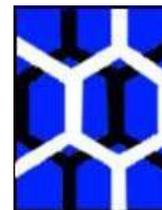




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA
GRUPO DE CATÁLISE E REATIVIDADE QUÍMICA



IQB

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SPME-GC/MS PARA A
IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS GERADOS NA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO FILTRO DE CIGARRO USADO COMO
RÉPLICA NA OBTENÇÃO DE CATALISADORES.**

DÉBORA SOARES DA SILVA

Maceió, Agosto de 2014

DÉBORA SOARES DA SILVA

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SPME-GC/MS PARA A
IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS GERADOS NA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO FILTRO DE CIGARRO USADO COMO
RÉPLICA NA OBTENÇÃO DE CATALISADORES.**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado ao Instituto de Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas, para a obtenção do Título de
graduada em Química Licenciatura.

Orientadora: Prof.^a Dra. **Janaína Heberle Bortoluzzi**

Co-orientadora: Prof.^a Dra. **Rusiene Monteiro de Almeida**

Maceió, Agosto de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA

Membros da Banca Avaliadora do Trabalho de Conclusão de Curso de **Débora Soares da Silva**, apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 07 de Agosto de 2014:

Comissão avaliadora:

Assinatura:

(Prof.^a Dr.^a **Janaína Heberle Bortoluzzi**/ Orientadora, IQB – UFAL)

Assinatura:

(Prof.^a Dra. **Rusiene Monteiro de Almeida**/ Co- orientadora, IQB– UFAL)

Assinatura:

(Prof.^o Dr. **Edson de Souza Bento** / IQB - UFAL)

Assinatura:

(Prof. Dra. **Tatiane Luciano Balliano** / IQB - UFAL)



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 07 de agosto 2014

2. Aluno / matrícula: Debora Soares da Silva / 10111306

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:
JANAÍNA HEBERLE BORTOLUZZI (ORIENTADORA)
RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA (COORIENTADORA)

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>JANAÍNA HEBERLE BORTOLUZZI</u>	(Presidente)	Nota: <u>9,5</u>
<u>RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA</u>	(1º avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
<u>EDSON DE SOUZA BENTO</u>	(2º avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
<u>Tatiane Luiza Balliano</u>	(3º avaliador)	Nota: <u>9,5</u>

5. Título do Trabalho: Aplicação da Técnica de SPME-GCMS para a identificação de compostos voláteis gerados na degradação térmica do filme de acetato usado como replicação na obtenção de catalisadores.

6. Local: Sala de Multimídia - Bloco 13

7. Apresentação: Horário início: 9:10 Horário final: 9:41
 Arguição: Horário início: 9:41 Horário final: 10:25

8. Nota final: 9,50

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 31 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 46 minutos, tendo como resultado:

- APROVADO**
- APROVADO COM RESTRIÇÕES** – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.
- NÃO APROVADO.**

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 07 de agosto de 2013.

Presidente: Janaína X Bortoluzzi
 1º Avaliador: Edson Bento
 2º Avaliador: Edson Bento
 3º Avaliador: Tatiane L. Balliano
 Candidato: Debora Soares da Silva

IQB/UFAL (COORDENAÇÃO)
 RECEBIDO EM, 07/08/14
 ASS.: Tatiane

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar discernimento e sabedoria frente às dificuldades encontradas durante a minha trajetória acadêmica. A toda a minha família, em especial a minha amada mãe, Noemia, por todo seu amor e carinho em todos os momentos da minha vida.

A minha orientadora, prof^a Janaína Heberle e co-orientadora, prof^a. Rusiene Monteiro por todo apoio, paciência e atenção na orientação deste trabalho.

Aos professores do CTEC, Luciano Barbosa e Roberaldo Carvalho de Souza e todo o grupo PAESPE/CEENG que contribuiu na minha formação desde o ensino médio até meu ingresso na Universidade, agradeço por toda amizade construída durante participação no grupo.

Aos meus amigos de pesquisa do Grupo de Catálise e Reatividade Química, pelo companheirismo e contribuição em todo o meu processo de aprendizagem no laboratório, em especial às pessoas que mais me incentivaram e auxiliaram durante as realizações das análises, Andreza, Daniela, Felipe Thiago, Josenice, Luis, Nereu e Thathiane.

A todos os professores do Instituto de Química e Biotecnologia por sua dedicação e empenho durante todo o curso de graduação em Química Licenciatura.

À secretaria da Graduação e todos os funcionários.

RESUMO

Muitas técnicas de preparação de amostras são desenvolvidas com o intuito de avaliar diferentes tipos de amostras em diferentes estados físicos. A escolha da melhor técnica para preparar a amostra depende do estado físico da mesma, seja ela sólida, líquida ou gasosa além das características do analito em si, seja ele volátil, semivolátil ou não volátil. Dessa forma, diversas técnicas já foram desenvolvidas para o preparo de amostra. A microextração em fase sólida é utilizada desde a área da saúde até a indústria alimentícia onde é feita a determinação de diversos compostos provenientes das mais variadas amostras. A SPME possui também grande importância na área ambiental, sendo utilizada na determinação de contaminantes em amostras de água de rios e lagos, na identificação e quantificação de poluentes atmosféricos, entre outras. O descarte mundial de filtro de cigarro no meio ambiente é estimado em cerca de 4,5 trilhões de unidades por ano. Considerando que a degradação deste material pode levar de 5-10 anos, os efeitos causados ao meio ambiente podem ter enormes consequências. Logo, políticas educacionais de redução do consumo de cigarro e de descarte adequado do filtro são fundamentais. Dessa forma este trabalho propõe um estudo sobre os compostos voláteis gerados da degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como suporte para a preparação de catalisadores, através da técnica SPME-GC/MS. Inicialmente foram feitas análises termogravimétricas do filtro de cigarro e do catalisador preparado neste suporte para a determinação das temperaturas de degradação dos mesmos. A análise dos compostos de degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como molde para suporte catalítico foi feita em temperaturas determinadas utilizando a técnica de SPME para a extração destes compostos e posterior análise cromatográfica com detecção de espectrometria de massas. Alcoóis, aminas, ácidos, aldeídos, cetonas, éteres, hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos foram às classes de compostos identificadas nas análises, porém, em sua maioria, tais compostos são liberados diariamente ao meio ambiente pelos fumantes.

Palavras Chave: SPME, filtro de cigarro, degradação térmica e espectrometria de massas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compostos do cigarro	15
Figura 2. Estrutura do acetato de celulose	16
Figura 3. Estrutura da Nicotina	17
Figura 4. Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco	21
Figura 5. Aplicador comercial montado (Supelco)	21
Figura 6. Extração e dessorção térmica usando SPME	22
Figura 7. Formas de extração usando fibras de SPME: (A) direta, (B) headspace, (C) protegida com membranas	24
Figura 8. Esquema utilizado na extração dos compostos voláteis gerados na degradação do filtro de cigarro utilizado como template para preparação de um catalisador	29
Figura 9. Procedimentos utilizados no presente trabalho: (A) e (B) extração (C) e (D) dessorção dos compostos voláteis gerados na degradação do filtro de cigarro utilizado como réplica para preparação de suportes catalíticos	30
Figura 10. Fornos tubulares e conexões utilizadas nas análises: (A) primeira etapa do trabalho (B) segunda etapa do trabalho	31
Figura 11. Termograma do filtro sem alumina e bentonita em fluxo de N ₂	32
Figura 12. Termograma: (a) filtro com Al ₂ O ₃ e (b) filtro com Al ₂ O ₃ + 10% de bentonita sódica em fluxo de N ₂	33
Figura 13. Suporte catalítico obtido	33
Figura 14. Análise termogravimétrica do filtro de cigarro com Al ₂ O ₃ e 10% de bentonita sódica em Ar sintético	38
Figura 15. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 88°C utilizando ar sintético	39

Figura 16. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 198°C utilizando ar sintético	39
Figura 17. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 378°C utilizando ar sintético	40
Figura 18. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 498°C utilizando ar sintético	40
Figura 19. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com cromatograma obtido apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 88°C	45
Figura 20. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material cromatograma apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 198°C	45
Figura 21. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material cromatograma apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 378°C	46
Figura 22. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material cromatograma apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 498°C	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns compostos do filtro do cigarro	16
Tabela 2. As estruturas químicas das quatro nitrosaminas mais abundante do tabaco do cigarro	18
Tabela 3. Modo de operação em SPME	23
Tabela 4. Fibras comerciais utilizadas em SPME	25
Tabela 5. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro comercial (1, 2, 3 e 4 representam as temperaturas, 50°C, 150 °C, 375°C e 435°C, respectivamente)	34
Tabela 6. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro utilizado como template na preparação de catalisadores (1, 2, 3 e 4 representam as temperaturas, 45°C, 150 °C, 375 °C e 575 °C, respectivamente)	36
Tabela 7. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro sem alumina e bentonita em ar sintético	41
Tabela 8. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro utilizado como template na preparação de catalisadores ar sintético	42
Tabela 9. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas do material de síntese na preparação de catalisadores nas diferentes temperaturas	47

