



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

ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA PARA CONVERSÃO EM GLICOSE DE
CIGARROS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL**

**MARCOS VINICIUS KONOPKA
RENER LUCAS SANTOS LOPES**

Foz do Iguaçu
2023



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

ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA PARA CONVERSÃO EM GLICOSE DE
CIGARROS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL**

**MARCOS VINICIUS KONOPKA
RENER LUCAS SANTOS LOPES**

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

Orientação: Dra. Andréia Cristina Furtado
Coorientação: Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves

Foz do Iguaçu - PR
2023

MARCOS VINICIUS KONOPKA
RENER LUCAS SANTOS LOPES


**AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA PARA CONVERSÃO EM GLICOSE DE
CIGARROS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL**

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


BANCA EXAMINADORA



Orientador: Profa. Dra. Andréia Cristina Furtado
UNILA

Documento assinado digitalmente
 CAROLINE DA COSTA SILVA GONCALVES
Data: 20/10/2023 18:39:09-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Coorientadora: Profa. Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves
UNILA

Documento assinado digitalmente
 CESAR ADOLFO RODRIGUEZ SOTOMONTE
Data: 23/10/2023 08:59:50-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Cesar Adolfo Rodriguez Sotomonte
UNILA



Prof. Dra. Karine Zanella
EMS

Foz do Iguaçu, 20 de Outubro de 2023.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Marcos Vinicius Konopka e Rener Lucas Santos Lopes

Curso: Engenharia Química

	Tipo de Documento
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA PARA CONVERSÃO EM GLICOSE DE CIGARROS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL

Nome do orientador(a): Profa. Dra. Andréia Cristina Furtado

Data da Defesa: 20/10/2023

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública Creative Commons **Licença 3.0 Unported**.

Foz do Iguaçu, 23 de outubro de 2023.



Documento assinado digitalmente
MARCOS VINICIUS KONOPKA
Data: 23/10/2023 16:43:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Rener L. S. Lopes

Assinatura do Responsável

Dedicamos este trabalho as nossas famílias, sem
eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecemos a Deus, pelo seu amor incondicional e sem ele nada disso seria possível.

Agradecemos a nossa querida UNILA, que é muito mais que apenas uma Universidade, é uma instituição que forma pessoas e indivíduos únicos, que nos ensina a nos reconhecer latinos e que levaremos pra sempre isso conosco. E além de todo apoio técnico e científico que ela nos proporcionou.

Agradecemos a nossa orientadora, Prof.^a Dr.^a Andreia Cristina Furtado, sua orientação sábia, feedback construtivo e dedicação incansável foram fundamentais para este trabalho. Sua paixão pelo ensino e pela pesquisa nos inspirou profundamente. E a nossa coorientadora Prof.^a Dr.^a Caroline da Silva Gonçalves sua expertise e apoio durante todo o processo de pesquisa foram inestimáveis. Suas sugestões e direcionamentos enriqueceram nosso trabalho de maneira significativa. Vocês foram essenciais para nossa formação acima de tudo como pessoas, nosso muito obrigado.

Agradecemos a Receita Federal do Brasil, pelo fornecimento dos cigarros apreendidos para a realização do estudo.

Agradecemos as pessoas que nos ajudaram com os experimentos, a mestranda Maria, as técnicas e técnicos Priscila, Wagner, e em especial a querida Paula por todo apoio e atenção durante nossos procedimentos e que sem vocês nada disso teria acontecido.

Eu, Marcos Vinicius, agradeço primeiramente a minha família, meu pai Marcos, minha mãe Jordana, eu devo tudo a vocês, obrigado por fazerem de tudo para proporcionar a mim e à minha irmã a melhor educação, minha irmã Carol, minha alma gêmea, melhor amiga, obrigado por todo apoio durante essa jornada, meu irmão/primo Erich e a minha prima Eduarda, obrigado por serem meus exemplos, pelos conselhos e apoio, vocês fizeram parte disso tudo. Obrigado família por serem meu ponto de paz, conforto e amor, essa conquista não é somente minha, mas de vocês também. Obrigado por tudo, eu amo vocês incondicionalmente. Agradeço ao meu colega de TCC e graduação Renner, muito obrigado pela parceria desde do início da graduação e pelo esforço em fazermos o melhor trabalho, obrigado por estar sempre junto. Agradeço a todos meus amigos que fizeram parte da minha graduação, em especial pelos times da Comissão Organizadora do Joia Fronteira 2022 e 2023, vocês se tornaram família e amigos que quero levar para o resto da vida. A todos os meus professores da graduação, em especial aos da Engenharia Química, Kátya, Marlei,

Leonardo, César, Karine, Daniel, Renata e Luís, obrigado por todo o ensinamento repassado e como passaram. Obrigado ao meu time de Relações Institucionais e Projetos da Suzano S.A, Patrícia, Bruna, Eldiclei, Luana, Heloísa e ao meu irmão Igor, vocês me inspiram e contribuíram muito nesse último ano para minha formação profissional e principalmente pessoal. Cada pessoa que passa pela minha vida, deixa um pouquinho de si e leva um pouquinho de mim, todos que passaram contribuíram para meu amadurecimento pessoal, que me fez chegar até aqui, por isso, agradeço a todos aqueles que de algum modo torcem por mim e que mesmo em momentos difíceis não soltaram a minha mão. Essa conquista, é resultado de todos que de alguma forma contribuíram para isso, portanto, meu muito obrigado.

Eu, Renner, agradeço à minha família, meu pai Renner, minha mãe Nubia e meu irmão Rafael, vocês foram a base sólida que sustentou cada passo desta jornada. Obrigado por todo o amor, apoio e compreensão que vocês sempre ofereceram. Cada conquista minha é um reflexo da força e do amor que vocês me deram. À minha companheira e esposa Thayanne, sua paciência infinita, apoio inabalável e amor constante foram meu porto seguro ao longo dessa caminhada. Sua compreensão das minhas longas horas de estudo e sua motivação para que eu nunca desistisse foram fundamentais. Sou grato por ter você ao meu lado. Ao meu colega de TCC, Marcos, nossa parceria nesse projeto foi crucial. Suas ideias, contribuições e trabalho árduo foram essenciais para o sucesso do nosso trabalho. Obrigado por compartilhar essa jornada comigo. A todos os professores e amigos, minha jornada acadêmica foi enriquecida pelas contribuições de muitos professores e amigos. Cada conversa, conselho e troca de ideias moldaram meu caminho. Agradeço a todos vocês por terem feito parte desta jornada. Este trabalho é fruto do esforço e apoio de cada um de vocês. Sem o auxílio e a inspiração de todos mencionados, esta conquista não seria possível. Muito obrigado!

Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.

Carl Sagan

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo explorar uma abordagem inovadora para a produção de etanol de segunda geração (E2G), a partir dos cigarros apreendidos na fronteira de Foz do Iguaçu – PR, Brasil, com o Ciudad del Leste - Paraguai, especificamente do tabaco (celulose) e do filtro (acetato de celulose). Este estudo propõe um processo de conversão da celulose presente no tabaco e no filtro de cigarros em glicose, visando a produção de bioetanol 2G, por meio de hidrólise ácida. Através da caracterização físico-químicas dos materiais, foi possível obter uma compreensão mais aprofundada da estrutura do acetato de celulose e ao analisar os difratogramas de raios X a ausência de cristalinidade, o que é positivo para o processo de hidrólise, pela ausência das ligações de hidrogênio facilitando a quebra da molécula. Pela análise dos espectros FTIR, foi possível a alteração na estrutura do tabaco por meio da polpação alcalina, como um pré-tratamento necessário na produção de E2G. No processo de hidrólise, obteve-se um rendimento máximo de aproximadamente 52% na conversão do acetato de celulose em glicose, além do mais, obteve-se um rendimento próximo de 48% na hidrólise da mistura de tabaco e acetato com 5% v/v de H₂SO₄, estes foram valores próximos aos encontrados na literatura, realizando a hidrólise ácida com a mistura dos dois materiais.

Palavras-chave: Etanol 2G; Cigarro; Acetato de celulose; Tabaco.

RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo fue explorar un enfoque innovador para la producción de etanol de segunda generación (E2G), a partir de cigarrillos incautados en la frontera de Foz do Iguaçu - PR, Brasil, con Ciudad del Leste - Paraguay, específicamente tabaco (celulosa) y filtro (acetato de celulosa). Este estudio propone un proceso para convertir la celulosa presente en lo tabaco y en los filtros de cigarrillos en glucosa, con el objetivo de producir etanol 2G, mediante hidrólisis ácida. Por medio de la caracterización fisicoquímica de los materiales se pudo obtener un conocimiento más profundo de la estructura del acetato de celulosa y mediante el análisis de los difractogramas de rayos X se pudo comprobar la ausencia de cristalinidad, lo cual es positivo para el proceso de hidrólisis, debido a la ausencia de hidrógeno facilitando la descomposición de la molécula. Al analizar los espectros FTIR, fue posible cambiar la estructura del tabaco mediante despulpado alcalino, como pretratamiento necesario en la producción de E2G. En el proceso de hidrólisis se obtuvo un rendimiento máximo de aproximadamente el 52% en la conversión de acetato de celulosa en glucosa, además se obtuvo un rendimiento cercano al 48% en la hidrólisis de la mezcla de tabaco y acetato con un 5% v/v. de H₂SO₄, estos fueron valores cercanos a los encontrados en la literatura, realizando hidrólisis ácida con una mezcla de los dos materiales.

Palabras clave: Etanol 2G; Cigarrillo; Acetato de celulosa; Tabaco.

ABSTRACT

The main objective of this final paper was to explore an innovative approach to producing second-generation ethanol (E2G) from cigarettes seized at the boundary between Foz do Iguacu - PR, Brazil, and Ciudad del Este - Paraguay, specifically tobacco (cellulose) and filters (cellulose acetate). This study proposes a process for converting the cellulose present in tobacco and cigarette filters into glucose, with a view to producing second generation ethanol, through acid hydrolysis. Through the physical-chemical characterization of the materials, it was possible to gain a deeper understanding of the structure of cellulose acetate and by analyzing the X-ray diffractions the absence of crystallinity, which is positive for the hydrolysis process, due to the absence of hydrogen bonds facilitating the breakdown of the molecule. Analysis of the FTIR spectra showed that it was possible to alter the structure of the tobacco through alkaline pulping, as a necessary pre-treatment in the production of E2G. In the hydrolysis process, a maximum of approximately 52% was obtained in the conversion of cellulose acetate into glucose. Furthermore, a conversion of close to 48% was obtained in the hydrolysis of the mixture of tobacco and acetate with 5% v/v of H₂SO₄. These values were close to those found in the literature when performing acid hydrolysis with a mixture of the two materials.

Keywords: 2G Ethanol; Cigarette; Cellulose Acetate; Tobacco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da Celulose.	20
Figura 2. Estrutura molecular da Hemicelulose.	21
Figura 3. Estrutura molecular da Lignina de eucalipto.	22
Figura 4. Composição do cigarro	23
Figura 5. Esquema das etapas envolvidas na produção de etanol de segunda geração (E2G).	25
Figura 6. Efeito do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.	26
Figura 7. Sistema para obtenção da polpa celulósica do tabaco.	34
Figura 8. Análise por FTIR do Tabaco e do Acetato de Celulose.	37
Figura 9. Curvas de TGA e DTG do tabaco	38
Figura 10. Curvas TGA e DTG do acetato de celulose	39
Figura 11. Análise DRX do Tabaco e do Acetato de Celulose.	40
Figura 12. MEV do tabaco	41
Figura 13. MEV do acetato de celulose.	42
Figura 14. Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose	43
Figura 15. Polpa de celulose do tabaco produzida	44
Figura 16. Espectros FTIR do tabaco e da polpa de celulose de tabaco	45
Figura 17. Espectro FTIR da celulose comercial	45
Figura 18. Comparação da hidrólise das amostras A5	46
Figura 19. Comparação da hidrólise das amostras AT5 - 25/75	46
Figura 20. Comparação da hidrólise das amostras T10.	47
Figura 21. Comparação da hidrólise das amostras AT7,5 - 25/75	47
Figura 22. Comparação da hidrólise das amostras AT10 - 25/75	47
Figura 23. Comparação da hidrólise das amostras AT5 - 50/50	47
Figura 24. Comparação da hidrólise das amostras AT7,5 - 50/50	48
Figura 25. Comparação da hidrólise das amostras AT10 - 50/50	48
Figura 26. Comparação da hidrólise das amostras AT5 - 75/25	48
Figura 27. Comparação da hidrólise das amostras AT7,5 - 75/25	48
Figura 28. Comparação da hidrólise das amostras AT10 - 75/25	49
Figura 29. Amostra x rendimento das amostras	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E1G – Etanol de Primeira Geração

E2G – Etanol de Segunda Geração

FTIR - Infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX – Difração de Raios – X

TG – Termogravimétrica

DTG – Diferencial Termogravimétrica

G.S – Grau de Substituição

GA – Grupos Acetila

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	BIOMASSA.....	19
3.1.1	Biomassa lignocelulósica.....	20
3.1.1.1	Celulose.....	20
3.1.1.2	Hemicelulose.....	20
3.1.1.3	Lignina.....	21
3.2	O CIGARRO.....	23
3.3	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO.....	23
3.3.1	Produção de etanol de segunda geração (E2G).....	24
3.3.1.1	Pré-tratamentos	25
3.3.1.2	Transformação de material celulósico em glicose	29
3.3.1.3	Hidrólise.....	30
4.	METODOLOGIA.....	31
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO TABACO E DO FILTRO DO CIGARRO	31
4.1.1	Caracterização do Filtro de Acetato de Celulose.....	31
4.1.1.1	Determinação do grau de substituição (GS)	31
4.1.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.1.1.3	Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)	32
4.1.1.4	Difração de raios X (DRX).....	32
4.1.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.1.2	Caracterização do Tabaco do Cigarro.....	32
4.1.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.1.2.2	Difração de raios X (DRX).....	32
4.1.2.3	Análise termogravimétrica (TG) e Análise termogravimétrica diferencial (DTG)	33
4.1.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.2	PRODUÇÃO DA POLPA CELULÓSICA	33

4.3	CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....	34
4.4	HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA E DO ACETATO DE CELULOSE	34
4.4.1	Quantificação da glicose.....	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
5.1.1	Análises por espectro FTIR	37
5.1.2	Análises termogravimétricas (TGA e DTG).....	38
5.1.3	Análises de difração de raios X (DRX)	39
5.1.4	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
5.1.5	Determinação do grau de substituição do acetato de celulose	42
5.2	POLPA DE CELULOSE	44
5.2.1	Caracterização da Polpa de Celulose	44
5.3	HIDRÓLISE DOS MATERIAIS.....	46
5.3.1	Quantificação da glicose dos hidrolisados.....	49
6.	CONCLUSÃO	53
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a sociedade tem como uma das principais matrizes energéticas o petróleo, porém, por se tratar de um recurso limitado e não renovável, existe uma demanda constante pela migração para matrizes energéticas de fontes renováveis (RECEITA FEDERAL DO BRASIL, 2022).

