sua capacidade de absorção de líquidos durante o teste, contribuindo adicionalmente para a estabilidade dimensional observada.

5.4 TESTE DE SEPARAÇÃO DE GASES

A Tabela 12 apresenta as composições dos gases na alimentação (*feed*) e no permeado obtido após a passagem do biogás pelas cinco composições de membranas avaliadas.

Tabela 12 – Composição dos gases na alimentação e no permeado

Membrana	CH ₄ alimentação	CO ₂ alimentação	CH ₄ permeado	CO ₂ permeado
Composição 1	78,7	28,7	69,3	36,0
Composição 2	70,7	25,8	69,9	36,7
Composição 3	72,6	27,0	69,5	36,0
Composição 4	73,4	23,2	67,7	34,8
Composição 5	76,5	29,3	63,7	33,3

Fonte: Autora.

Os resultados mostram que, para todas as membranas, houve redução da fração de CH₄ no permeado em comparação ao gás de alimentação. Esse comportamento indica que o metano foi preferencialmente retido pelo material, enquanto o CO₂ apresentou maior mobilidade através da matriz polimérica, o que é consistente com o mecanismo solução–difusão típico de membranas de acetato de celulose (Bashir *et al.*, 2024).

A Tabela 13 reúne os valores calculados de razão CH₄/CO₂, seletividade aparente e fator de enriquecimento, permitindo comparar o desempenho relativo entre as composições das membranas.

Tabela 13 – Razão CH₄/CO₂, seletividade aparente e fator de enriquecimento

(CH ₄ /CO ₂) permeado	Seletividade α	Fator de enriquecimento E
1,925	1,424	0,881
1,905	1,439	0,989
1,931	1,393	0,957
1,945	1,626	0,922
1,913	1,365	0,833

Fonte: Autora.

Percebeu-se que a razão CH_4/CO_2 dos gases permeados manteve-se próxima entre as composições, variando de 1,905 a 1,945, sugerindo que o impacto da modificação da composição (fibras e carvão) sobre a seletividade intrínseca foi relativamente discreto. No entanto, diferenças foram observadas na seletividade aparente α , que variou entre 1,365 e 1,626. O maior valor foi obtido na composição 4, que contém apenas CA e fibra, indicando que a ausência de carvão ativado favoreceu o transporte diferencial do CO_2 . Esse resultado está coerente com a microestrutura observada por MEV, onde membranas mais homogêneas e com menor bloqueio difusional tendem a promover um transporte mais seletivo de CO_2 (Bashir *et al.*, 2024).

O fator de enriquecimento (E), que indica a variação relativa da razão CH_4/CO_2 antes e depois do processo, apresentou valores inferiores a 1 para todas as membranas (0,833–0,989). Isso confirma que, no modo de operação utilizado, as membranas atuaram predominantemente como barreiras ao metano, enriquecendo o permeado em CO_2 . Esse comportamento é típico de sistemas sem controle preciso de pressão transmembrana, operação em batelada e membranas com caráter predominantemente denso, nas quais a permeabilidade relativa do CO_2 tende a ser superior (Trentin *et al.*, 2016).

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com o desempenho típico de membranas comerciais utilizadas na separação de CO_2/CH_4 , observa-se que as seletividades aparentes encontradas (1,365–1,626) situam-se abaixo dos valores normalmente reportados para membranas densas de acetato de celulose industrial, cuja seletividade CO_2/CH_4 geralmente varia entre 4 a 10 em condições otimizadas de permeação (Baker, 2012; Bernardo *et al.*, 2009). Essa diferença está relacionada principalmente às condições experimentais do presente estudo, que incluem pressão transmembrana não controlada e espessura das membranas na ordem de centenas de micrômetros, fatores que limitam simultaneamente a permeabilidade e a seletividade medidas.

Além disso, membranas comerciais são fabricadas com engenharia de camadas altamente controlada, frequentemente no formato assimétrico ou compósito com camada seletiva ultrafina (0,1–1 μm), o que maximiza a seletividade intrínseca do polímero. No presente trabalho, apesar das membranas apresentarem a morfologia típica gerada por NIPS, a presença de macrovoides, regiões esponjosas e variações de porosidade interna influenciou o transporte difusional, resultando em valores de seletividade menores do que

os alcançados por membranas comerciais otimizadas (Sanders, 2013).