LISTA DE ABREVIações

SPME – *Solid Phase Microextraction* - Microextração em fase sólida

TGA – *Thermogravimetric analysis* - Termogravimetria

GC-FID – *Gas chromatography* - Cromatografia Gasosa

GC/MS – *Gas chromatography-mass spectrometry* - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

TSNA – *Tobacco-specific N-nitrosamines* – N-nitrosaminas específicas do tabaco

NAB – N-nitrosoanabasina

NAT – N-nitrosoanatabina

NNK – (4-metilnitrosoamino)-1-(3-piridil)-1-butanona

NNN – N - nitrosonornicotina

SPE – *Solid phase extraction* - Extração em fase sólida

HS – *Headspace*

PDMS – Poli (dimetilsiloxano)

VOC – *Volatile organic compounds* - compostos orgânicos voláteis

PAH – *Polycyclic aromatic hydrocarbons* - hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PA – Poli (acrilato)

PDMS-DVB – Poli (dimetilsiloxano) - divinilbenzeno

CW-DVB – Carbowax – divinilbenzeno

NIST – *National Institute of Standards and Technology* - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

PIBITI – Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação

GCaR – Grupo de Catálise e Reatividade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. Geral	13
2.1. Específicos	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1. Poluição Ambiental	14
3.2. Algumas informações sobre os cigarros	14
3.2.1 Histórico	14
3.2.2. Composição	15
3.2.3. Nicotina	17
3.3. Reciclagem/ Suportes Catalíticos/ Catalisadores	18
3.3.1 Emergência da questão	18
3.4. Técnicas analíticas utilizadas na determinação de compostos voláteis	19
3.4.1. A microextração em fase sólida	21
3.4.1.1. Modos de extração	22
3.4.1.2. Condições que afetam a eficiência da SPME	24
3.4.2 Análise térmica	25
3.4.3 Cromatografia Gasosa	26
4. METODOLOGIA	27
4.1 Etapas de caracterização do suporte catalítico	27
4.2 Identificação dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como réplica para suportes catalíticos	27

4.3 Etapas de manipulação da extração dos compostos voláteis	27
4. 3. 1. Extração	27
4. 3. 2. Dessorção	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. Obtenção do suporte catalítico com o uso do filtro de Cigarro a partir de Al₂O₃ e bentonita sódica	32
5.2. Identificação dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como réplica para suportes catalíticos	34
6. CONCLUSÃO	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1. INTRODUÇÃO

Os cigarros são feitos da mistura de diferentes variedades de tabaco, com pequenas quantidades de fumo processado (por exemplo, folha de tabaco reconstituído). Durante a mistura, ingredientes podem ser adicionados por diversas razões técnicas, por exemplo, para reter a umidade (umectantes) e para evitar a deterioração (conservantes) (PURKIS et al, 2011).

Tais materiais adicionados ao filtro de cigarro levam cerca de dez anos para decompor-se no meio ambiente, gerando um descarte mundial de 4,5 trilhões de unidades por ano, causando inúmeras consequências ao meio ambiente. (ZHAO et al, 2010). Dessa forma necessita-se de políticas educacionais de redução do consumo de cigarro e de descarte adequado do filtro.

Diante disso foi proposto no grupo de catálise e reatividade química um estudo da utilização de filtros de cigarros descartados na natureza como réplicas para suportes catalíticos. Nesta metodologia ocorre a degradação térmica do filtro de cigarro e com isto podem ser liberados compostos voláteis para a atmosfera. A análise destes compostos gerados requer a utilização de técnicas analíticas. Para o preparo de amostras existem diversas técnicas analíticas descritas na literatura. Quando o objetivo é determinar compostos voláteis várias metodologias podem ser aplicadas, como headspace estático ou dinâmico (purg and trap) onde a utilização de um “trap” armadilhas é utilizada para reter os analitos gasosos e a SPME – microextração em fase sólida (SPME do inglês, Solid Phase Microextraction) (BORTOLUZZI, 2007).

A SPME é utilizada na área da saúde, indústria alimentícia e possui grande destaque também no estudo de caracterização e degradação de materiais poliméricos que é um tema atual de grande importância. A SPME possui também grande importância na área ambiental, sendo utilizada na determinação de contaminantes em amostras de água de rios e lagos, na identificação e quantificação de poluentes atmosféricos, entre outras.

Diante do exposto, este trabalho propõe um estudo sobre os compostos voláteis gerados da degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como suporte

para a preparação de catalisadores, através da técnica SPME-GC/MS e de outras técnicas de análises, como termogravimetria, a fim de determinar-se as temperaturas de degradação do filtro de cigarro e do catalisador preparado neste suporte.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo principal deste trabalho é a identificação dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como réplica para a síntese de suportes catalíticos.

2.2. Específicos

2.2.1. Determinação das temperaturas de perda de massa do filtro de cigarro comercial e do filtro de cigarro utilizado como réplica através da análise térmica (TGA);

2.2.2. Desenvolvimento de uma Metodologia analítica baseada em SPME-GC-FID;

2.2.3. Determinação dos compostos voláteis gerados através da técnica SPME-GC/MS.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poluição Ambiental

O descarte mundial de filtro de cigarro no meio ambiente é estimado em cerca de 4,5 trilhões de unidades por ano. Visto que várias bitucas de cigarros acumulam-se fora dos edifícios, em estacionamentos e ruas, onde podem ser transportados através de bueiros para córregos, rios e praias. Considerando que a degradação deste material pode levar de 5-10 anos, os efeitos causados ao meio ambiente podem ter enormes consequências (Zhao, J. et al, 2010)

Sabe-se que antes de 1954, muitos cigarros não possuíam filtros. A partir de meados dos anos 1950, as vendas de cigarros com filtro aumentou drasticamente devido a relação causa-efeito entre o fumo e o câncer, relatada extensivamente na imprensa. Antes destes relatórios, em 1950, as vendas de cigarros com filtro nos EUA eram de 1,5% de todas as vendas de cigarros. Agora, mais de 97% dos cigarros são vendidos com filtros (REGISTER, 2000).

O problema com os filtros é que eles não são suficiente para serem considerados eficazes. Os fumantes fumam por uma razão: seus corpos necessitam de nicotina. É um vício físico, e conseqüentemente os fumantes irão inalar quantidades necessárias de fumaça para conseguir a dose de nicotina que seus corpos necessitam. Nos dias atuais há mais de um bilhão de tabagistas no mundo, dos quais 90% começaram a fumar ainda na adolescência (BALBANI et al, 2005).

3.2 Algumas informações sobre os cigarros

3.2.1. Histórico

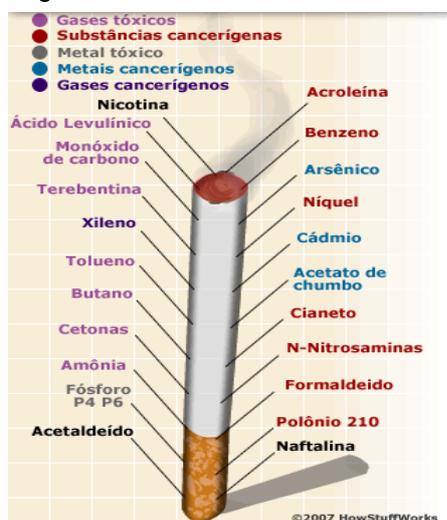
O cigarro é feito de tabaco, erva da família das solanáceas, cujo nome científico é *Nicotiana tabacum* e a *Nicotiana rustica*, nativas dos Andes peruanos e equatorianos. Tais plantas tem aproximadamente 18.000 anos de descoberta, época esta em que populações asiáticas migraram para a América. O seu uso era empregado das mais variadas maneiras, inclusive nos rituais religiosos e como inseticida nas lavouras. Por trata-se de uma importante planta medicinal, o tabaco era usado em lavagens intestinais, esfregado sobre a pele para combater piolhos,

instilado como colírio e aproveitado na formulação de unguentos, analgésicos e anti-sépticos. O mesmo era tomado sob a forma de chá, como também comido, mascado, aspirado e fumado em cachimbos (BALBANI et al, 2005).