O etanol é o biocombustível líquido mais utilizado no mundo, sendo produzido a partir da fermentação de açúcares. A maior parte da produção comercial de etanol é de cana-de-açúcar ou beterraba, pois amidos e biomassa celulósica geralmente requerem um pré-tratamento que inviabiliza a produção economicamente. O álcool produzido pode ser usado como combustível, bem como para a fabricação de cosméticos, fármacos e para a produção de bebidas alcoólicas (DEMİRBAŞ, 2005).

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar no Brasil teve tração em meados de 1975, em razão do incentivo por parte do governo, através do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011). Devido à grande abundância da cana-de-açúcar no país, se tornou a maior fonte de produção de etanol de primeira geração (E1G). A produção de etanol 1G teve um aumento considerável nas últimas décadas, saltou de pouco mais de 10 bilhões de litros no início dos anos 2000 e segundo a CONAB (2023), a safra 2022/2023 produziu 27,7 milhões de litros no último ano.

Consequentemente, há a possibilidade do reaproveitamento dos resíduos da cana-de-açúcar - palha, bagaço - para a produção de outros produtos ou do etanol de segunda geração (E2G), que vem sendo produzido desde 2010 utilizando os resíduos lignocelulósicos do processo de produção do E1G (MILANEZ et al., 2015).

Atualmente, a produção do E2G é apontada como uma excelente opção para aumentar a produção de etanol pelo mundo. No caso do Brasil, a produção de etanol pode ser dobrada com a adoção da tecnologia de E2G (GROSSI, 2015). Isso coloca o E2G como uma solução otimista a diversas problemáticas contemporâneas, como a busca por alternativas energéticas renováveis que não resultem no aquecimento global, alternativa aos derivados do petróleo e a dependência externa que vários países têm dele (LORENZI; ANDRADE, 2019). Para isso é interessante a busca por mais tipos de matérias-primas a serem utilizadas, além do bagaço da cana-de-açúcar.

Após 1970, a indústria do tabaco passou a utilizar aproximadamente 600 aditivos na fabricação dos cigarros, dentre essas substâncias, estão os flavorizantes (cacau, mentol, extratos de

frutas), os umectantes (glicol, propileno, glicerol, sorbitol), diversos açúcares e compostos amoníacos (PAUMGARTTEN; GOMES-CARNEIRO; OLIVEIRA, 2017).

No que tange ao filtro, atualmente os filtros mais empregados na produção do cigarro são os filtros de acetato de celulose tratados com triacetina e os de acetato de celulose combinados com carvão ativado (SILVA et al., 2021). Portanto, por se tratar de um material lignocelulósico, a produção de etanol a partir dos componentes provenientes do cigarro, como o tabaco e o filtro, resulta em um biocombustível, que traz inúmeras vantagens, como o aproveitamento dos resíduos que seriam a priori descartados, e, desta maneira, evitando a poluição (CARASCHI et al., 1996).

Segundo dados da Receita Federal do Brasil (2023), somente no ano de 2022, cerca de 180 milhões de maços de cigarros foram apreendidos, o que corresponde a um volume aproximado de 24 mil m³ ou 412 carretas lotadas de cigarro, contabilizando um valor próximo a R\$ 893 milhões, o que acarreta uma grande evasão fiscal aos cofres do país.

As taxas de emissão de partículas por cigarro fumado, variam de acordo com as marcas e a forma como é fumado. Entretanto, essas taxas são muito altas e suficientes para ter impacto na poluição atmosférica, por exemplo, a fumaça do cigarro é responsável por 1% da concentração de partículas finas em Los Angeles, EUA (SEELIG; CAMPOS; CARVALHO, 2005).

Além dos malefícios que o consumo habitual do cigarro traz à saúde e da agressão ao solo causada pelo uso extensivo de agrotóxicos no cultivo do tabaco, existe outro problema atrelado aos cigarros: a poluição originada a partir do descarte incorreto das guimbas ou bitucas. Esse lixo, aparentemente insignificante, polui o solo, águas, entope vias fluviais e também é visto como o principal causador de incêndios nas margens das estradas em épocas de seca, além de ser classificado como micro lixo tóxico (MARCHI; MACHADO; TREVISAN, 2014). Entretanto, há tecnologias disponíveis para o tratamento dos resíduos gerados pelos cigarros, de maneira a diminuir os impactos causados ao meio ambiente, transformando-os em substitutos a matérias-primas tradicionais para desenvolvimento de produtos feitos a partir da reciclagem.

Dentre as tecnologias, a produção de etanol de segunda geração é feita por quatro etapas básicas: polpação, hidrólise ácida, fermentação e destilação. Primeiramente é feito um pré-tratamento no acetato e no tabaco a fim de separar a matriz de lignina, dentre eles, podemos citar principalmente a polpação do tabaco. Na hidrólise ácida, as cadeias poliméricas de celulose presentes nos dois compostos podem ser degradadas, facilitando ainda mais os processos seguintes. Logo após vem a etapa de fermentação, em que uma levedura transforma o material do cigarro em

etanol, e posteriormente o resultante deste processo passa por uma fermentação, em que o etanol de segunda geração é obtido com o grau de pureza adequado (CARASCHI et al., 1996).

Nesse contexto, este trabalho busca viabilizar uma maneira mais sustentável e inovadora para dar outro fim aos componentes do cigarro, que não seja a mera incineração ou o próprio descarte no meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo contribuir com dados científicos para o desenvolvimento do processo de produção de etanol de segunda geração a partir do tabaco e do filtro do cigarro, propondo uma alternativa de pré-tratamento desses materiais por meio da hidrólise ácida, a partir da polpa celulósica e do filtro de acetato de celulose obtidos de cigarros contrabandeados, apreendidos e cedidos pela Receita Federal do Brasil, na cidade de Foz do Iguaçu - PR, na fronteira Brasil - Paraguai.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades físico-químicas do tabaco e do filtro do cigarro;
- Aplicar metodologias de pré-tratamento e hidrólise nas matérias-primas selecionada;
- Produzir a polpa celulósica a partir do tabaco;
- Verificar as propriedades da polpa celulósica obtida;
- Avaliar qual hidrolisado obteve o maior teor de glicose.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. Os biocombustíveis despontam como uma boa alternativa para amenizar os efeitos da poluição atmosférica. Esses combustíveis alternativos, também chamados de biocombustíveis, são obtidos a partir da transformação de diferentes matérias orgânicas (biomassa) de maneira renovável, podendo ser produzidos através de diferentes processos térmicos, químicos e bioquímicos (LUZ JR et al., 2009).

As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ et al., 2009).

Duas variáveis influenciam diretamente no valor agregado do etanol e conseqüentemente em sua produção: a queda do preço do petróleo e o pequeno interesse internacional pelo etanol. E três variáveis indiretamente: vendas de veículos *flexfuel*, acordos de redução de emissões de dióxido de carbono para conter o aquecimento global que estão motivando a substituição da gasolina pelo álcool, desenvolvimento de novas tecnologias como o uso de bagaço de cana para a produção de álcool e energia elétrica. A adição de álcool à gasolina em vários países do mundo e o interesse internacional pelo etanol brasileiro, que não existiam anteriormente, estão sustentando o crescimento da produção do etanol atualmente no Brasil (SANTOS et al., 2012).

3.1 BIOMASSA

Segundo Miura et al. (2011), a biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica derivada de plantas de conversão fotossintética ou de animais que podem ser reservatórios temporários de energia química. Uma vez que a biomassa passe pela transformação, ela pode ser utilizada na geração de energia elétrica e térmica, produção de biocombustíveis e de biogás.

Pode-se dizer que a biomassa é uma forma de armazenamento de uma pequena fração da energia solar que incide na superfície da Terra. Essa energia é armazenada na forma de ligações moleculares orgânicas e, por sua vez, é transformada e liberada por processos biológicos e termoquímicos. Ao contrário da energia dos combustíveis fósseis, a biomassa é renovável (MIURA et al., 2011).

3.1.1 Biomassa lignocelulósica

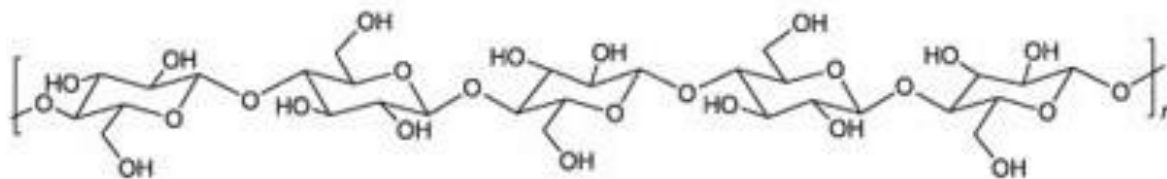
As biomassas lignocelulósicas têm despertado interesse para o aproveitamento energético, visto que são matérias-primas abundantes no planeta, são facilmente acessíveis, possuem ampla variedade tipológica, são renováveis, são de baixo custo e não competem com a produção de alimentos (BROWN; HAWKINS; DORAN-PETERSON, 2017).

Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são a celulose (35-50%), a hemicelulose (20-35%) e a lignina (10-25%), além de pequenas quantidades de minerais (cinzas), extrativos e outras substâncias. As características químicas e estruturais das cadeias lignocelulósicas são específicas para cada biomassa. Tais características atribuem recalcitrância à estrutura da biomassa, o que dificulta o acesso enzimático e microbiológico aos açúcares presentes na sua composição (VASCONCELOS, 2012)

3.1.1.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$) é um dos principais componentes da parede celular das plantas, e um dos biopolímeros mais abundantes no planeta, podendo ser encontrada em diversas bioformas como plantas, protozoários, fungos. É constituída por ligações β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) (DONINI et al., 2010). Na Figura 1 é apresentada a estrutura molecular da celulose.

Figura 1. Estrutura molecular da celulose.



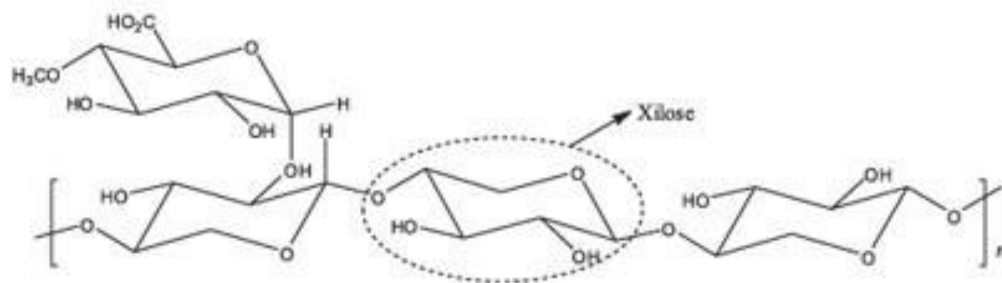
Fonte: Santos et al., 2012

3.1.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses constituem cerca de 20-35 % da biomassa lignocelulósica. Ao contrário da celulose, as hemiceluloses não são cristalinas, possuem cadeias mais curtas e são ramificadas, como pode ser visto na Figura 2. A quantidade e os tipos de ramificação variam dependendo da fonte da matéria-prima. As hemiceluloses são heteropolissacarídeos constituídos por monossacarídeos, como pentose (D-arabinose e D-xilose), hexoses (D-galactose, D-manose e D-

glicose), açúcares acetilados e ácidos urônicos. Os diversos tipos podem variar amplamente em diferentes plantas. O tipo de hemicelulose mais abundante é o xilano, contendo também a galactose, arabinose e manose, embora sua composição varie entre as espécies (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

Figura 2. Estrutura molecular da hemicelulose.

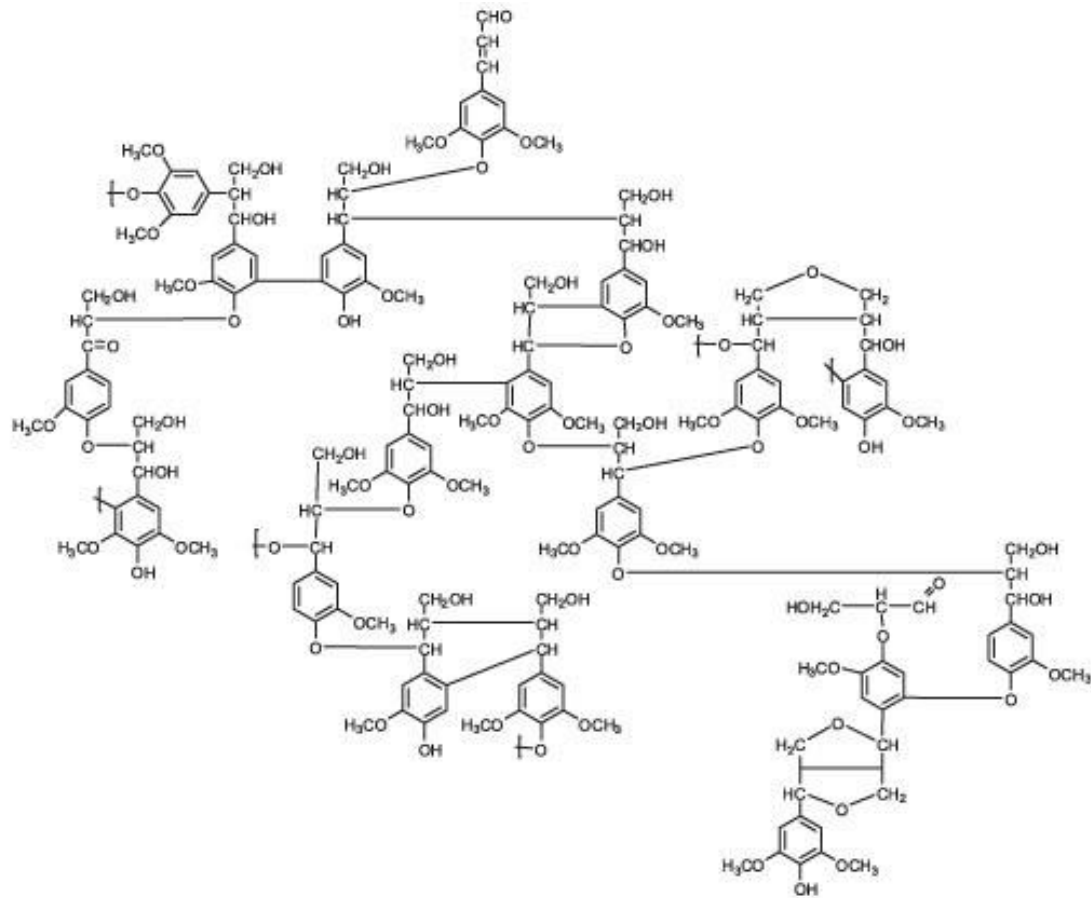


Fonte: Santos et al., 2012

3.1.1.3 Lignina

Denomina-se lignina o componente responsável pela resistência mecânica da parede celular das plantas, um polímero orgânico, amorfo, de natureza bastante complexa e aromática (Figura 3). A lignina é responsável por aproximadamente 30% de todo o carbono encontrado na natureza. Também é bastante utilizada para fins energéticos, devido a sua estrutura molecular complexa. A lignina pode ser isolada e utilizada como matéria-prima para outros produtos (NORONHA et al., 2017).

Figura 3. Estrutura molecular da lignina.