É importante destacar que os resultados obtidos ainda são coerentes com o desempenho experimental de membranas densas de CA em estágio inicial de desenvolvimento, que usualmente apresentam seletividades entre 1 e 5 antes de otimizações estruturais, redução de espessura e ajustes de operação (Habert *et al.*, 2006; Vu, 2019). Assim, embora as membranas deste estudo não alcancem os valores comerciais de seletividade, elas mostram comportamento compatível com sistemas experimentais e validam o potencial de uso de resíduos de cigarro como matéria-prima para a produção de membranas sustentáveis.

Considerando esses aspectos, os resultados obtidos indicam que o desempenho das membranas sintetizadas pode ser significativamente melhorado em trabalhos futuros por meio de controle de pressão, redução da espessura da camada seletiva, modificações superficiais, uso de blendas poliméricas e otimização da cinética de separação de fases, estratégias consolidadas na literatura para aumentar a seletividade em sistemas CO₂/CH₄ (Bernardo *et al.*, 2009; Baker, 2012).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados evidenciam que a rota de síntese adotada permitiu a obtenção de membranas compósitas estruturalmente estáveis, reprodutíveis e quimicamente homogêneas, utilizando resíduos de cigarros como fonte de fibras e precursor para carvão ativado. A caracterização das matérias-primas demonstrou sua adequação ao emprego em sistemas membranares, e o carvão ativado produzido apresentou morfologia e composição compatíveis com materiais ativados por fosforização descritos na literatura.

As análises morfológicas das membranas revelaram que a incorporação de fibras e carvão ativado influenciou de maneira substancial a cinética de separação de fases no processo NIPS, resultando em heterogeneidades controladas na microestrutura. A preservação da estrutura química do acetato de celulose foi confirmada por FTIR, enquanto o EDS demonstrou ausência de contaminantes inorgânicos após a síntese.

Os ensaios de intumescimento indicaram que a presença de aditivos promoveu maior estabilidade dimensional, reduzindo a sorção de solventes em comparação ao CA puro. Já os ensaios de separação gasosa demonstraram seletividade moderada para CO₂, coerente com membranas densas de CA não otimizadas. Entre as composições avaliadas, a membrana e composição 4, constituída apenas por acetato de celulose e fibras, apresentou o melhor desempenho, exibindo a maior seletividade aparente ($\alpha = 1,626$) e o comportamento difusional mais favorável ao transporte preferencial de CO₂. Esse resultado está relacionado com sua microestrutura mais homogênea e com menor bloqueio difusional, evidenciando que a ausência do carvão ativado contribuiu para um fluxo mais seletivo.

Embora as seletividades obtidas permaneçam inferiores às relatadas para membranas comerciais de acetato de celulose, os valores observados situam-se dentro das expectativas para membranas experimentais produzidas em laboratório, especialmente considerando a espessura elevada dos filmes e as condições de permeação sem controle fino de pressão. Dessa forma, o estudo confirma a viabilidade técnica da utilização de resíduos de cigarros na produção de membranas híbridas e destaca o potencial de aprimoramento estrutural e operacional em investigações futuras.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 12077: Tabaco — Determinação do teor de umidade**. Rio de Janeiro, 1991.
- AJAX RENTALS. **GEM5000 Landtec – Manual técnico**. São Paulo, 2025.
- ARRUDA, G. S. **Estudo da permeação gasosa em membranas poliméricas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. Method 930.05 – Ash of Plants. Arlington: AOAC, 1990.
- ATHIRA, K. B.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. **Cellulose acetate membranes: A review on structure–property relationships and applications**. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 57, p. 1–15, 2020.
- AVELLAR, L. H. N. **A valorização dos subprodutos agroindustriais visando a cogeração e a redução da poluição ambiental**. 2001. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- BAKER, R. W.; LOW, B. T. **Gas separation membrane materials: A perspective**. *Macromolecules*, v. 47, n. 20, p. 6999–7013, 2014.
- BASHIR, Z.; LOCK, S. S. M.; HIRA, N.; ILYAS, S. U.; LIM, L. G.; LOCK, I. S. M.; YIIN, C. L.; DARBAN, M. A. **Recent advances in cellulose acetate membranes for gas separation**. *Separation and Purification Reviews*, 2024.
- BASILE, A.; GUGLIUZZA, A. **Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels**. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- BATTIROLA, L. C.; ANDRADE, P. F.; MARSON, G. V.; HUBINGER, M. D.; GONÇALVES, M. C. **Cellulose acetate/cellulose nanofiber membranes for whey and fruit juice microfiltration**. *Cellulose*, v. 24, p. 5593–5604, 2017.
- BENAVENTE, M. J.; AREVALO C. M. J.; SILVERO, G.; LOPEZ-COCA, I.; GOMEZ E. V. **Cellulose acetate recovery from cigarette butts**. *Proceedings of the Environment, Green Technology and Engineering International Conference*, v. 2, n. 20, p. 1447, 2019. Basel: MDPI.
- BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. **Membrane gas separation: A review/state of the art**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 4638–4663, 2009.
- BOCCHINI, L. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. São Paulo: Abrelpe, 2020.

- CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações.** 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- CERVEIRA, G. S. **Remoção de CO_2 do biogás por separação em membranas.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.
- CHERUBINI, F. **The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals.** *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 1412–1421, 2010.
- CIBiogás. **Manual técnico de biogás.** Foz do Iguaçu: CIBiogás, 2018.
- DAI, Z.; ANSALONI, L.; DENG, L. **Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO_2 separation: a review.** *Green Energy & Environment*, v. 1, n. 2, p. 102-128, 2016.
- EARTHDAY. **Cigarette butts pollution facts.** Washington, DC: Earthday Network, 2024.
- ESCOBAR, B.; PORTILLO, B.; CARRILLO, L. **Membrane processes in biogas upgrading.** *Renewable Energy*, v. 83, p. 365–372, 2015.
- TORRE-CELEIZABAL, A.; RUSSO, F.; GALIANO, F.; FIGOLI, A.; CASADO-COTERILLO, C.; GAREA, A. **Green synthesis of cellulose acetate mixed matrix membranes: structure—function characterization.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 13, p. 1253-1270, 2025.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HENRY, A.; TOMINAGA, Y.; FINCH, C. A. **Cellulose Acetate: Materials, Applications and Technology.** Oxford: Elsevier, 2017.
- IDESF – Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social da Fronteira. **Relatório sobre contrabando de cigarros na fronteira Brasil–Paraguai.** Foz do Iguaçu, 2015.
- JAVAID, A. **Gas separation using membranes.** *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 1–3, 2005.
- JIANG, Y. **Swelling behavior of cellulose-based membranes.** *Carbohydrate Polymers*, v. 250, p. 5–6, 2020.
- KAHRS, H.; SCHWELLENBACH, J.; MELIN, T. **Phase inversion mechanisms and morphology development.** *Journal of Membrane Science*, v. 615, 2020.
- KIM, J. **Polymeric membranes for gas separation.** *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1231–1255, 2014.
- LACTEA. **Estrutura interna do carvão ativado – material didático.** São Paulo, 2023.

LEE, H.; PARK, S. H.; KIM, J. **Dissolution behavior of cellulose fibers in acetone water.** *Cellulose*, v. 25, 2018.

LEWIS, J.; AL-SAYAGHI, M.; BUELKE, C.; ALSHAMI, A. **Activated carbon in mixed matrix membranes: A review.** *Separation and Purification Technology*, v. 310, p. 11–12, 2023.

LIU, W.; JIANG, S.D.; YAN, Y.; WANG, W.; LI, J.; LENG, K.; JAPIP, S.; LIU, J.; XU, H.; LIU, Y.; PARK, I. H.; BAO, Y.; YU, W.; GUIVER M.D.; ZHANG, S.; LOH, K.P. **A solution-processable and ultra-permeable conjugated microporous thermoset for selective hydrogen separation.** *Nat. Commun*, 2020.