3.2.2. Composição

A fumaça do cigarro apresenta cerca de quatro mil setecentos e vinte elementos diferentes identificados, podendo ser mutagênicos e carcinogênicos. Alguns desses compostos podem ser visualizados na Figura 2. Conforme o tipo de folha do tabaco empregado na sua manufatura, do lugar onde foi plantada, das técnicas de processamento e de fermentação a composição de cada cigarro pode variar. Aproximadamente 10% desses compostos constituem a fase particulada da fumaça do cigarro, a qual contém a nicotina e alcatrão, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fenóis, benzopirenos e benzenos. Os 90% restantes contêm monóxido de carbono, dióxido de carbono, cianetos, aldeídos e diversos outros produtos orgânicos (MELLO et al, 2001).

Figura 1. Compostos do cigarro.



FONTE: SAUDE UOL.

Aproximadamente 95% dos filtros de cigarros são feitos de acetato de celulose, um plástico de difícil degradação. Ele é um polímero natural de modificação química obtido pela reação de esterificação entre moléculas de celulose e ácido acético (FANG, 2011).

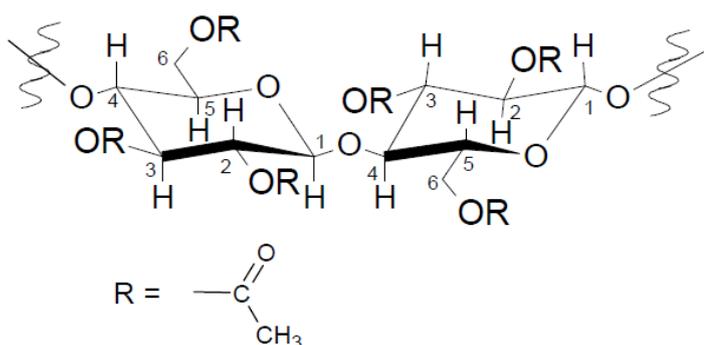
A composição básica do filtro de cigarro é apresentada conforme a tabela 1, a qual está fazendo analogia a alguns produtos utilizados diariamente:

Tabela 1. Alguns compostos do filtro do cigarro.

Compostos	Produtos comerciais
Acetileno	Maçaricos de solda industrial
Cloreto de Vinilo	Plásticos
Fenol	Desinfetantes
Metanol	Combustível de foguetes
Nicotina	Veneno de barata
Propilenoglicol	Anticoagulantes

FONTE: ADAPTAÇÃO DE UFRRJ BLOGSPOT

O acetato de celulose Figura 2 é um dos derivados da celulose de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros, dentre outros. O acetato é produzido a partir de uma reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo (MEIRELES, 2007).

Figura 2. Estrutura do acetato de celulose.

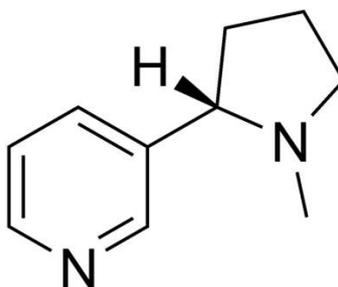
FONTE: MEIRELES, 2007

Além de ser composto por material celulósico o filtro de cigarro apresenta também, dependendo do tipo de tabaco e seu local de crescimento, diferentes sabores, propriedades de queima, aromas, cores, e teor de nicotina. A nicotina é um poderoso inseticida e está entre o mais mortal de todos os produtos vegetais em sua forma pura (MELLO et al, 2001).

3.2.3. Nicotina

Segundo Balbani & Montovani (2005) a fumaça do cigarro consiste de substâncias químicas voláteis e material particulado resultantes da combustão do tabaco, sendo a nicotina o componente ativo mais importante do tabaco. Como mostra a Figura 3, a nicotina ($C_{10}H_{14}N_2$) é uma amina terciária volátil.

Figura 3. Estrutura da Nicotina.



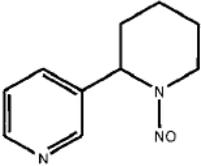
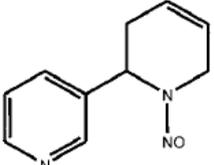
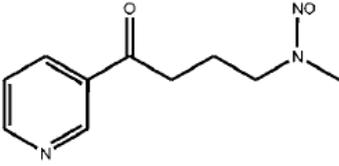
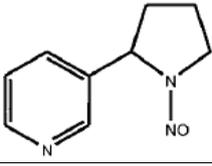
FONTE: INFOESCOLA

Segundo relatório norte-americano, realizado em 1998 aponta a nicotina presente no cigarro e em outros produtos do tabaco como a droga causadora da dependência que o fumante apresenta. Tal dependência é expressa em 24% da população adulta de diversos países, inclusive do Brasil. Quando o tabaco é queimado a altas temperaturas, surgem formas racêmicas da nicotina, as quais formam quatro nitrosaminas com potencial cancerígeno. Cerca de 35% da nicotina é destruída no momento da combustão do cigarro, mais 35% é perdida com a fumaça não-inhalada e 8% com a porção não-fumada. Dessa forma, um único cigarro contém 7-9 mg de nicotina, dos quais pouco mais de 1 mg é absorvido pelo fumante. A nicotina é rapidamente absorvida pelos alvéolos pulmonares e atinge o cérebro em cerca de 10 segundos (MELLO et al, 2001).

O grupo de nitrosaminas do tabaco são, N-nitrosaminas específicas do tabaco (TSNA), do inglês Tobacco-specific N-nitrosamines, substâncias químicas estas que incluem a N-nitrosoanabasina (NAB), N-nitrosoanatabina (NAT), (4-metilnitrosoamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK) e a N nitrosonornicotina (NNN). Elas são consideradas por alguns cientistas como substâncias cancerígenas importantes do cigarro, no qual vários estudos implicaram TSNA como a principal

fonte de carcinogênese em animais. As estruturas químicas das nitrosaminas são mostradas na Tabela 1 (CLAYTON et al, 2010).

Tabela 2. As estruturas químicas das quatro nitrosaminas mais abundante do tabaco do cigarro.

Composto	Estrutura Química
N-nitrosoanabasina (NAB)	
N-nitrosanatabine (NAT)	
(4-metilnitrosoamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK)	
N-nitrosornicotina (NNN)	

FONTE: CLAYTON et al, 2010.

3.3 Reciclagem/ Suportes Catalíticos/ Catalisadores

3.3.1. Emergência da questão

Os filtros de cigarros no ambiente são um lixo-problema, pois os fumantes tratam os espaços ao ar livre como cinzeiros públicos sem considerar que as “pontas” de cigarro contêm produtos químicos. A reciclagem poderia resolver esses problemas, mas encontrar usos práticos para pontas de cigarros tem sido difícil (KING, 2011).

Devido ao grande influxo de pontas de cigarro no ambiente, alguns poucos estudos científicos relatam medidas de reutilização das bitucas descartadas diariamente no meio ambiente. Dentre estes estão a utilização do filtro de cigarro como inibidores de corrosão para o aço N80 a 90°C em ácido clorídrico (ZHAO et al, 2010) e na geração de um adesivo, um selante ou um aditivo para qualquer aplicação de revestimento exterior de produtos acabados (BURICH, 2009).

Visto os poucos relatos que enfatizam o reaproveitamento dos filtros de cigarros, aplicações com estes materiais são de extrema importância social, econômica e ambiental. Logo, no presente trabalho é apresentado um estudo sobre a utilização de filtros de cigarros descartados no meio ambiente como réplica ou molde no preparo de suportes catalíticos (em específico a alumina). Por possuir inúmeras vantagens quando comparados aos sistemas catalíticos homogêneos, as indústrias químicas tem cada vez mais utilizado suportes catalíticos heterogêneos com dimensões pré-determinadas. Assim, acredita-se que a utilização do filtro como molde proporcionará suportes catalíticos com dimensões e morfologia semelhantes à estrutura do filtro (Verdolotti et.al, 2012 e COSTA et al, 2003).

3.4 Técnicas analíticas utilizadas na determinação de compostos voláteis

Muitas técnicas de preparação de amostras são desenvolvidas com o intuito de avaliar diferentes tipos de amostras em diferentes estados físicos. A escolha da melhor técnica para preparar a amostra depende do estado físico da mesma, seja ela sólida, líquida ou gasosa além das características do analito em si, seja ele volátil, semivolátil ou não volátil. Dessa forma, diversas técnicas já foram desenvolvidas para o preparo de amostra. Entre elas a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida são as mais utilizadas. No entanto, quando o objetivo é determinar compostos voláteis várias metodologias podem ser aplicadas, como *headspace* estático ou dinâmico (*purg and trap*) no qual são utilizadas armadilhas para reter os analitos gasosos, denominada de “*trap*” e a SPME - microextração em fase sólida (SPME do inglês, *Solid Phase Microextraction*). Esta última é uma opção relativamente recente, no entanto é uma alternativa bastante promissora no que concerne a metodologias de preparo de amostras. (BORTOLUZZI, 2007).