Fonte: Santos et al., 2012

Portanto, a identificação de parâmetros como o índice de cristalinidade, área superficial, grau de polimerização, composição química, distribuição da lignina e da hemicelulose são de grande importância para o aproveitamento destes resíduos em processos biológicos, uma vez que as comunidades microbianas decompõem mais facilmente cadeias químicas de tamanhos menores e estruturas mais simples (MONTGOMERY; BOCHMANN, 2014).

3.2 O CIGARRO

Os cigarros contemporâneos são sistemas eficientes para liberar nicotina que incorporam uma variedade de tecnologias. Sua produção envolve uma ampla gama de substâncias e materiais, além do tabaco, papel e filtro. Os elementos adicionais presentes nos cigarros, que não são o próprio tabaco, são comumente denominados "ingredientes".

Uma bituca de cigarro contém aproximadamente 0,4g de filtro, 0,9g de tabaco e 4mg de outras substâncias (nicotina, metais pesados, dentre muitos outros), como pode ser visto na Figura 4 (PAUMGARTTEN; GOMES-CARNEIRO; OLIVEIRA, 2017).

Figura 4. Composição do cigarro



Fonte: Viver Mais, 2015

3.3 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

O etanol de segunda geração (E2G), é obtido a partir da fermentação controlada e da destilação de resíduos vegetais (biomassa), que pode ser de cana-de-açúcar, trigo, milho, beterraba etc. (LUZ JR et al., 2009). Em geral, para a produção do E2G é utilizado matéria-prima lignocelulósica (RODRIGUES et al., 2015).

O etanol pode ser produzido a partir da reação de gaseificação da biomassa (processo termoquímico) ou fermentação dos açúcares que compõem a estrutura da biomassa (processo bioquímico). No processo termoquímico, a gaseificação da biomassa produz o gás de síntese (H_2 e CO) que é enviado a fermentadores especiais, para a conversão em etanol (DEMİRBAŞ, 2005).

A reação de conversão do gás de síntese em etanol pode ocorrer em reatores químicos com catalisadores, podendo produzir etanol diretamente (gás para metanol ou etanol), contudo esse

processo não é muito empregado, devido aos custos elevados para o processamento (LUZ JR et al., 2009). Tendo em vista essa observação, a produção é feita predominantemente por fermentação e após realizado o pré-tratamento, a fermentação e destilação são iguais que na produção do etanol de primeira geração (E1G).

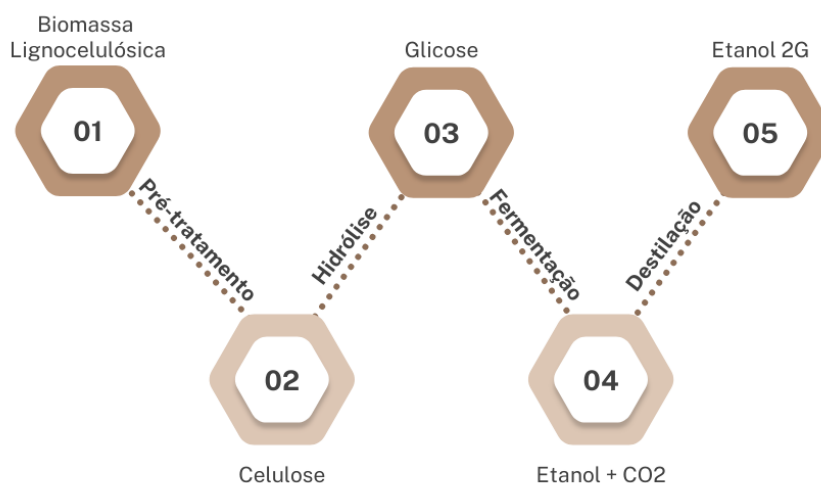
3.3.1 Produção de etanol de segunda geração (E2G)

O E2G é obtido, hoje no Brasil majoritariamente, a partir do processamento do bagaço da cana, após a extração do caldo, ou da palha. Por meio de um processo denominado de hidrólise – que liquefaz as fibras de uma biomassa com o uso de ácidos ou determinadas enzimas – o bagaço e a palha são reaproveitados, produzindo-se mais etanol (até 50% mais) a partir desse caldo hidrolisado (LORENZI; ANDRADE, 2019b).

Como aproximadamente metade da glicose e da energia da cana-de-açúcar estão contidas nas suas fibras lignocelulósicas (bagaço e palha), é possível produzir mais etanol com a mesma quantidade de biomassa e área plantada (VASCONCELOS, 2012).

Pode-se dizer de uma maneira simples que a obtenção de etanol de segunda geração - E2G envolve quatro etapas, conforme o esquema apresentado na Figura 5. A primeira etapa consiste no pré-tratamento da biomassa, visando a remoção da lignina e das hemiceluloses e diminuição da cristalinidade da celulose. A segunda etapa envolve a hidrólise da celulose para produção de glicose. Nas etapas três e quatro ocorrem os processos de fermentação e destilação, respectivamente, como acontecem no processo clássico de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar.

Figura 5. Esquema das etapas envolvidas na produção de etanol de segunda geração (E2G).



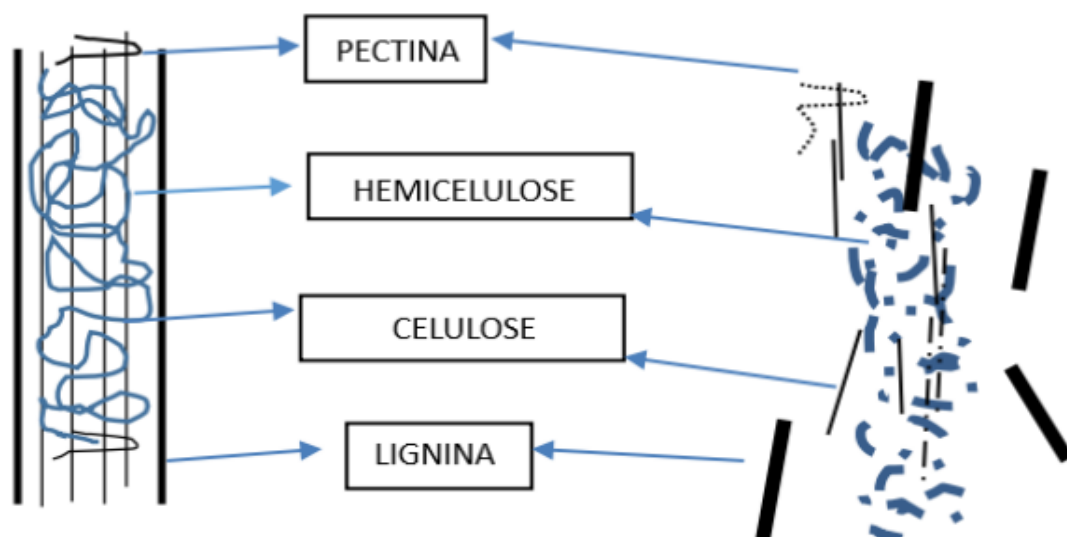
Fonte: Os Autores, 2022

3.3.1.1 Pré-tratamentos

Segundo Grossi (2015), os processos de pré-tratamentos dos materiais lignocelulósicos representam uma etapa imprescindível na rota de produção de etanol, pois objetiva separar a matriz de lignina, solubilizar a hemicelulose e reduzir a cristalinidade da celulose para que ela fique mais acessível às hidrólises biológicas e químicas. Para ser considerado eficaz, o pré-tratamento deve diminuir o grau de polimerização das moléculas de celulose, ser capaz de eliminar a lignina para evitar formação de subprodutos inibidores do processo de fermentação e, principalmente, ser economicamente viável.

A aplicação de um pré-tratamento na lignocelulose tem por objetivo disponibilizar os açúcares fermentescíveis a partir da celulose (glucose) e da hemicelulose (xilose, arabinose, glucose, manose e galactose), frações representativas na composição da biomassa lignocelulósica, além de outras moléculas menores como pectina e a hemicelulose (Figura 6), tornando o material mais interessante para aplicações em processos fermentativos (GUERI et al., 2021).

Figura 6. Efeito do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Gueri et al., 2021

Existem diversos tipos de pré-tratamentos, com diferentes rendimentos e efeitos distintos sobre a biomassa e consequente impacto nas etapas subsequentes. Os métodos de pré-tratamento são divididos em diferentes categorias: físicos (moagem e trituração), físico-químicos (pré-tratamento a vapor/auto hidrólise, hidrotérmicos e oxidação úmida), químicos (alcalino, ácido diluído, os agentes oxidantes, e solventes orgânicos), biológicos, ou uma combinação deles (GROSSI, 2015).

a) Pré-tratamentos físicos

No pré-tratamento físico, não há inserção de compostos adicionais tais como produtos químicos, enzimas ou fungos, pois trata-se de uma técnica para melhorar o rendimento do produto desejado. O pré-tratamento físico aumenta a área de superfície de contato do substrato, permitindo uma melhor interação entre o substrato e os microrganismos. O tamanho reduzido das partículas dos substratos causa uma redução benéfica da viscosidade para uma mistura mais coesa e redução das camadas flutuantes no reator (NAKAEMA, 2021).

O pré-tratamento físico também fornece celulose do substrato com maior acesso a atividade microbiana aumentando sua área de superfície. Por outro lado, a desvantagem deste método é seu alto consumo energético. Mesmo que o pré-tratamento físico tenha um efeito positivo na produção de bioquímicos, a porcentagem de ganho do rendimento varia em função do tipo de substrato, devido a suas estruturas particulares (NAKAEMA, 2021).

b) Pré-tratamentos químicos

Os processos químicos são aqueles que dependem de reações oxidativas. Os pré-tratamentos químicos mais comumente aplicados são a ozonização e a adição de produtos químicos (TORRES; GUERI; FURTADO, 2021).

Os pré-tratamentos químicos utilizam uma variedade de ácidos, bases ou solventes orgânicos, que promovem alterações na estrutura física e química da lignocelulose. Essa técnica pode degradar as estruturas complexas dos carboidratos, proteínas e lipídeos, aumentar a disponibilidade de açúcares fermentescíveis, remover a lignina e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose (HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al., 2019).

Um exemplo de pré-tratamento químico é o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído, que é um método que tem se destacado por ser eficiente, rápido e simples. Como consequência, o substrato pré-tratado apresenta um escurecimento em relação ao material *in natura*. Esse escurecimento pode estar associado à formação de produtos da degradação de carboidratos, devido à catálise ácida. Neste pré-tratamento, ocorre a quebra das ligações glicosídicas alterando a estrutura da parede celular vegetal, favorecendo a acessibilidade das enzimas para a hidrólise subsequente da celulose (SILVA JÚNIOR, 2019).

De acordo com Silva Júnior (2019), o pré-tratamento ácido hidrolisa a hemicelulose e solubiliza parte da celulose, provavelmente grande parte da celulose amorfa ou de baixa cristalinidade, e torna a fração celulósica remanescente mais susceptível à ação das celulasas. O pré-tratamento com ácido diluído tem a vantagem de não apenas solubilizar a hemicelulose, mas também de convertê-la em açúcares fermentescíveis, o que elimina ou reduz a necessidade de se utilizar hemiceluloses nos complexos enzimáticos durante a etapa de hidrólise enzimática.

c) Pré-tratamentos biológicos

O pré-tratamento biológico é o método que envolve organismos vivos, direta ou indiretamente, no mecanismo de solubilização dos açúcares da biomassa. A principal função deste pré-tratamento, por meio da ação de enzimas e exoenzimas, é a degradação parcial dos materiais insolúveis e a quebra das ligações cruzadas entre as estruturas da biomassa. Para a remoção da lignina, a aplicação de micro-organismos, enzimas ou pré-tratamento com fungos podem apresentar melhores resultados. Ele tem a vantagem de degradar a lignina e a hemicelulose, além de um baixo consumo de energia. Sua desvantagem é que a taxa de hidrólise é pequena e a velocidade é baixa comparada ao pré-tratamento químicos (GUERI et al., 2021).

A grande vantagem desta técnica frente aos pré-tratamentos químicos e térmicos, é que no pré-tratamento biológico é possível operar em baixas temperaturas, entre 30 °C e 50 °C, e sem a adição de agentes químicos. Por outro lado, esta técnica pode necessitar de um tempo maior para alcançar valores equivalentes quanto à solubilização dos açúcares da biomassa (MONTGOMERY; BOCHMANN, 2014).

d) Combinação dos pré-tratamentos

Estudos indicam que a combinação de pré-tratamentos apresenta melhores resultados se comparados a aplicação de um único tipo de pré-tratamento. A combinação de pré-tratamentos é bastante interessante para a remoção efetiva tanto da hemicelulose quanto da lignina. Portanto, devido a essa forma de pré-tratamento utilizar-se de vários mecanismos, não pode ser categorizada como físico, químico ou biológico, pois usa de ambos os mecanismos para alcançar a solubilização dos substratos (GUERI et al., 2021).

A seguir a Tabela 1 mostra os diferentes tipos de pré-tratamento do material lignocelulósico, com suas vantagens, desvantagens e efeitos sobre a celulose, hemicelulose e lignina do material.

Tabela 1. Tipos de pré-tratamentos: vantagens e desvantagens

Pré-tratamento	Metodologia	Características composicionais			Vantagens	Desvantagens
		Celulose	Hemicelulose	Lignina		
Físico	Moinho de bolas	Intensiva diminuição do grau de estabilidade	Não remove	Não remove	Redução de cristalinidade	Alto consumo de energia
	Ácido diluído	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção, mas ocorre mudança da estrutura	Condições médias, alta produção de xilose	Difícil recuperação do ácido, corrosivo e relativamente custoso
Químico	Hidróxido de sódio	Inchaço significativa	Considerável solubilidade	Considerável solubilização, >50%	Remoção efetiva de éteres	Reagente caro, recuperação alcalina
	ARP	Menor que 5% de despolimerização	~50% de solubilidade	~70% de solubilização	Efetiva deslignificação	Recuperação alcalina, relativamente caro
	Hidróxido de cálcio	Pouca despolimerização	Significativa solubilização	Solubilização parcial (~40%)	Efetiva remoção de lignina e acetil, baixo custo	Menor efetividade devido a pouca solubilidade da cal

	Ozonólise	Não é observada despolimerização	Pouca solubilização	Solubilização acima de 70%	Efetiva deslignificação em condições suaves	Caro, necessidade de mais ozônio
	Organosolvente	Considerável inchaço	Significativo, quase completa	Significativo, pode ser quase completa	Alta produção de xilose, efetiva deslignificação	Recuperação de solvente cara
Biológico	Biológico	20-30% de despolimerização	Acima de 80% de solubilização	~40% de deslignificação	Baixo requerimento de energia, efetiva deslignificação	Perda de celulose, baixa taxa de hidrólise
Combinado	Explosão a vapor	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção, mas ocorre mudança da estrutura	Energia eficiente, nenhum custo de reciclagem	Degradação da xilana como produto inibitório
	AFEX	Diminuição do grau de cristalinidade	Acima 60% de solubilidade	10-20% de solubilização	Menor perda de xilanas, não formação de inibidores	Recuperação de amônia, não é efetivo para alta concentração de lignina

Fonte: Adaptado de Santos et al., 2012.