MACEDO, J. R. **Ativação de biomassas lignocelulósicas com H₃PO₄.** 2012. Dissertação – UFRRJ.

MADAENI, S. S.; RAHIMPOUR, A. Effect of polymer structure on the performance and swelling of cellulose acetate membranes. *Desalination*, v. 171, p. 131–138, 2005.

MAHANIM, S. M. A.; ASMA, I. W.; RAFIDAH, J.; PUAD, E.; SHAHARUDDIN, H. **Production of activated carbon from industrial bamboo wastes.** *Journal of Tropical Forest Science*, v. 23, n. 4, p. 417–424, 2011.

MANFRIN, J. **Morphological control in NIPS membranes containing carbon particles.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 138, 2021.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier, 2006.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996.

NASCIMENTO, L. A. **Produção de carvão ativado via fosforização.** UFPE, 2015.

NAYAK, S.; MOHANTY, S. **Porosity control in cellulose acetate membranes.** *Cellulose*, v. 28, p. 13–16, 2021.

NOVOTNY, T. **Cigarettes butts and environmental toxicity.** *Tobacco Control*, v. 18, p. 3–5, 2009.

OCEANCARE. **Cigarette filters as marine microplastic pollutants.** Zurich: OceanCare, 2023.

PANDEY, P.; CHAUHAN, R. S. **Membrane-based gas separation.** *Progress in Polymer Science*, v. 26, p. 11–15, 2001.

PAPPAS, R. S. **Tobacco and tobacco smoke: Analytical methods.** *Journal of Analytical Toxicology*, v. 35, p. 341–344, 2011.

PARK, S. H.; KIM, J. **Solubilization behavior of cellulose in organic–aqueous mixtures.** *Carbohydrate Polymers*, v. 120, p. 21–23, 2014.

PARKER, K.; RAYBURN, R. **Cigarette butt pollution and toxicology**. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017.

RECEITA FEDERAL. **Relatório de apreensões de cigarros**. Brasília, 2020.

RECEITA FEDERAL. **Relatório de destruição de produtos ilícitos — 2022**. Brasília, 2022.

REGMI, B. **Gas separation in mixed matrix membranes containing carbonaceous fillers**. *Journal of Membrane Science*, v. 618, p. 16–20, 2021.

REUVERS, B.; SMOLDERS, C. A. **Formation of membranes by phase inversion**. *Journal of Membrane Science*, v. 51, p. 127–140, 1990.

ROBESON, L. M. **Correlation of separation factors vs. permeability**. *Journal of Membrane Science*, v. 62, p. 165–185, 1991.

ROBESON, L. M. **The upper bound revisited**. *Journal of Membrane Science*, v. 320, p. 390–400, 2008.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. **Techniques for biogas upgrading**. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 1633–1645, 2011.

SAEED, U. **Swelling and dimensional stability in cellulose composites**. *Carbohydrate Polymers*, v. 222, 2019.

SANDERS, D. F. **Energy-efficient CO₂ separations using polymer membranes**. *Chemical Reviews*, v. 113, p. 536–565, 2013.

SCHOLZ, M. **Activated Carbon: Structure and Applications**. Berlin: Springer, 2023.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. **Chemical and structural properties of phosphoric acid activated carbons**. *Carbon*, v. 47, p. 1432–1443, 2009.

SIRCAR, S. **Activated carbon for gas separation**. *AIChE Journal*, v. 42, p. 3001–3009, 1996.

TEIXEIRA, J. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

TONG, Z.; SEKIZKARDES, A. K. **Recent developments in high-performance membranes for CO₂ separation**. *Membranes*, v. 11, n. 2, art. 156, 2021.

VU, T. M. **Mixed Matrix Membranes for Gas Separation**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – School of Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane, 2019.

WU, Y.; LI, X.; YU, J. **FTIR characterization of cellulose acetate membranes**. *Carbohydrate Polymers*, v. 237, 2020. [completar páginas ou número do artigo].

YANG, H.; GAO, W.; CHEN, K.; XIANG, Z.; ZENG, J.; LI, J.; YANG, R.; RAO, G.; TAO, H.
Thermal decomposition of lignocellulosic materials. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1525–
1530, 2007.