A SPME segundo Pawliszyn, baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente, seguida da dessorção térmica dos analitos em um

cromatógrafo a gás. Assim esta técnica irá apresentar um elo entre a matriz da amostra e o instrumento analítico, dessa forma não são necessárias as etapas de preparação da amostra para a introdução no instrumento analítico, já que com ela extraem-se os analitos diretamente da amostra.

A SPME é utilizada desde a área da saúde até a indústria alimentícia na determinação de diversos compostos provenientes das mais variadas amostras. A SPME possui também grande importância na área ambiental, sendo utilizada na determinação de contaminantes em amostras de água de rios e lagos, na identificação e quantificação de poluentes atmosféricos, entre outras.

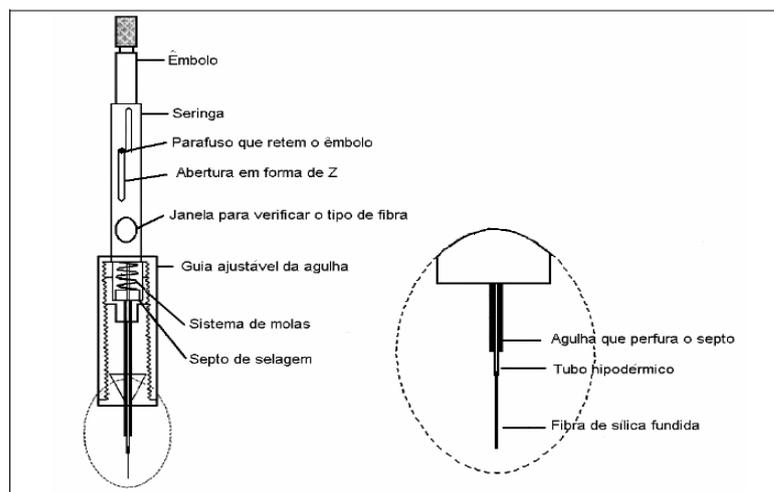
Dentre os estudos com SPME, podemos citar alguns trabalhos recentes. Na área ambiental, a técnica de SPME foi aplicada ao estudo da distribuição temporal e espacial de agrotóxicos na bacia do Rio Suquía (Córdoba-Argentina) (Bonansea *et al.*, 2013). Este estudo relata um método combinado utilizando extração em fase sólida (SPE), seguido por microextração em fase sólida (SPME) para concentrar diferentes pesticidas, incluindo clorados, organofosforados, triazinas, piretróides e cloroacetamidas, presentes em baixas concentrações em amostras de água. A identificação e quantificação por sua vez, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Como esperado, os níveis mais elevados de produtos agroquímicos foram observadas nas áreas com as práticas da agricultura intensiva, sendo atrazina e sulfato de endosulfan predominante. Nas áreas urbanas, o pesticida prevalente foi alfa-cypermethrine. Estes resultados chamam a atenção para a necessidade de programas de monitoramento de agrotóxicos em rios, considerando ambas as seções urbanas e rurais (BONANSEA *et al.*, 2013).

Na área alimentícia a técnica de SPME-GC/MS foi utilizada na detecção de compostos voláteis em variedades de damasco. (Gokbulut *et al.*, 2012). Seis tipos de damasco, cultivados nas mesmas condições, mas em diferentes locais foram analisados através desta técnica. Os principais produtos voláteis de cultivares de damasco foram aldeídos, álcoois, acetatos, ésteres, ácidos e terpenos. Entre estes compostos; acetato de etanol, hexanol, acetato de hexilo, (Z)-3-hexenilo, (E)-2-hexenilo etilo, 1-hexanol, (Z)-3-hexenol e (E)-2-hexen-1-ol, estavam presentes em todas as plantas estudadas em determinados níveis (GOKBULUT *et al.*, 2012).

3.4.1 A microextração em fase sólida

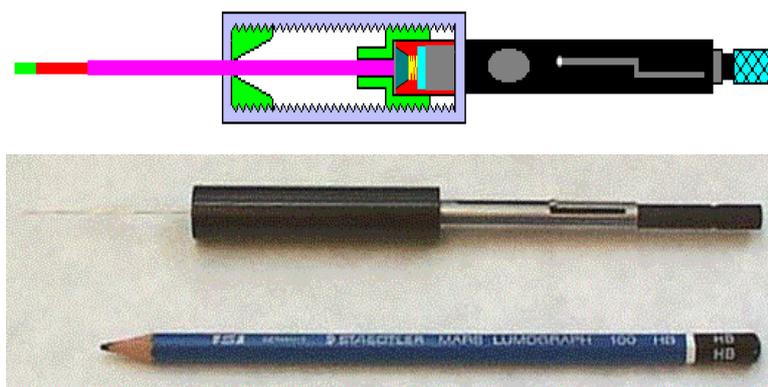
Inicialmente os experimentos com SPME utilizavam fibra ótica, com e sem revestimento com fases poliméricas líquidas e sólidas. Posteriormente foram desenvolvidas fibras revestidas dentro de uma micro-seringa gerando o primeiro dispositivo de SPME. Como mostra a Figura 4 e 5, o dispositivo de SPME é constituído de uma haste de metal, que serve como pistão na micro-seringa. E para facilitar seu uso, a microseringa possui um aplicador. No qual a movimentação do êmbolo do aplicador permite a exposição da fibra durante a extração e dessorção, como também auxilia na proteção da fibra dentro da agulha durante a estocagem e perfuração do septo (LORD, et al., 2000).

Figura 4. Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.



FONTE: BORTOLUZZI, 2007

Figura 5. Aplicador comercial montado (Supelco).

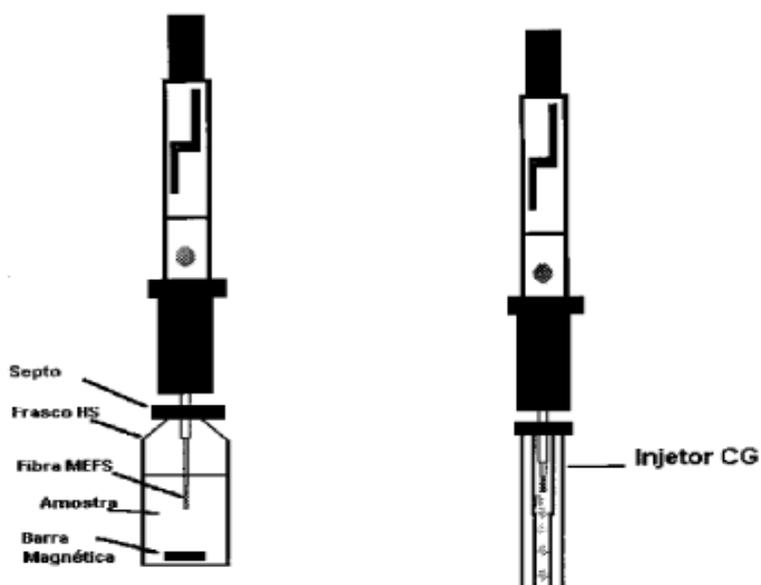


FONTE: BORTOLUZZI, 2007

3.4.1.1. Modos de extração

Na SPME vai haver apenas duas etapas de manipulação, são elas extração e dessorção. De início a fibra revestida é inserida diretamente à amostra ou ao seu *headspace* (HS). Esta etapa consiste na sorção dos analitos, ocorrendo a partição dos analitos alvo entre a matriz da amostra e o revestimento. Na etapa seguinte, ocorrerão a dessorção, separação e quantificação dos analitos no instrumento analítico, a partir da fibra que contém os analitos concentrados LANÇAS (2004). Estas etapas estão representadas na Figura 6.

Figura 6. Extração e dessorção térmica usando SPME.



FONTE: F.C. Silva et. al., 1998

Existem três formas de extração dos analitos usados em SPME: direta, *headspace* e protegida com membranas (Figura 7). A tabela 3 descreve as aplicações dessas três formas:

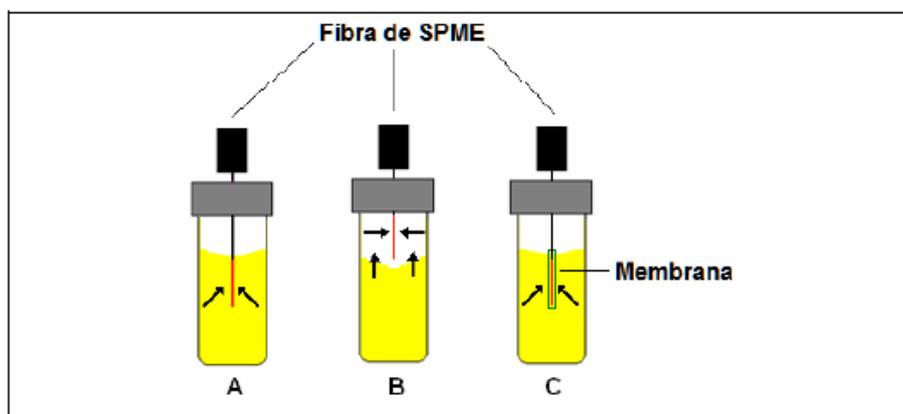
Tabela 3. Modo de operação em SPME.