Dentre estas técnicas de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, pode-se destacar a explosão a vapor, Ammonia Fiber Expansion (AFEX – Expansão da Fibrina de Amônia) e utilização de ácido diluído como os métodos mais promissores no processo de obtenção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica (SANTOS et al., 2012).

3.3.1.2 Transformação de material celulósico em glicose

Para converter o material celulósico em moléculas de glicose, é necessário que seja feita uma reação de hidrólise, um fenômeno onde uma molécula é quebrada em moléculas menores na presença de água. A hidrólise pode ser catalisada por meio de enzimas biológicas, ácidos minerais (clorídrico ou sulfúrico), catalisadores sólidos (zeólitas, heteropoliácidos, etc.), de outra maneira também pode ser executada na ausência desses catalisadores, em condições sub ou supercríticas (SILVA et al., 2012).

Os processos de hidrólise enzimática e de ácidos minerais são os mais utilizados comercialmente, devido ao baixo custo e ao fato de apresentarem percentuais elevados de conversão de celulose em monossacarídeos (SILVA et al., 2012).

3.3.1.3 Hidrólise

Hidrólise é o processo em que bactérias fermentativas hidrolíticas convertem materiais complexos como polímeros (proteínas, lipídeos e carboidratos) em compostos solúveis simples e monômeros por meio da ação de exoenzimas. As proteínas são convertidas em aminoácidos; os lipídios solúveis em ácidos graxos voláteis; e os carboidratos em açúcares simples. Nesta fase, qualquer alteração do meio (pH e temperatura) pode inviabilizar a velocidade do processo e interromper a atividade dos microrganismos envolvidos (TORRES; GUERI; FURTADO, 2021).

De acordo com Grossi (2015), as cadeias poliméricas de celulose podem ser degradadas pelo processo de hidrólise química sob diversas condições e apresentando resistência ou não à reação. Normalmente, esta deterioração é acompanhada por uma modificação química da molécula de celulose, bem como um aumento no poder de redução e o desenvolvimento de grupos reativos ao longo da cadeia polimérica. A estrutura microcristalina caracteriza a resistência e boa estabilidade à cadeia celulósica. Já a celulose amorfa é intermediária ao ataque químico. Portanto, a susceptibilidade a deterioração aumenta com a diminuição do grau de polimerização.

Os processos de hidrólise ácida de material lignocelulósico se dividem em dois principais grupos: processos que utilizam ácidos concentrados e processos que utilizam ácidos diluídos. Nestas condições podem-se empregar distintos ácidos incluindo o ácido sulfúrico, clorídrico, fluorídrico, fosfórico, nítrico e fórmico. Os processos que envolvem ácidos concentrados, causam problemas associados com a corrosão do equipamento, além dos custos de recuperação e/ou neutralização do ácido serem altos (GROSSI, 2015).

A hidrólise por ácido diluído tem a vantagem de se utilizar menor concentração do ácido. Entretanto, devido a elevada cristalinidade da celulose, para melhorar a eficiência da reação de hidrólise, altas temperaturas são requeridas para a obtenção de taxas de conversão aceitáveis. Adicionalmente, as altas temperaturas, de 110 °C a 130 °C, empregadas aumentam também as taxas da decomposição dos açúcares liberados e de corrosão dos equipamentos. Os produtos da degradação do açúcar podem também causar a inibição no estágio subsequente da fermentação (GROSSI, 2015).

4. METODOLOGIA

O acetato de celulose e o tabaco utilizados nesse trabalho foram cedidos pela Receita Federal localizada na cidade de Foz do Iguaçu – PR. O acetato de celulose foi primeiramente triturado em um moinho analítico para laboratório (IKA A11), e o tabaco foi peneirado com o auxílio de peneira do tamanho Mesh 3, a fim de utilizar os grãos do tabaco de tamanho mais uniforme.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO TABACO E DO FILTRO DO CIGARRO

4.1.1 Caracterização do Filtro de Acetato de Celulose

4.1.1.1 Determinação do grau de substituição (GS)

Para determinação do grau de substituição (GS) do acetato de celulose, foi realizada uma reação de saponificação, baseando-se no procedimento descrito por Cerqueira et al. (2010). Para tal, adicionou 5 mL de hidróxido de sódio (marca Dinâmica Química) 0,25 mol.L⁻¹ e 5 mL de álcool etílico (marca Dinâmica Química) PA 95% a 0,100 g do filtro do cigarro. Após repouso da solução por 24 horas, adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico 0,25 mol.L⁻¹ e a solução foi mantida em repouso por mais 30 minutos. Após esse período, a solução foi titulada com hidróxido de sódio 0,25 mol.L⁻¹ padronizado com biftalato de potássio, utilizando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. O procedimento foi realizado em triplicata.

E para o cálculo do grau de substituição foi utilizada a Equação 3:

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)]M \cdot 100}{m_{ac}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

%GA: porcentagem de grupos acetila;

V_{b_i}: volume de hidróxido de sódio adicionado (5,0 x 10⁻³ L);

V_{b_t}: volume de hidróxido de sódio obtido na titulação;

μ_b: molaridade do hidróxido de sódio (0,25 mol.L⁻¹);

V_a: volume de ácido clorídrico adicionado (10,0 x 10⁻³ L);

μ_a: molaridade do ácido clorídrico (0,25 mol.L⁻¹);

M: massa molar dos grupos acetila (43 g.mol⁻¹);

m_{ac}: massa de acetato utilizada

4.1.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos espectros de FTIR do acetato de celulose, foi realizada no equipamento FRONTIER MIR+SP10 STD – Perkim Elmer, utilizando pastilhas de KBr. Para cada espectro foram realizadas 32 varreduras com a resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.1.1.3 Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)

A análise foi realizada em equipamento modelo STA 8000 - PerkinElmer. As amostras foram aquecidas de 30°C a 600°C com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e atmosfera de nitrogênio a $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, seguindo a metodologia de Grossi (2015).

4.1.1.4 Difração de raios X (DRX)

A análise da difração de raios X do acetato de celulose foi realizada em difratômetro multipropósito EMPYREN – PANalytical. O equipamento foi configurado para o monocromador com fendas (1, 1, 0, 3), operando a 40 kV e uma corrente de 20 mA . A velocidade de varredura utilizada foi de $1^{\circ}/\text{min}$, ângulo 2θ , variando de 5 a 60° , e radiação de $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de $0,15418\text{ nm}$.

4.1.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no equipamento Zeiss EVO-MA10 com auxílio da evaporadora para deposição de ouro/paládio sobre a amostra. As imagens foram feitas na faixa de proporção $1 - 100\text{ }\mu\text{m}$.

4.1.2 Caracterização do Tabaco do Cigarro

4.1.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos espectros de FTIR do tabaco, foi realizada no equipamento FRONTIER MIR+SP10 STD – Perkim Elmer, utilizando pastilhas de KBr. Para cada espectro foram realizadas 32 varreduras com a resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.1.2.2 Difração de raios X (DRX)

A análise da difração de raios X do tabaco foi realizada em difratômetro multipropósito EMPYREN – PANalytical. A configuração do equipamento será para o monocromador com fendas (1, 1, 0, 3), operando a 40 kV e uma corrente de 20 mA . A velocidade de varredura utilizada foi de $1^{\circ}/\text{min}$, ângulo 2θ variando de 5 a 60° e radiação $\text{Cu} - \text{K}\alpha$, com comprimento de onda de $0,15418\text{ nm}$.

4.1.2.3 *Análise termogravimétrica (TG) e Análise termogravimétrica diferencial (DTG)*

A análise foi realizada no equipamento modelo STA 8000 - PerkinElmer. As amostras foram aquecidas de 20°C até 800°C com velocidade de aquecimento de 20°C.min⁻¹, e atmosfera de nitrogênio a 15 cm³.min⁻¹.

4.1.2.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

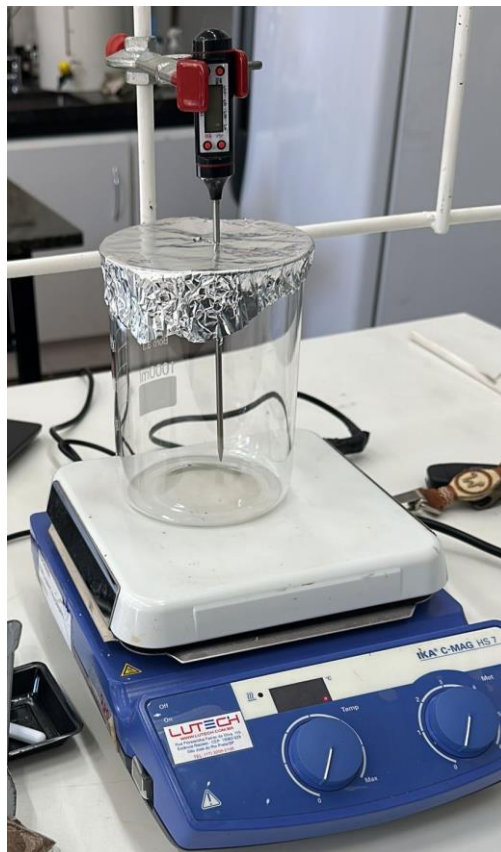
A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no equipamento Zeiss EVO-MA10 com auxílio da Evaporadora para deposição de ouro/paládio sobre a amostra. As imagens foram feitas na faixa de proporção 1 – 100 μm.

4.2 PRODUÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

A polpa celulósica foi obtida utilizando meio alcalino sob aquecimento, seguindo a metodologia descrita por Teixeira (2016). O procedimento foi feito em escala de bancada e o aquecimento por meio de chapa aquecedora do modelo IKA – CMAQ (HS7) com agitação selecionada 5, com temperatura controlada por meio de termopar digital. Para evitar a perda por evaporação, foi utilizado papel alumínio para tampar o sistema. A Figura 7 mostra o sistema.

O processo utilizou tabaco, água deionizada e hidróxido de sódio (NaOH) PA, nas proporções indicadas na literatura. Utilizou-se 30 g de tabaco, 300 mL de água e 5,1 g de NaOH PA, sob temperatura controlada de 100°C e pressão atmosférica ambiente, com tempo de cozimento de 6 horas, sendo que na 3^a hora foram adicionados 90 mL de água para repor as perdas da evaporação.

Figura 7. Sistema para obtenção da polpa celulósica do tabaco.



Fonte: Os Autores, 2023

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

Primeiramente, a polpa foi seca em estufa por 24 horas até que não houvesse variação da massa. Então, com a polpa seca, realizou-se a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

4.4 HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA E DO ACETATO DE CELULOSE

Para as reações de hidrólise utilizou-se a metodologia proposta por Grossi (2015), e, analisando os resultados obtidos por ele, foram identificadas as melhores condições reacionais para a hidrólise, e definidas as condições, considerando a mistura do acetato de celulose e do tabaco e a posterior quantificação da glicose dos materiais hidrolisados.

As reações de hidrólise foram realizadas em sistema fechado utilizando frascos de vidro do tipo penicilina de 50 mL, devidamente lacrados. Foi utilizado uma autoclave do modelo Vertical CS – Primatec Equipamentos, com temperatura de 120°C e pressão à vapor do sistema, por 150 min. Utilizou-se três concentrações de ácido sulfúrico, e três proporções entre a polpa celulósica e

o acetato de celulose presente na solução, resultando assim em nove diferentes combinações para a reação, e além disso, foi feita uma amostra apenas com a polpa celulósica a 10% v/v de H₂SO₄ e outra apenas com o acetato de celulose a 5% v/v de H₂SO₄. O volume das soluções foi de 40 mL em todas as condições. Na Tabela 2 estão presentes todas as condições reacionais dos experimentos realizados.

Tabela 2. Condições utilizadas nas reações de hidrólise

Exp.	Biomassa		Conc. da Sol. H ₂ SO ₄ (% v/v)	Sigla de identificação
	Massa polpa celulósica (g)	Massa acetato de celulose (g)		
1	0,000	0,500	5,0	A5 - 100
2	0,500	0,000	10,0	T10 - 100
3	0,125	0,375	5,0	AT5-25/75
4	0,125	0,375	7,5	AT7,5-25/75
5	0,125	0,375	10,0	AT10-25/75
6	0,250	0,250	5,0	AT5-50/50
7	0,250	0,250	7,5	AT7,5-50/50
8	0,250	0,250	10,0	AT10-50/50
9	0,375	0,125	5,0	AT5-75/25
10	0,375	0,125	7,5	AT7,5-75/25
11	0,375	0,125	10,0	AT10-75/25

Fonte: Os Autores, 2023

4.4.1 Quantificação da glicose

Para quantificar a glicose das soluções hidrolisadas foi realizado um teste enzimático colorimétrico utilizando um espectrofotômetro UV-vis do modelo FLASHScan 530 - Analytik Jena, e reagentes Bioclin[®], denominado glicose monoreagente. Neste teste, a glicose é oxidada enzimaticamente pela glicose oxidase (GOD) de acordo com a Equação 1.



São dois reagentes. Reagente n° 1: reagente enzimático. Contém: tampão (pH 7,0) 36 mmol.L⁻¹, fenol 10 mmol.L⁻¹, 4 - Aminoantipirina 0,3 mmol.L⁻¹, azida sódica 7,7 mmol.L⁻¹, glicose oxidase > 10.000 U.L⁻¹, peroxidase > 700 U.L⁻¹. E Reagente n° 2: padrão. Contém: Glicose 100,0

mg.dL⁻¹ (5,56 mmol.L⁻¹) e conservante. O peróxido de hidrogênio, em presença da Peroxidase (POD) reage com a 4 – Aminoantipirina e Fenol, formando um cromógeno vermelho cereja cuja intensidade de cor é proporcional à concentração da Glicose.

Tubos de ensaio foram identificados de acordo com a localização da placa a ser utilizada no espectrofotômetro, em que um planejamento foi feito previamente para a identificação de qual seria a amostra correta a ser colocada em cada cubeta para a análise. Portanto, foram identificados os tubos de ensaio contendo o Branco (B), Padrão (P) em triplicata além de todas as outras 33 amostras também, sendo que para o Branco foi utilizado 1,0 mL do reagente nº 1, para o Padrão 1,0 mL do reagente nº 1 e 1,0 µL do reagente nº 2, e para as amostras, 1,0 mL do reagente nº 1 e 1,0 µL da amostra.