Modo	Aplicação	Matrizes típicas
Direto	A fibra é colocada em contato direto com a amostra e os analitos são transportados diretamente da matriz da amostra para a fase extratora.	Amostras gasosas; líquidas.
Headspace	Os analitos são transportados através da barreira de ar antes de atingirem o recobrimento da fibra.	Amostras líquidas; sólidas.
Protegido com membrana	A fibra é separada da amostra por membrana seletiva.	Amostras complexas

FONTE: LANÇAS (2004).

No modo direto uma forma de facilitar a extração de amostras líquidas é agitando a amostra. Já para amostras gasosas, o fluxo natural do gás já é suficiente para facilitar o tempo de equilíbrio mais rápido. A forma por *headspace* possui uma modificação com o intuito de proteger a fibra de efeitos desfavoráveis, causados por substâncias não voláteis ou com massa molecular muito grande, presentes na matriz da amostra. No terceiro tipo, a extração protegida com membranas visa a extração de analitos presentes em amostras muito sujas, dessa forma este processo vai diferir dos demais em relação ao tempo, visto que os analitos precisam difundir na membrana, este processo torna-se lento LANÇAS (2004). Todas essas formas estão representadas na Figura 7:

Figura 7. Formas de extração usando fibras de SPME: (A) direta, (B) headspace, (C) protegida com membranas.



FONTE: BORTOLUZZI, 2007

3.4.1.2. Condições que afetam a eficiência da SPME

Alguns parâmetros como, as características do revestimento, a temperatura e o tempo do processo de extração, a adição de sal ou um solvente orgânico na amostra, modificações de pH, agitação e o volume da amostra, efeito da matriz e a introdução de uma etapa de derivatização podem também afetar a extração dos analitos em SPME. Além do tempo da exposição da fibra na amostra, visto que compostos com baixas constantes de distribuição necessitam de longos tempos para o equilíbrio ser alcançado. Neste caso, o tempo de exposição deve ser muito bem controlado para garantir uma boa reprodutibilidade dos dados. A boa seletividade dos analitos alvo da fibra também está relacionada com o revestimento apropriado da fibra, onde é adotada para este parâmetro o princípio “semelhante dissolve semelhante” (PEÑALVER, *et al.*, 1999 e LANÇAS, 2004) . Na Tabela 4 estão representadas algumas fibras comerciais de SPME com suas respectivas aplicações.

Tabela 4. Fibras comerciais utilizadas em SPME.

Composição Química do Recobrimento	Aplicação
Poli (dimetilsiloxano) (PDMS)	Compostos orgânicos pouco polares como VOC, PAH e BTEX
Poli (acrilato) (PA)	Compostos orgânicos polares como triazinas e fenóis
Poli (dimetilsiloxano) – divinilbenzeno (PDMS-DVB)	Hidrocarbonetos aromáticos e pouco voláteis
Carboxen - poli (dimetilsiloxano) (Carboxen – PDMS)	VOC e hidrocarbonetos
Carbowax – divinilbenzeno (CW – DVB)	Compostos orgânicos polares como os álcoois

FONTE: LANÇAS, 2004

A composição química do recobrimento refere-se primeiramente do PDMS, que significa Poli (dimetilsiloxano) e é aplicado para compostos orgânicos polares como, do inglês VOC, PAH e BTEX, compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e compostos formados pelos hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos, respectivamente. PA trata-se do Poli (acrilato), PDMS-DVB significa Poli (dimetilsiloxano) – divinilbenzeno e o recobrimento CW-DVB trata-se de Carbowax – divinilbenzeno.

3.4.2 Análise térmica

Os métodos de análise térmica medem variações de um determinado parâmetro ocorridas como uma função da temperatura, T, (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo, t, a uma temperatura constante (modo isotérmico). No presente trabalho foi utilizada a técnica de termogravimetria (TG), em que a massa é o parâmetro a ser medido, ou seja, utilizando-se uma termobalança detecta-se o ganho ou perda de massa da amostra em função de uma variação de

temperatura, ou tempo. Na análise termogravimétrica o transdutor ou sensor utilizado é uma balança registradora (LUCAS E. et al, 2001).

3.4.3 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica empregada na separação de gases ou substâncias volatilizáveis. A separação ocorre através da distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). A cromatografia gasosa é baseada na técnica de eluição. Esta técnica necessita, muitas vezes, de técnicas auxiliares para a identificação segura das substâncias presentes na amostra. Dessa forma a identificação das substâncias podem ser realizadas através do acoplamento de técnicas auxiliares, como a espectrometria de massas (EM) ou do inglês (MS).

COLLINS (2006) descreve que:

“A CG-MS consta de um cromatógrafo, usualmente com coluna capilar, uma interface para ligação dos dois sistemas, uma câmara de ionização onde os íons são formados, uma câmara mantida sob vácuo onde ocorre a separação destes e um sistema para a detecção dos íons, acoplado a um sistema de registro com um programa para a interpretação dos dados.”

As informações qualitativas das substâncias são obtidas através da interpretação dos espectros de massas, que por sua vez é característico de cada uma e pode ser comparado a espectros de massas de padrões analisados simultaneamente, ou provenientes de bibliotecas armazenadas no computador.

4. METODOLOGIA

4.1 Etapas de caracterização do suporte catalítico

O processo de síntese do suporte catalítico é realizado no GCaR por Almeida e colaboradores. Na metodologia foram utilizados filtros de cigarro descartados no meio ambiente que não apresentavam deterioração (PIBITI 2012-2013).

4.2 Identificação dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como réplica para suportes catalíticos

Para o estudo dos compostos voláteis gerados, primeiramente foram determinadas as temperaturas das perdas de massas do suporte (filtro de cigarro) e do filtro de cigarro a base de alumina e bentonita sódica através das análises termogravimétricas. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em atmosfera inerte, com um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min e as amostras foram analisadas da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em seguida tais análises também foram feitas, com um fluxo de Ar sintético de 20 mL/min. Através destas análises, as temperaturas aqui definidas foram adequadas no forno horizontal e vertical para a verificação dos compostos gerados da degradação térmica.

4.3 Etapas de manipulação da extração dos compostos voláteis

Nesta etapa foi desenvolvida uma metodologia analítica para a extração dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizando SPME-GC-FID. E, por fim foram determinados os compostos voláteis gerados através da técnica SPME-GC/MS.

4.3.1. Extração

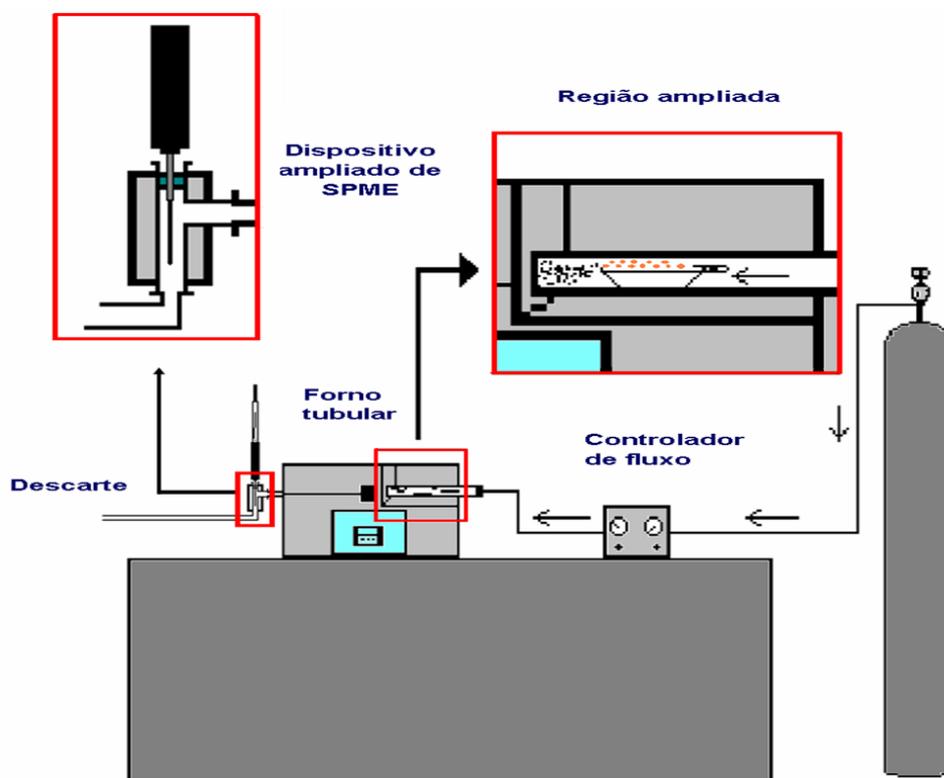
O método analítico utilizado para extração dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do suporte (filtro de cigarro) e do filtro de cigarro a base de alumina e bentonita sódica consistiu na exposição da fibra de microextração em fase sólida (SPME) em um tubo em forma de “T” localizado na saída do forno tubular que

estava a uma temperatura pré-determinada (Figura 8). Inicialmente no forno passava constantemente um fluxo de nitrogênio a 10 mL/min e na segunda parte também foi utilizado o ar sintético como gás de arraste do forno.

Logo após foi feito um teste do forno tubular e todas as conexões na máxima temperatura de degradação encontrada na análise térmica, denominado de branco do equipamento, para verificar a limpeza do sistema. O mesmo foi feito com a coluna RTx5ms (levemente polar) – 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura e com a fibra de SPME(DVB/CAR/PDMS). Estes procedimentos foram repetidos até que não houvesse a presença de nenhum pico, ou seja, composto detectado no GC, constatando então que não há mais impurezas no sistema. Dessa forma foi possível dar início as análises programadas com uma maior segurança dos resultados.

As soluções foram preparadas no laboratório de catálise e reatividade química por outro analista, empregando 1,0 g de Al_2O_3 dissolvidos em 3,0 mL de água deionizada. Em seguida adicionou-se 0,009 mL de poliacrilato de amônia (Darvan) e 0,1 g (10% em relação a Al_2O_3) de argila bentonita sódica sob agitação mecânica. Após 20 minutos, os filtros de cigarro foram imersos e encharcados manualmente com auxílio de uma pipeta de Pasteur. Os filtros foram retirados da solução e deixados secar ao ar por 24 h.

Figura 8. Esquema utilizado na extração dos compostos voláteis gerados na degradação do filtro de cigarro utilizado como *template* para preparação de um catalisador.



FONTE: BORTOLUZZI, 2007

4. 3. 2. Dessorção

Na etapa de dessorção, a fibra que ficou exposta por 30 minutos na saída do forno tubular (imagem ampliada 1 da figura 8) e que agora contém os possíveis compostos sorvidos e concentrados, foi levada para o injetor do cromatógrafo que estava aquecido a 270 °C e permaneceu neste por 15 minutos. Esta temperatura foi escolhida de acordo com a fibra de SPME (DVB/CAR/PDMS – 50/30 µm de filme e temperatura máxima 270°C) utilizada. Os compostos foram separados de acordo com o método cromatográfico desenvolvido no cromatógrafo à gás com detector de ionização (GC-FID) com coluna RTx5ms (levemente polar) – 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura e com a fibra de SPME(DVB/CAR/PDMS). Inicialmente a coluna estava a 40 °C, esta foi aquecida até 70 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e por fim foi aquecida em uma segunda rampa até 320 °C a uma taxa de 10 °C/min, cuja temperatura do detector

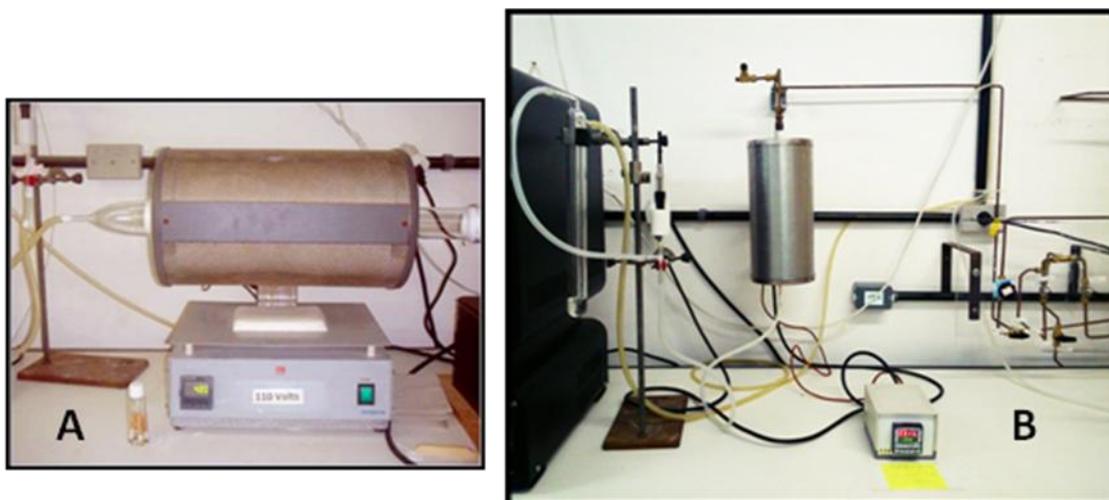
foi de 320° C. A análise cromatográfica, portanto teve o tempo total de 35 minutos. Na segunda etapa das atividades estes parâmetros otimizados foram usados no cromatógrafo a gás com espectrometria de massas (GC/MS) para a possível identificação dos compostos voláteis gerados. Em um segundo momento, para melhor separação dos compostos a rampa de aquecimento foi definida em temperatura inicial de 40 °C sendo aquecida até 50 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e por fim foi aquecida até 320 °C a uma taxa de 20 °C/min. A temperatura do detector continuou em 320° C assim como a do injetor em 270 °C. As Figura 9 e Figura 10 representam as etapas de extração e dessorção e os fornos tubulares utilizados no presente trabalho, respectivamente.

Figura 9. Procedimentos utilizados no presente trabalho: (A) e (B) extração (C) e (D) dessorção dos compostos voláteis gerados na degradação do filtro de cigarro utilizado como réplica para preparação de suportes catalíticos.



FONTE: AUTOR DESTA MONOGRAFIA, 2014.

Figura 10. Fornos tubulares e conexões utilizadas nas análises: (A) primeira etapa do trabalho (B) segunda etapa do trabalho.



FONTE: AUTOR DESTA MONOGRAFIA, 2014.

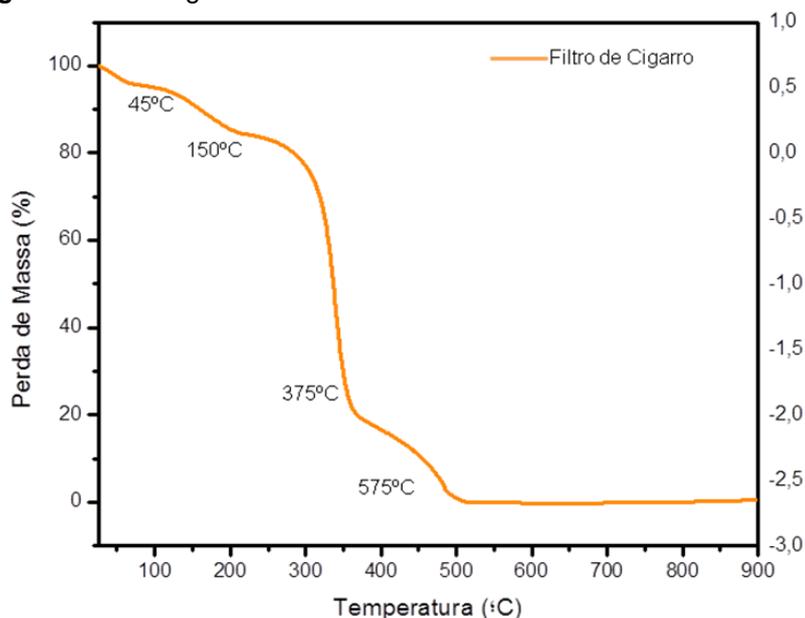
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção do suporte catalítico com o uso do filtro de Cigarro a partir de Al_2O_3 e bentonita sódica

Os resultados obtidos na otimização do suporte catalítico, realizado no Grupo de Catálise e Reatividade Química no que concerne a preparação do catalisador com Al_2O_3 /Bentonita mostraram-se satisfatórios, visto que, o filtro de cigarro atuou como réplica do suporte catalítico.