Após homogeneizar e colocar em banho-maria a 37 °C, por 10 minutos, foi realizada a leitura das absorbâncias das amostras e do padrão em 505 nm. E a concentração da glicose foi calculada pela Equação 2.

$$Glicose \left(\frac{mg}{dL} \right) = \frac{Absorbância \ da \ amostra \times 100}{Absorbância \ do \ padrão} \quad \text{Equação 3}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

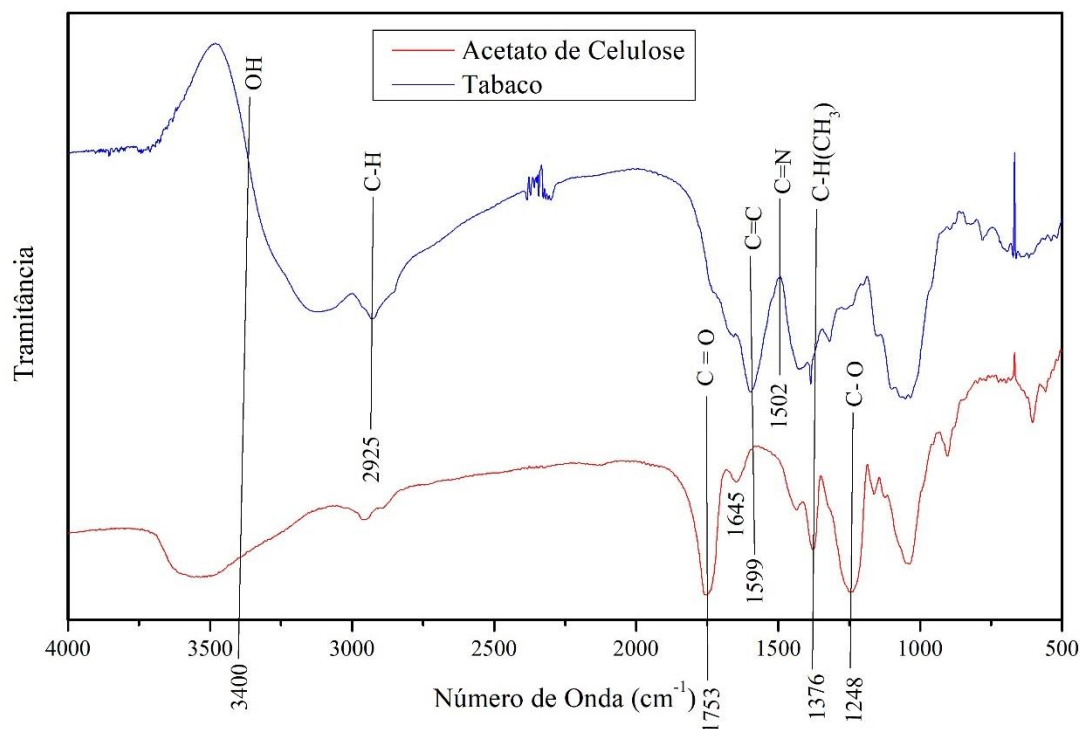
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Análises por espectro FTIR

Na Figura 8 é mostrado os espectros do acetato de celulose e do tabaco. É possível observar que próximo a banda 3400 cm^{-1} há um acentuamento na curva, isso é característico da presença de grupos OH da celulose no tabaco. Já no acetato essa banda é menor devido a substituição dos grupos OH pelos grupos acetil. No acetato é possível perceber três bandas bem características de ligações ésteres do material: em 1753 cm^{-1} , uma banda referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O), em 1376 cm^{-1} é referente às ligações C-H do CH_3 , e em 1248 cm^{-1} uma banda referente à ligação C-O do grupo $\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$. É possível encontrar uma deformação angular da molécula de água absorvida na região de banda em 1645 cm^{-1} (GROSSI, 2015).

Já no espectro do tabaco é possível ver ligações características da nicotina, como no espectro de 2925 cm^{-1} referente às ligações C-H, região de 1502 cm^{-1} referente às ligações C=N e na região de 1599 cm^{-1} referente às ligações C=C (AL-DAHAN; KADHOM; MOHAMMED, 2021).

Figura 8. Análise por FTIR do Tabaco e do Acetato de Celulose

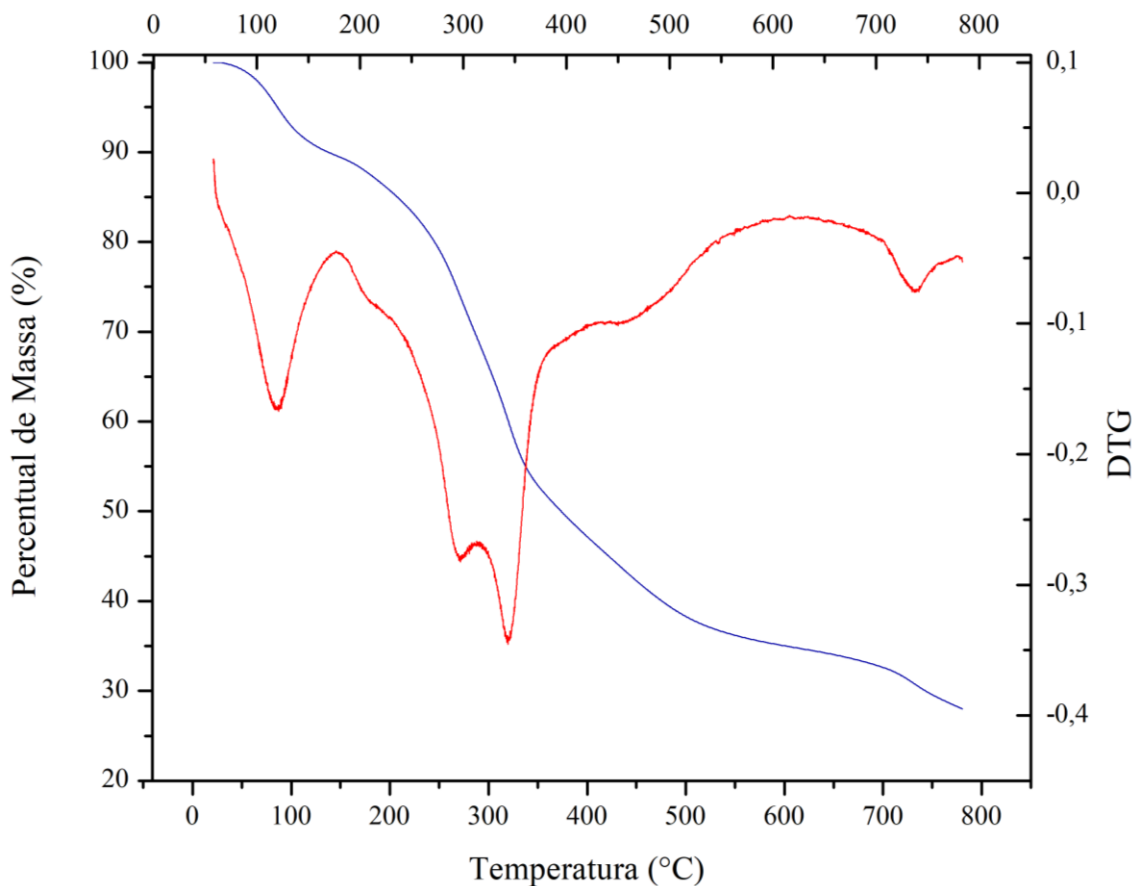


Fonte: Os Autores, 2023

5.1.2 Análises termogravimétricas (TGA e DTG)

Na Figura 9 pode-se ver o resultado das análises termogravimétricas do tabaco. Para a amostra de tabaco observa-se uma perda de massa entre a região de 50 °C e 100 °C, que se refere a água presente no material, e uma segunda região entre 180 °C e 340 °C que se refere a degradação das cadeias celulósicas, e a degradação das cadeias de lignina (RECH, 2021).

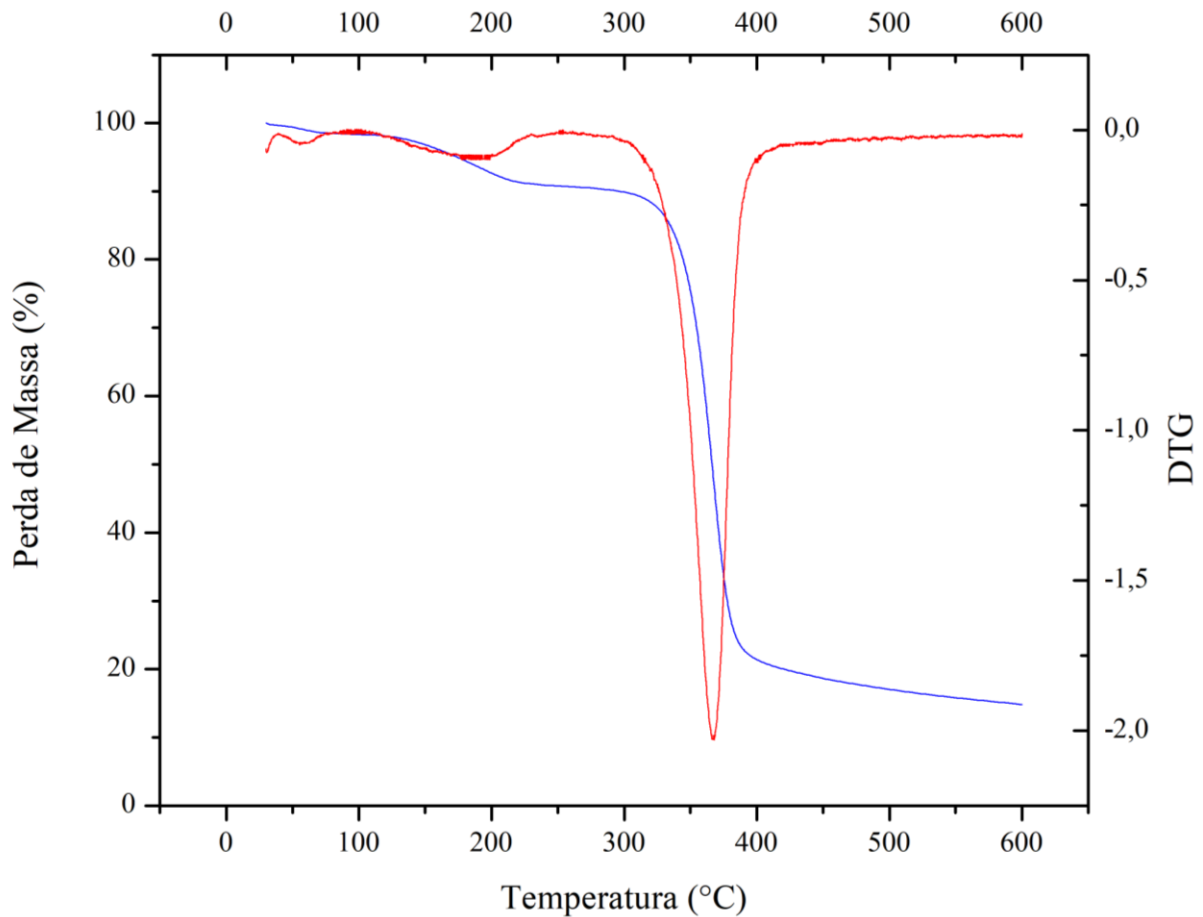
Figura 9. Curvas de TGA e DTG do tabaco



Fonte: Os Autores, 2023

Para a amostra de acetato de celulose (Figura 10), observa-se duas regiões de diminuição de massa. A primeira é de uma pequena perda, situada entre 100°C e 200°C, que é associada à perda de grupos de acetila, a segunda, ocorrendo entre 300°C e 380°C, resulta da deterioração das cadeias de celulose. A partir dos 380°C, inicia-se a carbonização dos produtos. Não se percebe na curva uma diminuição significativa de peso entre 50°C e 100°C, que está relacionada à evaporação da água, o que sugere que o material tem baixa higroscopicidade.

Figura 10. Curvas TGA e DTG do acetato de celulose



Fonte: Os Autores, 2023

Comparando as duas curvas de perdas de massa do tabaco e do acetato de celulose, é possível perceber que a substituição dos grupos OH pelos grupos acetil no acetato, levou a uma diminuição da estabilidade térmica da celulose, devido a diminuição das suas regiões de cristalinidade, que são termicamente mais resistentes.

5.1.3 Análises de difração de raios X (DRX)

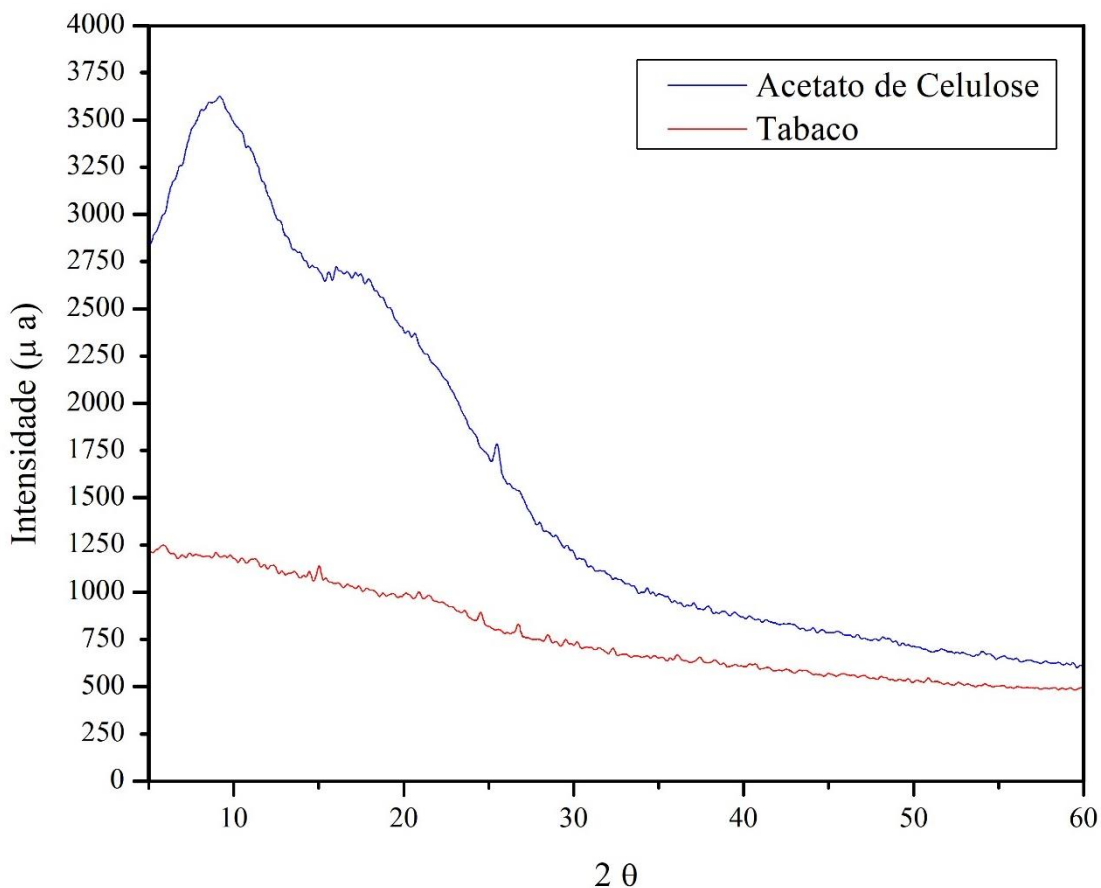
O objetivo do experimento de difração de raios X foi determinar a cristalinidade dos materiais que seriam submetidos à hidrólise. Esse dado é importante para posteriormente compará-lo com os resultados da hidrólise e entender como a cristalinidade da celulose afeta a produção de glicose. Isso permite estabelecer uma correlação entre esses dois fatores. O resultado da análise pode ser observado na Figura 11.

O acetato de celulose apresentou os principais sinais de difração em aproximadamente 9 e 15°, um padrão típico de DRX de celulose, já o tabaco apresentou um padrão mais linear, com menor variação nos sinais de difração, indicando uma baixa cristalinidade, o que já era esperado segundo Grossi (2015).

Para Grossi (2015) as partes cristalinas da celulose microcristalina, demonstram uma notável resistência à solvatação e são menos suscetíveis à ação de produtos químicos, devido às fortes interações de hidrogênio que existem entre as microfibrilas. Essa particularidade dificulta o processo de hidrólise da celulose, tornando, portanto, indispensável um tratamento preliminar que seja capaz de desfazer essa estrutura altamente organizada que constitui a região cristalina.

Portanto, os resultados desta análise são promissores, pois, os materiais analisados em geral apresentaram um baixo índice de cristalinidade, permitindo assim uma melhor hidrólise da celulose.

Figura 11. Análise DRX do Tabaco e do Acetato de Celulose.



Fonte: Os Autores, 2023

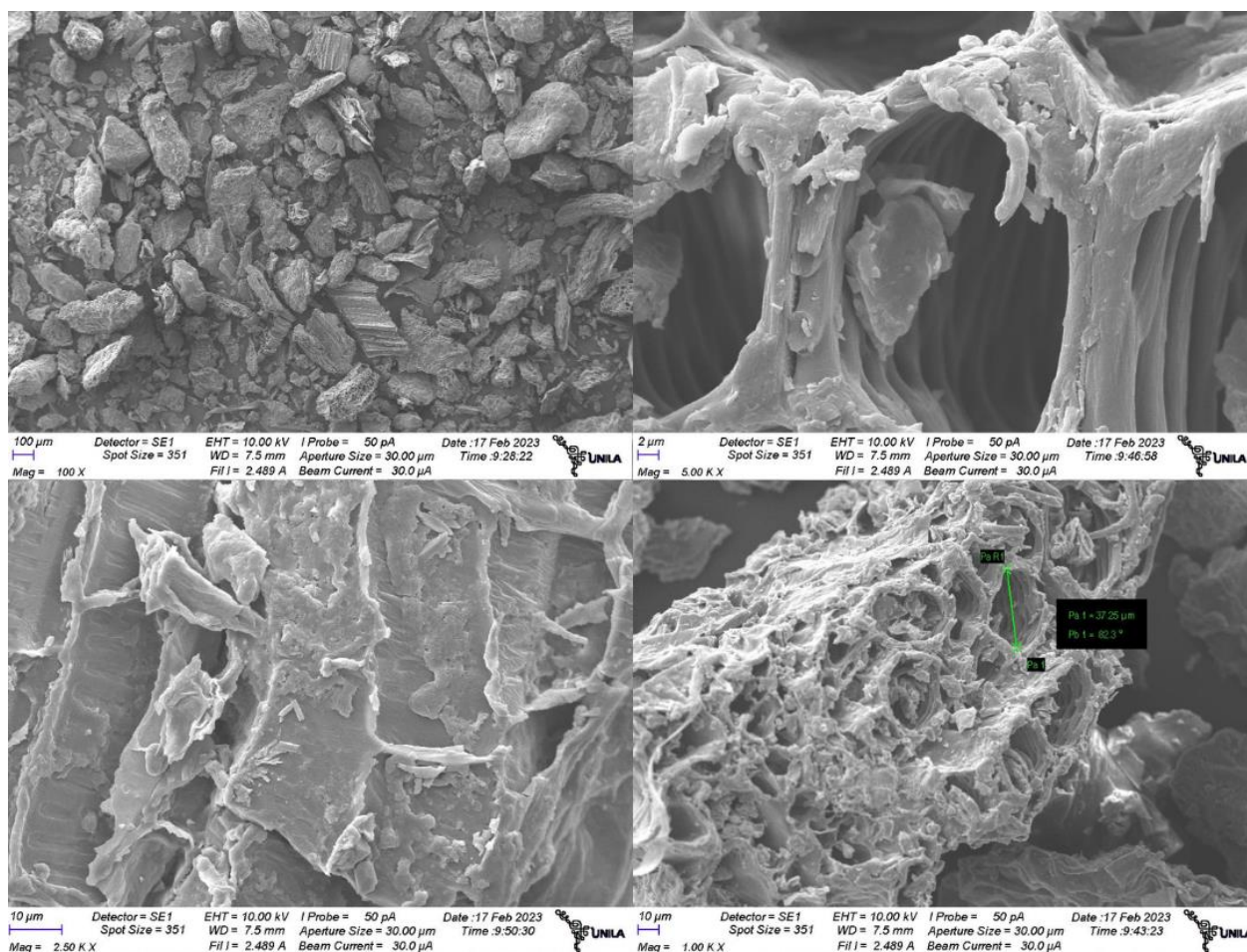
5.1.4 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a presença e a morfologia dos materiais celulósicos no tabaco e no filtro do cigarro, obtidas de acordo com a metodologia do item 4.1.1.5, as amostras foram submetidas às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 12 e Figura 13, respectivamente).

Por meio dos resultados obtidos, percebe-se claramente que as fibras do tabaco seguem um padrão mais achatado, com maior largura e comprimento menor, enquanto as fibras do acetato de celulose seguem um padrão mais alongado, com uma largura em torno de 20 a 30 μm (micrometros), como um emaranhado de “fios”. Percebe-se também que o tabaco apresenta uma estrutura mais granular, com maior porosidade e rugosidade em relação ao acetato de celulose.

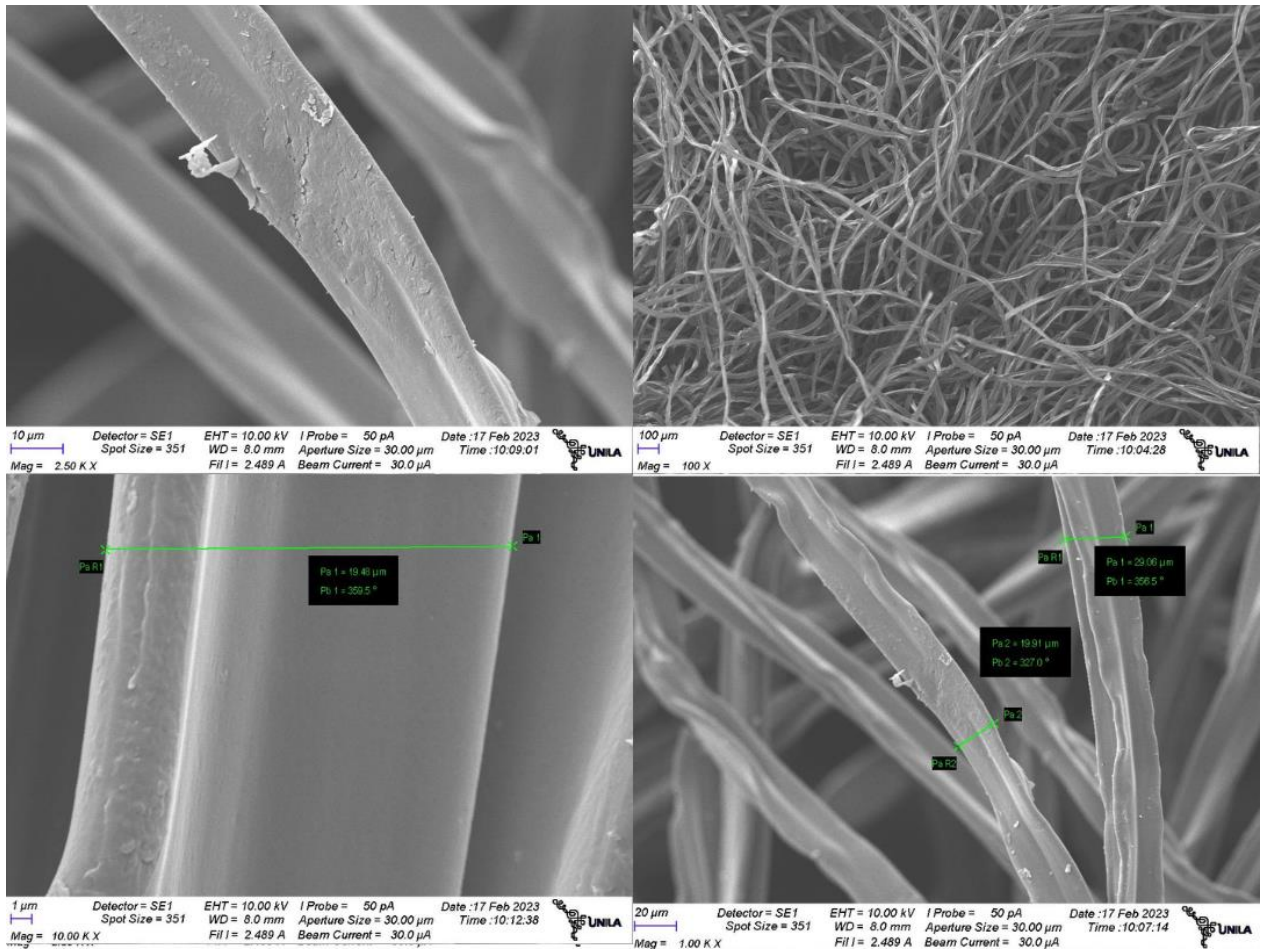
Essa estrutura descrita do acetato de celulose pode ser um dos fatores responsáveis pela maior conversão obtida na etapa de hidrólise, pela possibilidade de ser uma estrutura mais propícia a sofrer uma ação química.

Figura 12. MEV do tabaco



Fonte: Os Autores, 2023

Figura 13. MEV do acetato de celulose

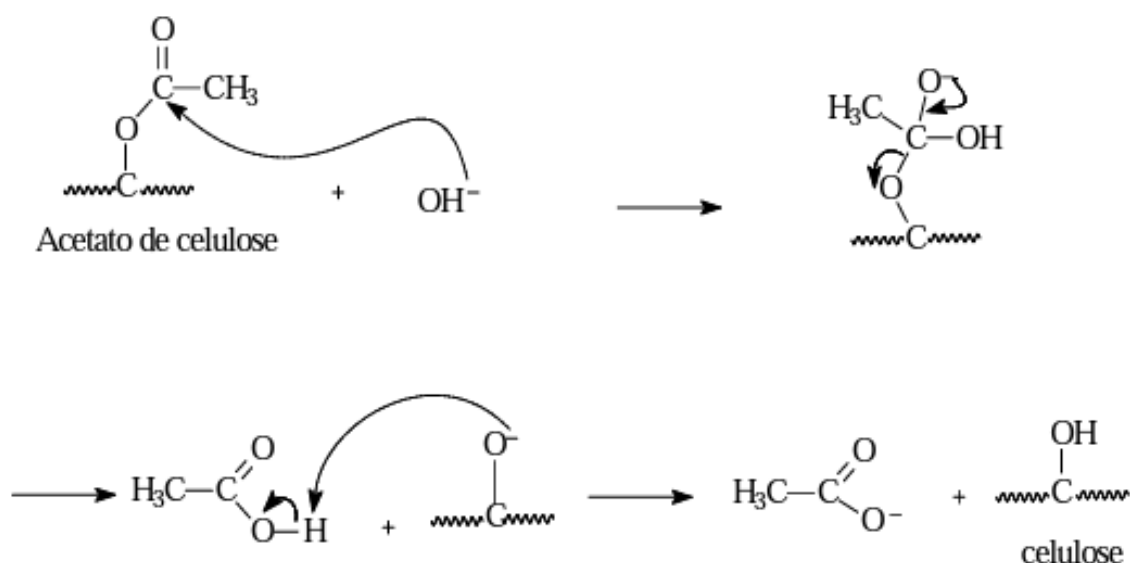


Fonte: Os Autores, 2023

5.1.5 Determinação do grau de substituição do acetato de celulose

O grau de substituição refere-se ao valor médio de grupos acetila (GA) que substituíram as hidroxilas nas unidades glicosídicas, e foi determinado através do método descrito na seção 4.1.1.1, por meio de via química de uma reação de saponificação, em triplicata. A Figura 14 mostra uma representação do mecanismo da reação de saponificação do acetato de celulose.

Figura 14. Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose



Fonte: Meireles, 2011

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos na titulação, bem como, os volumes consumidos de NaOH até atingir o ponto de viragem e consequentemente a massa de acetato utilizada.

Tabela 3. Volume de NaOH consumidos nas titulações e porcentagem de Grupos Acetila (%GA) do acetato de celulose

	Massa acetato (g)	Volume de NaOH (mL)	% de grupos acetila (GA)
	0,1058	9,75	49,46
Triacetato de celulose	0,1038	9,80	50,94
	0,1005	9,45	48,84
Média			49,75 ± 0,07

Fonte: Os Autores, 2023

Um triacetato possui 43,5 % de grupos acetila em sua cadeia, o que corresponde a um grau de substituição de 2,88 (PULEO; PAUL; KELLEY, 1989). O valor médio calculado para %GA do acetato foi de 49,75 %, e por meio de uma regra de três simples, o grau de substituição encontrado foi de $3,29 \pm 0,06$, caracterizando assim esse material como um triacetato de celulose.

5.2 POLPA DE CELULOSE

A produção da polpa de celulose a partir do tabaco seguiu a metodologia descrita no item 4.2, e ocorreu por aproximadamente 6 horas. Na 3ª hora foi adicionado 30% da quantidade água adicionada no início para repor as perdas da evaporação, mas percebeu-se que as perdas estavam sendo maiores do que esperado, portanto, para não ocorrer a degradação total das cadeias celulósicas, foi sendo adicionado pequenas quantidades de água durante o processo para se manter o cozimento da polpa de forma contínua, sem a degradação do material.

O cozimento do tabaco com água resultou numa massa de 4,672 g de polpa celulósica (Figura 15) para posterior caracterização e hidrólise do material, aplicando uma simples regra de 3, obteve-se um rendimento de 15,6%.

Figura 15. Polpa de celulose do tabaco produzida



Fonte: Os Autores, 2023

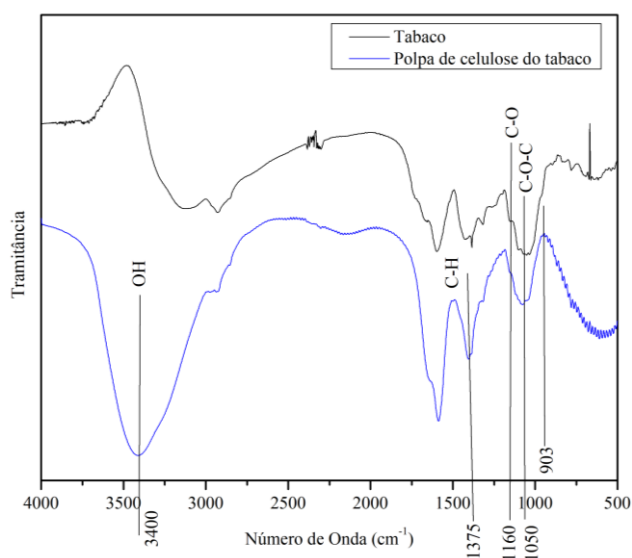
5.2.1 Caracterização da Polpa de Celulose

Após a produção da polpa celulósica, uma pequena quantidade foi separada para caracterização e análise para verificar se a quebra das cadeias celulósicas foram efetivas, utilizando a metodologia descrita na seção 4.3.