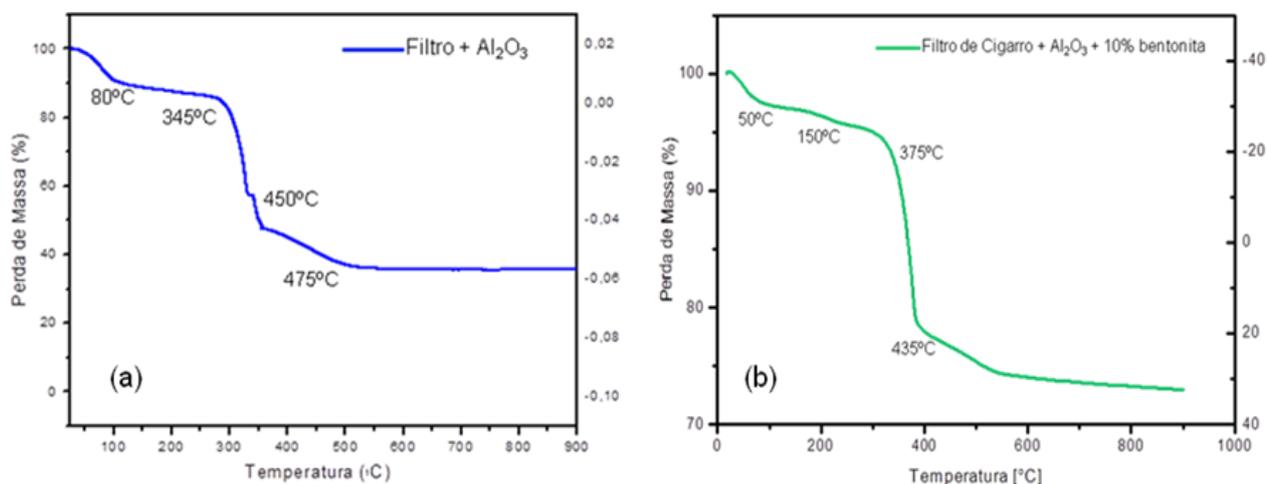
Os estudos da perda de massa dos filtros de cigarro com e sem suspensão de Al_2O_3 estão representados na Figura 11 e 12, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 11 o filtro de cigarro apresentou 4 perdas de massa com T de 45°C, 150°C, 375°C e 575°C. Avaliando a Figura 12 (a) e (b) percebe-se que houve uma perda de massa de 60%, em até 550 °C, quando à adição de alumina. E uma perda de massa de 28% quando ocorre a adição da bentonita sódica. Dessa forma ao analisar o perfil das amostras, verifica-se que a perda de massa é referente ao filtro de cigarro. Assim, a alumina e a bentonita sódica apresentaram estabilidade térmica nas temperaturas estudadas.

Figura 11. Termograma do filtro sem alumina e bentonita em fluxo de N_2 .



FONTE: AUTOR DESTA MONOGRAFIA, 2014.

Figura 12. Termograma: (a) filtro com Al_2O_3 e (b) filtro com Al_2O_3 + 10% de bentonita sódica em fluxo de N_2 .



FONTE: AUTOR DESTA MONOGRAFIA, 2014.

Na Figura 13 está representado o suporte catalítico otimizado no grupo GCaR, onde foram utilizadas as seguintes proporções: 1,0 g de Al_2O_3 , 3,0 mL de água deionizada, 0,009 mL de poliacrilato de amônia (Darvan) e 0,1 g de bentonita sódica (10% em relação a Al_2O_3). Nota-se que a alumina formada obteve o formato do filtro e apresentou resistência ao toque efetuado com uma espátula.

Figura 13. Suporte catalítico obtido.



FONTE: PIBITI 2012-2013.

5.2. Identificação dos compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como réplica para suportes catalíticos

Inicialmente, foram avaliadas as duas análises termogravimétricas realizadas em um fluxo de N₂, a fim de determinar as temperaturas ideais para a extração dos compostos voláteis obtidos (Figura 11 e 12). Na primeira análise, feita para o filtro de cigarro foram encontradas 4 temperaturas de perda de massa: 45°C, 150 °C, 375 °C e 575 °C. Na segunda análise feita para o filtro de cigarro impregnado com alumina e bentonita sódica também foram encontradas quatro temperaturas de perda de massa que foram: 50°C, 150 °C, 375°C e 435°C. Nota-se claramente que nesta última análise houve o deslocamento da última perda de massa de 575°C para 435°C, ou seja, o material ficou mais instável termicamente. Portanto, estas temperaturas definidas foram aplicadas no forno para o estudo dos compostos voláteis gerados.

Na sequência foram estudados os compostos voláteis gerados nas temperaturas determinadas do filtro de cigarro sem material, através de SPME-GC-MS. Dessa forma na primeira análise, observou-se que 15 compostos foram identificados na temperatura de 45°C, 10 compostos em 150 °C e em 375°C e na quarta e última temperatura, em 575°C, foram tentativamente identificados 11 compostos. Tais compostos estão representados na Tabela 5.

Tabela 5. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro comercial (1, 2, 3 e 4 representam as temperaturas, 45°C, 150 °C, 375 °C e 575 °C, respectivamente).

Picos	Tempo de retenção (min)	Nome do composto	Massa molar	S (%)
1	1.492 (1)	Etilamina	45	91%
2	1.586 (1)	Etanol, 2-(2-aminoetoxi)	105	96%
3	1.809 (1)	2-nitro- pentano	117	85%
4	1.858 (1)	2-Metilpentano	86	91%

5	1.907 (1)	3-Metilpentano	100	87%
6	2.026 (1)	Hexano	86	92%
7	2.177 (1)	Triclorometano	118	85%
8	2.233 (1)	Ácido acético	72	88%
9	2.915 (1)	Heptano	100	90%
10	4.110 (1)	1,3,5-Cicloheptatrieno	92	97%
11	4.870 (1)	Hexanal	100	90%
12	8.280 (1)	Metoxi-fenil-Oxima	151	84%
13	12.735 (1)	2-etil-4-metil-1-Pentanol	130	88%
14	14.664 (1)	n-Nonaldeído	142	85%
15	19.068 (1)	Triacetina	218	86%
16	1.657 (2)	Ácido propanóico	88	90%
17	2.293 (2)	2-metil-1-butanol	88	85%
18	3.002 (2)	2- metilpentano	119	81%
19	3.178 (2)	Butanal	72	82%
20	3.236 (2)	4-Pentenol	86	80%
21	3.448 (2)	Tolueno	92	82%
22	4.064 (2)	Pirrol	82	87%
23	5.038 (2)	Hexanal	100	82%
24	10.575 (2)	Benzaldeído	106	82%
25	19.061(2)	1,2,3-Propanetriol	218	90%
26	1.465 (3)	1-metoxi-2-Propanamina	89	93%
27	1.995 (3)	Ácido acético	60	97%
28	3.283 (3)	(S)-(+)-1,3-Butanediol	90	82%
29	3.702 (3)	1-ciclopropil-etanona	84	84%
30	4.268 (3)	1-Nitro-2-propanona	103	93%
31	4.528 (3)	2,4-Dimetilpentanal	114	85%
32	17.378 (3)	1,2,3-Propanetriol	134	92%
33	18.394 (3)	3-Acetoxipiridina	137	82%
34	19.054 (3)	Triacetina	218	98%
35	25.312 (3)	Decanal	156	83%

36	1.622 (4)	2-propanamina	75	80%
37	1.788 (4)	Hidroxilamina	88	84%
38	2.134 (4)	Ácido acético	88	88%
39	3.050 (4)	2,3-dihidroxiopropanal	90	83%
40	3.881 (4)	3-penteno-2-ona	112	84%
41	4.063 (4)	3-Metilfurano	82	82%
42	4.380 (4)	Tolueno	92	90%
43	4.905 (4)	Anidrido acético	174	90%
44	6.080 (4)	1,5-dimetilpirazole	163	83%
45	7.171 (4)	3-Cloro-2-butanona	106	83%
46	19.065 (4)	1,2,3-Propanetriol	218	94%

*S = similaridade do composto presente na amostra com o banco de espectros da biblioteca NIST 2008.

Como pode ser visto foram identificados compostos das diversas classes químicas características da composição da fumaça do cigarro, como benzenos, aldeídos, cetonas e outros produtos orgânicos, como butano e o ácido acético que é proveniente da degradação do acetato de celulose.

Na segunda análise termogravimétrica do suporte catalítico sendo preparado, houve quatro perdas de massas e resultou em 38 compostos identificados. Foi observado que na primeira temperatura 8 compostos foram obtidos, na segunda temperatura obteve-se 14 compostos, para a terceira temperatura foram identificados 7 compostos e na última temperatura, 9 compostos foram tentativamente identificados. Os quais estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro utilizado como *template* na preparação de catalisadores (1, 2, 3 e 4 representam as temperaturas, 50°C, 150 °C, 375°C e 435°C, respectivamente).