Realizando uma comparação entre os espectros do tabaco antes e após a polpação (Figura 16), é possível perceber que ocorreu uma mudança na estrutura do tabaco, com evidência da banda na região dos 3400 cm^{-1} característico dos grupos hidroxílicos (estiramento O-H da celulose), deformação angular dos grupos C-H em 1375 cm^{-1} , distorção angular das ligações C-O em álcoois

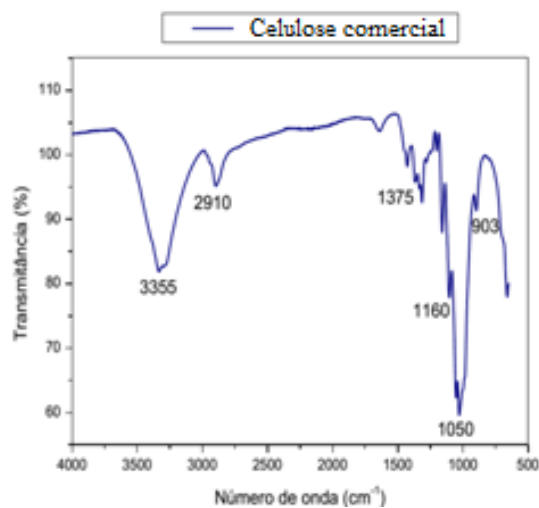
primários, observada em 1160 cm^{-1} , a vibração do anel de piranose, evidenciada pela banda de absorção das ligações C-O-C, que ocorre a 1050 cm^{-1} , e as ligações β -glicosídicas entre as unidades de glicana, que exibem uma banda característica em 903 cm^{-1} , essas que são características de celulose (QUIRINO et al., 2014). Pode-se observar entre os espectros da polpa de celulose do tabaco e da celulose comercial (Figura 17) que as curvas apresentam comportamentos similares, e que qualitativamente, a polpação foi eficiente na extração da hemicelulose e lignina produzindo uma celulose comparável com a celulose comercial.

Figura 16. Espectros FTIR do tabaco e da polpa de celulose de tabaco



Fonte: Os Autores, 2023

Figura 17. Espectro FTIR da celulose comercial

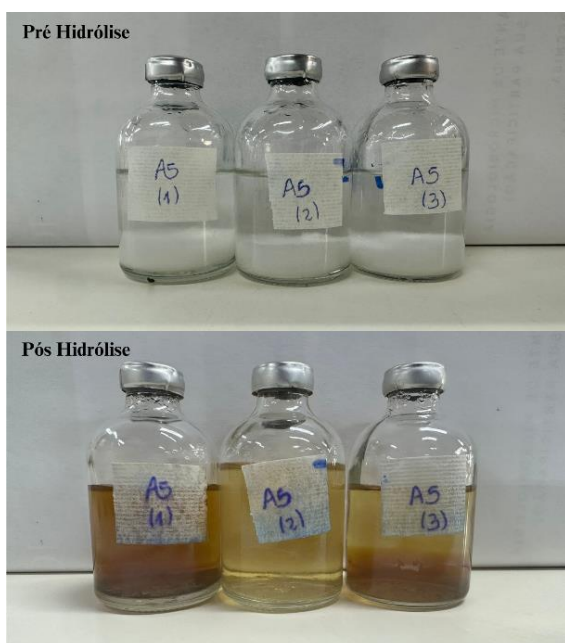


Fonte: Adaptado de Quirino et al., 2014

5.3 HIDRÓLISE DOS MATERIAIS

Para a realização da hidrólise foi seguida a metodologia do item 4.4. Da Figuras 18 a 28 é possível perceber que as reações ocorreram de forma efetiva, majoritariamente, pois em alguns frascos com a concentração de 5% v/v de H_2SO_4 (Figuras 18, 19, 23 e 26), observaram-se resíduos sólidos restantes na parte inferior do frasco. Além disso, foi possível perceber que quanto maior a quantidade de tabaco e a maior a concentração de ácido sulfúrico, mais escuro ficou o hidrolisado, sugerindo a formação de produtos mais complexos na reação.

Figura 18. Comparação da hidrólise das amostras A5



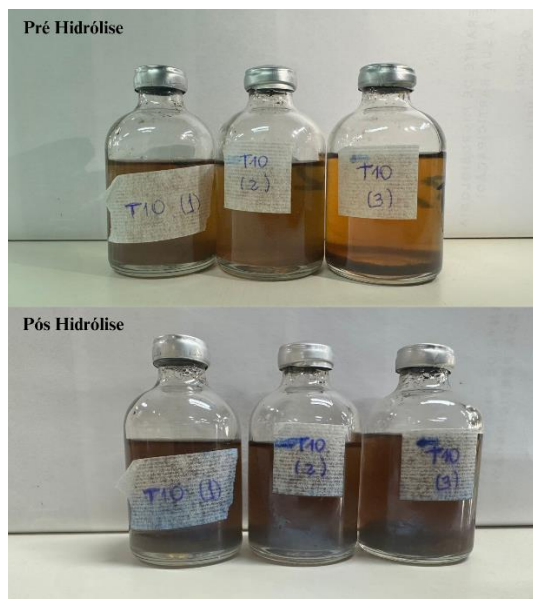
Fonte: Os Autores, 2023

Figura 19. Comparação da hidrólise das amostras AT5 - 25/75



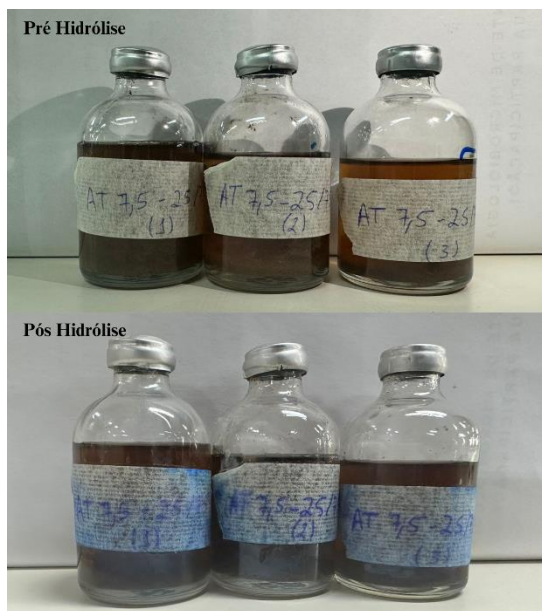
Fonte: Os Autores, 2023

Figura 20. Comparação da hidrólise das amostras T10



Fonte: Os Autores, 2023

Figura 21. Comparação da hidrólise das amostras AT7,5 - 25/75



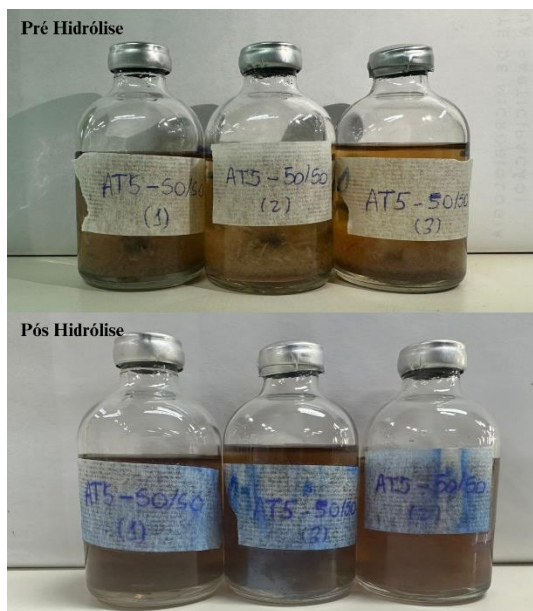
Fonte: Os Autores, 2023

Figura 22. Comparação da hidrólise das amostras AT10 - 25/75



Fonte: Os Autores, 2023

Figura 23. Comparação da hidrólise das amostras AT5 - 50/50



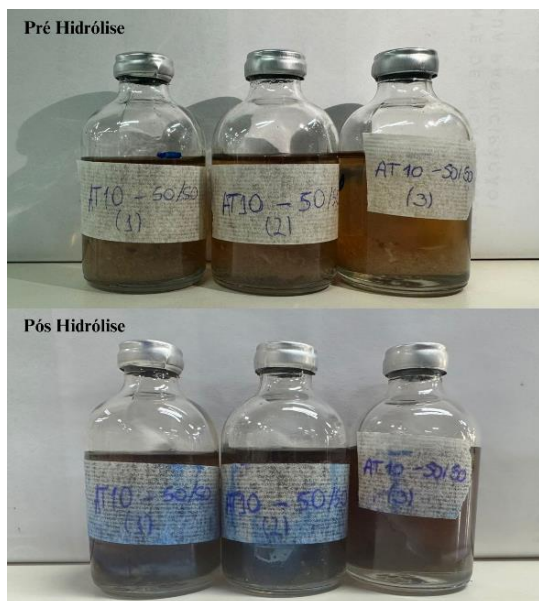
Fonte: Os Autores, 2023

Figura 24. Comparação da hidrólise das amostras AT7,5 - 50/50



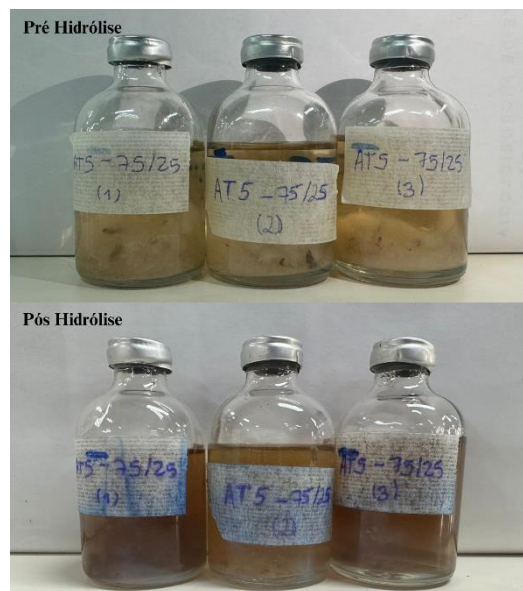
Fonte: Os Autores, 2023

Figura 25. Comparação da hidrólise das amostras AT10 - 50/50



Fonte: Os Autores, 2023

Figura 26. Comparação da hidrólise das amostras AT5 - 75/25



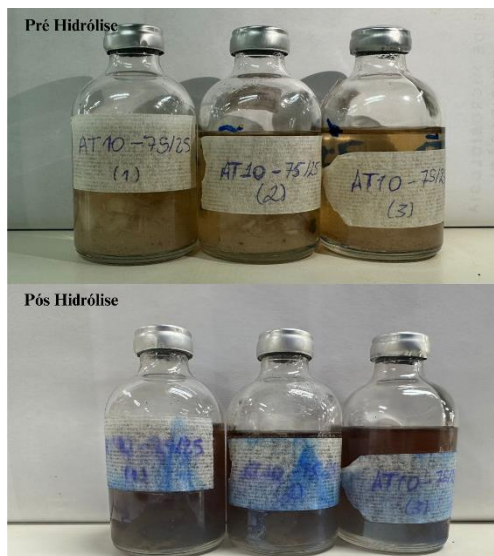
Fonte: Os Autores, 2023

Figura 27. Comparação da hidrólise das amostras AT7,5 - 75/25



Fonte: Os Autores, 2023

Figura 28. Comparação da hidrólise das amostras AT10 - 75/25



Fonte: Os Autores, 2023

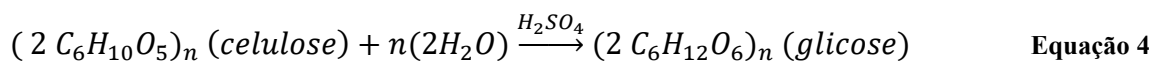
A análise quantitativa do açúcar produzido na hidrólise foi calculada seguindo a metodologia do item 4.4.1.

5.3.1 Quantificação da glicose dos hidrolisados

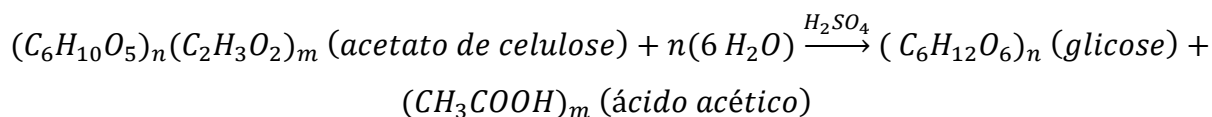
Para a quantificação da glicose dos materiais hidrolisados foi utilizado a metodologia descrita no item 4.4.1 nas condições da Tabela 2.

Os experimentos foram feitos em triplicatas, porém após o tratamento dos dados observou-se que alguns pontos dos teores de glicose estavam muito destoantes do restante, isso pode ser explicado por prováveis erros experimentais como a localização dos frascos próximos à borda da autoclave, o que pode ter influenciado na ocorrência da reação, e por isso não terem tido o rendimento de glicose como as outras amostras, portanto, optou-se por eliminar o ponto mais destoante entre as triplicatas. Para esse casos o rendimento em glicose foi calculado a partir da concentração média de glicose (média aritmética dos 2 valores).

O rendimento teórico foi calculado a partir das reações de hidrólise da celulose e do acetato de celulose. De acordo com a estequiometria da reação de hidrólise da celulose (Equação 4), 324,0 g de celulose + 36,0 g de água são convertidas em 360,0 g de glicose. Para 500 mg de polpa de celulose, considerando reação completa, são produzidos 555,6 mg de glicose. Portanto a concentração máxima de glicose produzida em 40 ml da solução seria de 1389 mg.dL⁻¹ (GROSSI, 2015).



Já para a reação do acetato de celulose, de acordo com a estequiometria da reação (Equação 5), 492,0 g de acetato produzem 360,0 g de glicose. Para 500 mg de acetato totalmente convertidos, seriam 366 mg de glicose produzidos. Portanto a concentração de glicose no frasco de 40 mL seria de 915 mg.dL⁻¹ (GROSSI, 2015). Com isso é possível determinar o rendimento real das reações de hidrólise através da Equação 6.



Equação 5

$$\text{Rendimento real (\%)} = \frac{\text{Glicose teórica } \left(\frac{\text{mg}}{\text{dL}}\right)}{\text{Glicose média das duplicatas } \left(\frac{\text{mg}}{\text{dL}}\right)} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos de rendimento de glicose das duplicatas utilizadas, bem como o desvio padrão das amostras, e posteriormente construiu-se o gráfico da Figura 29. A amostra que obteve a menor conversão em glicose foi a contendo apenas a polpa de celulose (T10 – 100). Grossi (2015) obteve rendimento inferior a 10%, mesmo com um tempo maior de reação, 210 min de reação em autoclave e utilizando celulose microcristalina pura. Visto que o tabaco é composto por outros componentes além da celulose, essas impurezas presentes podem ter influenciado na baixa conversão em glicose. Já a amostra com maior conversão foi a A5, contendo apenas o acetato de celulose, o que já era esperado, pois segundo Grossi (2015) com a substituição das hidroxilas da celulose por grupos acetil, as interações das ligações de hidrogênio diminuem, aumentando a taxa de hidrólise do material.

É interessante analisar o que aconteceu com a mistura dos dois materiais, o acetato de celulose e a polpa de celulose. A maior eficiência da hidrólise ocorreu com baixas concentrações de ácido. As amostras AT5 – 75/25, AT5 – 50/50 e AT5 – 25/75, foram as que tiveram rendimentos superiores a 20%. Portanto, a mistura dos materiais foi efetiva de certa forma, destacando-se a mistura composta por 25% de acetato e 75% de polpa, que atingiu 48,65% de rendimento. Comparando esses resultados com a literatura, referente a hidrólise ácida de material celulósico, foi atingido rendimentos próximos ao obtido por Christofletti (2010) na hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar com ácido sulfúrico 0,14% a 200 °C, cujo rendimento foi de 47,73%. Gurgel

(2011), também trabalhando com bagaço da cana-de-açúcar e ácido sulfúrico 0,14%, a 210 °C, atingiu um rendimento de glicose de 69%.

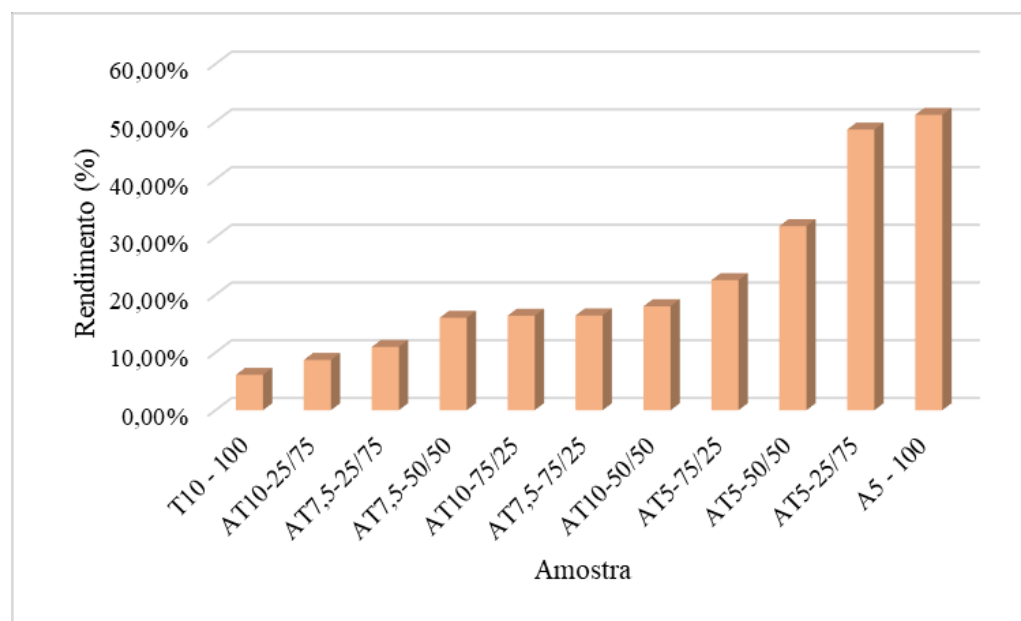
As amostras com maiores concentrações ácido sulfúrico como os experimentos de 2 a 6 apresentaram baixo teor de glicose, provavelmente devido à formação de inibidores com a maior concentração de ácido.

Tabela 4. Resultados obtido do rendimento da glicose pós hidrólise

Exp.	Amostra	Glicose (mg/dL)		Glicose média (mg/dL)	Rendimento (%)	Desvio Padrão (%)
		(1)	(2)			
1	T10 - 100	80,356	89,820	85,088	6,13%	6,692
2	AT10-25/75	111,757	109,422	110,590	8,71%	1,651
3	AT7,5-25/75	133,142	145,309	139,226	10,96%	8,603
4	AT7,5-50/50	191,458	177,386	184,422	16,01%	9,950
5	AT10-75/25	319,766	246,149	282,958	16,38%	52,055
6	AT7,5-75/25	239,697	327,571	283,634	16,42%	62,136
7	AT10-50/50	214,502	200,369	207,435	18,01%	9,994
8	AT5-75/25	370,524	408,070	389,297	22,53%	26,549
9	AT5-50/50	365,260	369,685	367,472	31,91%	3,129
3	AT5-25/75	635,129	600,778	617,954	48,65%	24,290
11	A5 - 100	423,494	512,843	468,169	51,19%	63,179

Fonte: Os Autores, 2023

Figura 29. Amostra x rendimento das amostras



Fonte: Os Autores, 2023

Além disso, outros trabalhos como Rocha et al. (2012) atingiu 76% de conversão, e Chen; Han; Xu (2002) obteve 58% de rendimento, no entanto, estes trabalhos utilizaram métodos enzimáticos de hidrólise, que demandam um período longo em relação a hidrólise ácida, levando até 3 dias ou mais para a conversão, além das enzimas serem mais sensíveis e de custo mais elevado comparado aos ácidos.

6. CONCLUSÃO

Em resumo, este trabalho demonstra a viabilidade da conversão de resíduos de tabaco em glicose por meio da hidrólise ácida. As descobertas sugerem que a otimização das condições de hidrólise e a seleção adequada das proporções de materiais podem otimizar o rendimento do processo, tornando-o uma opção promissora para a utilização de cigarros apreendidos na produção de glicose e outros produtos de valor agregado. Essa pesquisa contribui para o desenvolvimento de abordagens sustentáveis para produção de etanol de segunda geração, e fica como sugestão para trabalhos futuros a otimização do método de hidrólise afim de aumentar o rendimento, e a continuação do processo até a produção e destilação de etanol produzido a partir de cigarros.

Com a caracterização dos materiais foi possível entender melhor a estrutura do acetato de celulose e do tabaco por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, com os difratogramas de raios X, foi possível concluir que os materiais não apresentam cristalinidade elevada, o que favorece a hidrólise. Pelo FTIR, é interessante observar os grupos funcionais pelas respostas dos espectros, e principalmente pelo que ocorreu com o tabaco após a polpação alcalina, onde foi possível perceber a presença mais evidente de grupos OH o que é característico da celulose, evidenciando a separação da celulose e da lignina.

Foi realizada uma investigação da hidrólise ácida de resíduos de tabaco, com o objetivo de converter esses resíduos em glicose. Foi observado, em frascos com uma concentração de 5% v/v de H₂SO₄, foram encontrados resíduos sólidos em alguns casos, indicando que a eficácia da hidrólise está relacionada à concentração de ácido sulfúrico.

Além disso, foi notado que quanto maior a quantidade de tabaco e a concentração de ácido sulfúrico, mais escuro se tornou o hidrolisado, sugerindo a formação de produtos de reação mais complexos. A análise quantitativa da glicose produzida na hidrólise foi realizada, fornecendo informações cruciais sobre o desempenho do processo.

A amostra que continha apenas celulose teve um rendimento de glicose inferior, provavelmente devido à presença de outras substâncias no tabaco, que podem ter influenciado negativamente na conversão. Por outro lado, a amostra que continha apenas acetato de celulose apresentou um alto rendimento, o que era esperado devido à substituição das hidroxilas da celulose por grupos acetil, tornando-a mais suscetível à hidrólise.

A mistura de acetato de celulose e polpa de celulose mostrou ser eficaz em certas proporções, com as amostras contendo 25% de acetato e 75% de polpa alcançando os rendimentos

mais altos. Esses resultados são promissores, sugerindo que a combinação de materiais pode ser uma estratégia viável para melhorar o rendimento da hidrólise.

Comparando os resultados com a literatura, foi encontrado rendimentos próximos aos obtidos em outros estudos que utilizaram hidrólise ácida de material celulósico. Isso indica que essa abordagem pode ser competitiva em relação a métodos mais demorados, como a hidrólise enzimática.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DAHMAN, W. H.; KADHOM, M.; MOHAMMED, S. A. A. Extraction and Determination of Nicotine in Tobacco from Selected Local Cigarettes Brands in Iraq. **Letters in Applied NanoBioScience**, v. 11, n. 1, p. 3278–3290, 27 jun. 2021.

BASSO, L. C.; BASSO, T. O.; ROCHA, S. N. Ethanol Production in Brazil: The Industrial Process and Its Impact on Yeast Fermentation. **Biofuel Production-Recent Developments and Prospects**, 15 set. 2011.

BRAGION, N.; DOS SANTOS, A. C. VARIÁVEIS QUE SUSTENTAM O PERÍODO ATUAL DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL. **Review of Administration and Innovation - RAI**, v. 1, n. 1, 24 abr. 2012.

BROWN, L. M.; HAWKINS, G. M.; DORAN-PETERSON, J. Ethanol Production from Renewable Lignocellulosic Biomass. Em: **Biofuels and Bioenergy**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. p. 89–104.

CARASCHI, J. C. et al. **Preparação e Caracterização de Polpas para Dissolução Obtidas a Partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. São Carlos - SP: [s.n.].

CERQUEIRA, D. A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ^1H -RMN. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85–91, abr. 2010.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 18 ago. 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar**. 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 20 out. 2023

DEMİRBAŞ, A. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. **Energy Sources**, v. 27, n. 4, p. 327–337, 2 fev. 2005.

DONINI, Í. A. N. et al. Biosynthesis and recent advances in production of bacterial cellulose. **Eclética Química Journal**, v. 35, n. 4, p. 165–178, 2010.

GROSSI, E. C. **Produção de etanol de segunda geração a partir de um derivado de celulose**. [s.l.] Universidade de Brasília, 6 mar. 2015.

GUERI, M. V. D. et al. **Vista do Pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos visando ao aumento da geração de metano nos processos de digestão anaeróbia: uma revisão**. Disponível em: <<http://www.journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/view/4326/482484511>>. Acesso em: 4 jul. 2022.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 29 mar. 2011.

HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J. U. et al. Insight into Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass to Increase Biogas Yield: Current State, Challenges, and Opportunities. **Applied Sciences**, v. 9, n. 18, p. 3721, 6 set. 2019.

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. H. N. DE. O ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO NO BRASIL: POLÍTICAS E REDES SOCIOTÉCNICAS. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 34, n. 100, 2019a.

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. H. N. DE. O ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO NO BRASIL: POLÍTICAS E REDES SOCIOTÉCNICAS. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 34, n. 100, 2019b.

LUZ JR, L. F. DE L. et al. **BIOETANOL, BIODIESEL E BIOCOMBUSTÍVEIS: PERSPECTIVAS PARA O FUTURO***. Brasil: [s.n.].

MARCHI, J.; MACHADO, E. C.; TREVISAN, M. **DESCARTE E DESTINAÇÃO ADEQUADOS AOS RESÍDUOS PÓS-CONSUMO DE CIGARROS: INOVAÇÃO E ALTERNATIVAS POSSÍVEIS**. Santa Maria: [s.n.].

MEIRELES, C. DA S. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. 29 jul. 2011.

MILANEZ, A. Y. et al. **De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar-uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública** BNDES Setorial. Rio de Janeiro: [s.n.].

MIURA, A. K. et al. Avaliação de áreas potenciais ao cultivo de biomassa para produção de energia e uma contribuição de sensoriamento remoto e sistemas de informações geográficas. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 3, p. 607–620, jun. 2011.

MONTGOMERY, L. F. R.; BOCHMANN, G. **Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production (electronic version)**. [s.l: s.n.].

NAIDU, D. S.; HLANGOTHI, S. P.; JOHN, M. J. Bio-based products from xylan: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 28–41, jan. 2018.

NAKAEMA, H. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2021.

NORONHA, F. P. et al. RECUPERAÇÃO DA LIGNINA DA CASCA DE ARROZ DA VARIEDADE *Oryza sativa* PELO MÉTODO SODA. p. 2867–2872, 12 set. 2017.

PAUMGARTTEN, F. J. R.; GOMES-CARNEIRO, M. R.; OLIVEIRA, A. C. A. X. DE. O impacto dos aditivos do tabaco na toxicidade da fumaça do cigarro: uma avaliação crítica dos estudos patrocinados pela indústria do fumo. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 33, n. suppl 3, 21 set. 2017.

PULEO, A. C.; PAUL, D. R.; KELLEY, S. S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. **Journal of Membrane Science**, v. 47, n. 3, p. 301–332, dez. 1989.

QUIRINO, M. R. et al. INFLUÊNCIA DOS AGENTES MINERALIZADORES (NaOH e NH₄OH) NA OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO (ZnO). p. 1, 2014.

RECEITA FEDERAL DO BRASIL. **Receita Federal registra recorde histórico na destruição de cigarros apreendidos**. Disponível em: <[57](https://www.gov.br/receitafederal/pt-br/assuntos/noticias/2022/janeiro/receita-federal-registra-recorde-historico-na-destruicao-de-cigarros-apreendidos#:~:text=Cidadania%20Fiscal-,Receita%20Federal%20registra%20recorde%20hist%C3%B3rico%20na%20destrui%C3%A7%C3%A3o%20de%20cigarros%20apreendidos,em%20rela%C3%A7%C3%A3o%20ao%20ano%20anterior.>. Acesso em: 5 jul. 2022.</p></div><div data-bbox=)

RECH, Fernanda; SILVA, Sara Magalhães da; ROLDO, Liane; OLIVEIRA, José Martinho; SILVA, Fabio Pinto. Formulação e caracterização de potenciais filamentos compósitos de PLA e talos de tabaco para aplicação em manufatura aditiva. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 2, 2021. FapUNIFESP (SciELO).

ROCHA, G. J. M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 274–279, 1 jan. 2012.

RODRIGUES, P. R. B. et al. Análise do potencial de reutilização dos resíduos provenientes de poda, município de Palmas, Tocantins. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 6, n. 1, p. 269–284, 9 abr. 2015.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012a.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012b.

SEELIG, M. F.; CAMPOS, C. R. J. DE; CARVALHO, J. DA C. A ventilação e a fumaça ambiental de cigarros. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 10, n. suppl, p. 83–90, dez. 2005.

SILVA, A. S. et al. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 683–688, 2012.

SILVA, A. L. O. DA et al. Saúde sem filtro: os impactos dos filtros dos cigarros na saúde e no meio ambiente. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 26, n. 6, p. 2395–2401, jun. 2021.

SILVA JÚNIOR, S. D. DA. PRODUÇÃO DE ETANOL E COMPARAÇÃO DE RENDIMENTO A PARTIR DE SUBESPÉCIES DE CANA-DE-AÇÚCAR. **UNIVERSIDADE DE UBERABA CURSO DE FARMÁCIA**, p. 1–24, 2019.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1–11, maio 2002.

TEIXEIRA, M. B. D. Caracterização do efluente da produção de polpa celulósica por bitucas de cigarro e proposta de tratamento. 11 nov. 2016.

TORRES, L. M. G.; GUERI, M. V. D.; FURTADO, A. C. PRÉ-TRATAMENTOS DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS: ESTUDO DE REVISÃO. **Revista Teórico-Prático**, p. 11–23, maio 2021.

VASCONCELOS, S. M. **Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com ácido fosfórico diluído para aplicação em biorrefinarias**. 2012. 184f. Tese (Doutorado) -Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2012.

Viver Mais Local Diário de Pernambuco. Disponível em: <<http://hotsites.diariodepernambuco.com.br/local/2015/ViverMais/dia7.shtml>>. Acesso em: 8 out. 2023.