Picos	Tempo de retenção (min)	Nome do composto	Massa molar	S (%)
1	1.688 (1)	Etilamina	45	86%
2	2.021 (1)	2-Metilpentano	86	96%

3	2.099 (1)	3-Metilpentano	85	96%
4	2.172 (1)	Hexano	86	93%
5	4.407 (1)	1,2-Epoxi-3-propil acetato	116	83%
6	4.458 (1)	Ácido propanóico	116	89%
7	8.847 (1)	Metoxi-fenil-Oxima	151	83%
8	19.235 (1)	Nicotina	162	83%
9	1.688 (2)	Ciclopropil carbinol	72	88%
10	1.684 (2)	Ácido Acético	74	91%
11	1.748 (2)	1,3-epoxi-3-metil-Butano	86	86%
12	1.882 (2)	N-Etil-N'-nitroguanidina	132	82%
13	1.989 (2)	Pentil hidroperoxido	104	88%
14	2.117 (2)	2,3-Dimetilpentano	100	90%
15	2.166 (2)	O-(3-metilbutil)- Hidroxilamina	103	88%
16	2.199 (2)	Hexano	86	91%
17	2.642 (2)	Hexanal	100	82%
18	4.348 (2)	Metilbenzeno	92	92%
19	4.867 (2)	Homoserina	119	81%
20	8.841 (2)	Metoxi-fenil-Oxima	151	83%
21	17.404 (2)	1,2,3-Propanetriol, monoacetato	134	92%
22	19.056 (2)	1,2,3-Propanetriol, triacetato	218	97%
23	1.559 (3)	Ciclopropil carbinol	72	93%
24	1.720 (3)	1,3-epoxi-3-metil-Butano	86	89%
25	1.966 (3)	Pentil hidroperoxido	104	88%
26	2.086 (3)	Hexano	86	90%
27	2.129 (3)	O-(3-metilbutil)- Hidroxilamina	103	88%
28	2.607 (3)	Ácido -2-Nanóico	154	87%
29	8.433 (3)	Metoxi-fenil-Oxima	151	84%
30	1.251 (4)	Etileno oxido	44	84%
31	1.329 (4)	1,2-Propanodiamina	74	93%
32	1.508 (4)	Ácido Pirúvico	88	90%
33	1.650 (4)	Ácido Propanodioico	136	82%

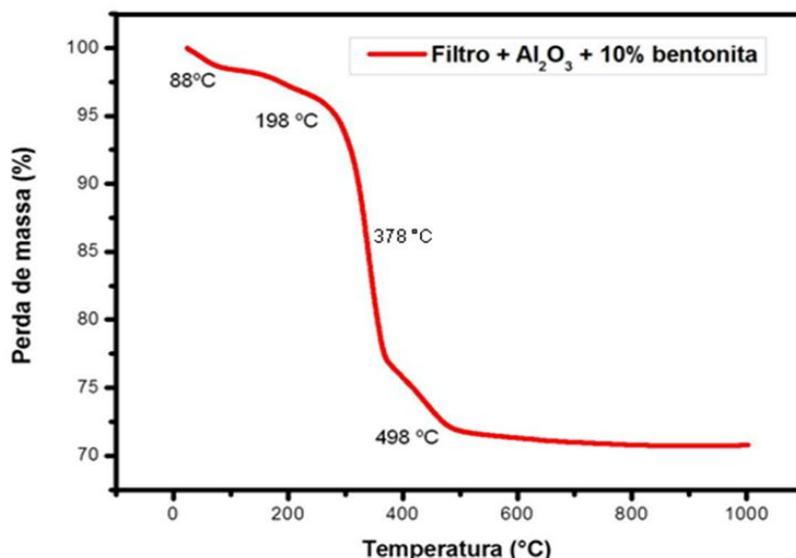
34	1.910 (4)	2-Nitro-1-butanol	119	83%
35	2.042 (4)	Ciclo-hexan-1,4,5-triol-3-ona-1-carboxílico	190	83%
36	3.695 (4)	2,3-dioxo- Butanonitrila	211	92%
37	14.295 (4)	Triacetina	218	93%
38	14.295 (4)	Idosan triacetato	288	87%

*S = similaridade do composto presente na amostra com o banco de espectros da biblioteca NIST 2008.

Observou-se que para o filtro comercial, sem alumina e bentonita foram obtidos 46 compostos e para o filtro com alumina e bentonita, 38 compostos, utilizando N₂ como gás de arraste. Ao analisar-se os compostos verificou-se que destes, 13 compostos estão presentes nas duas análises, ou seja, são provenientes apenas do filtro. Ressalta-se alguns compostos característicos da degradação do filtro cigarro, como a nicotina que está presente na primeira temperatura, o metilbenzeno e uma nitroamina, a N-Etil-N'- guanidina, na segunda temperatura entre outras classes de compostos orgânicos.

Na segunda parte do trabalho foi realizado este mesmo estudo, porém em ar sintético para uma melhor representação do ar atmosférico, visto que anteriormente trabalhava-se em atmosfera inerte. A análise termogravimétrica para o filtro com alumina + 10% de bentonita está apresentada abaixo (Figura 14):

Figura 14. Análise termogravimétrica do filtro de cigarro com Al₂O₃ e 10% de bentonita sódica em Ar sintético.



FONTE: AUTOR DESTA MONOGRAFIA, 2014.

Através da Figura 14 foram feitas as análises do filtro de cigarro a base de alumina e bentonita sódica e do filtro sem estes materiais nas temperaturas definidas em: 88°C, 198°C, 378°C e 498°C. Os cromatogramas obtidos para a extração dos compostos voláteis gerados na degradação térmica apenas do filtro de cigarro e do filtro + material estão representados nas Figuras 15, 16, 17 e 18. A cor rosa refere-se aos compostos gerados do filtro com Al_2O_3 + 10% bentonita.

Figura 15. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 88°C utilizando ar sintético.

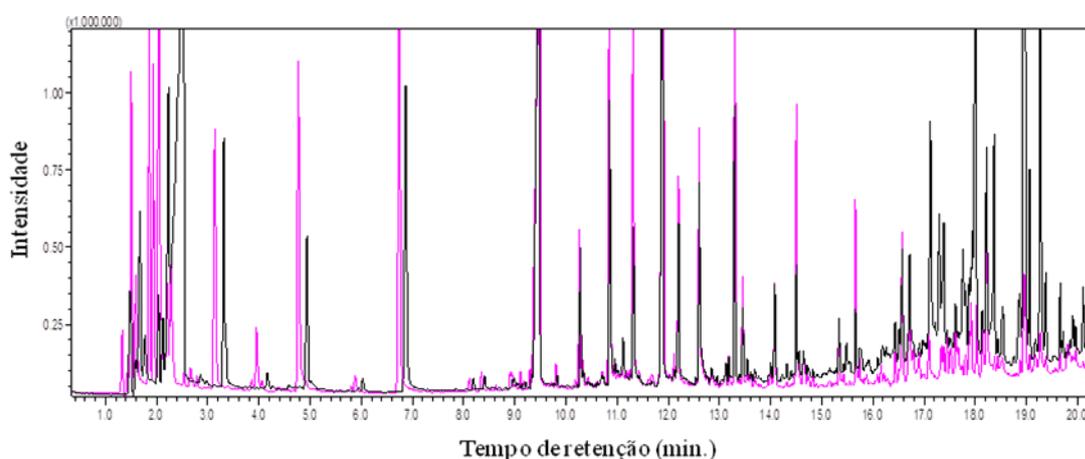


Figura 16. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 198°C utilizando ar sintético.

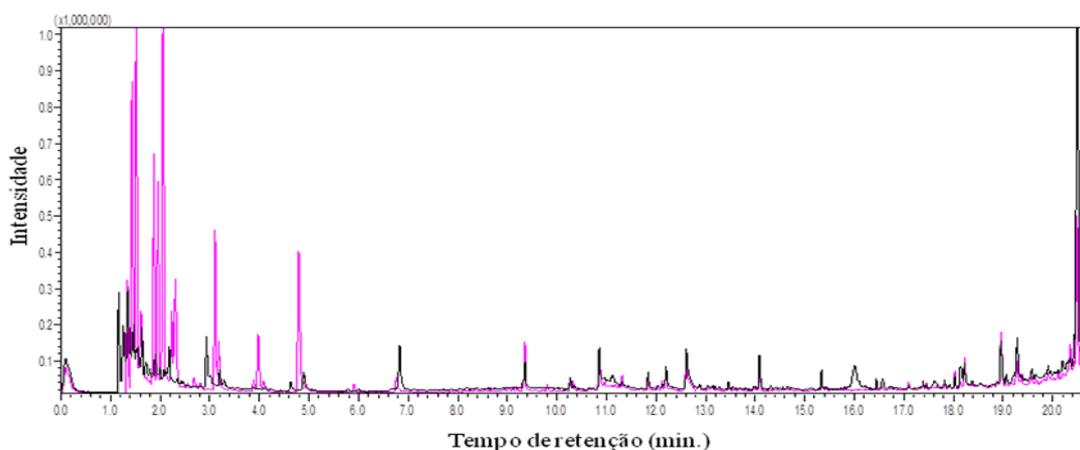


Figura 17. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 378°C utilizando ar sintético.

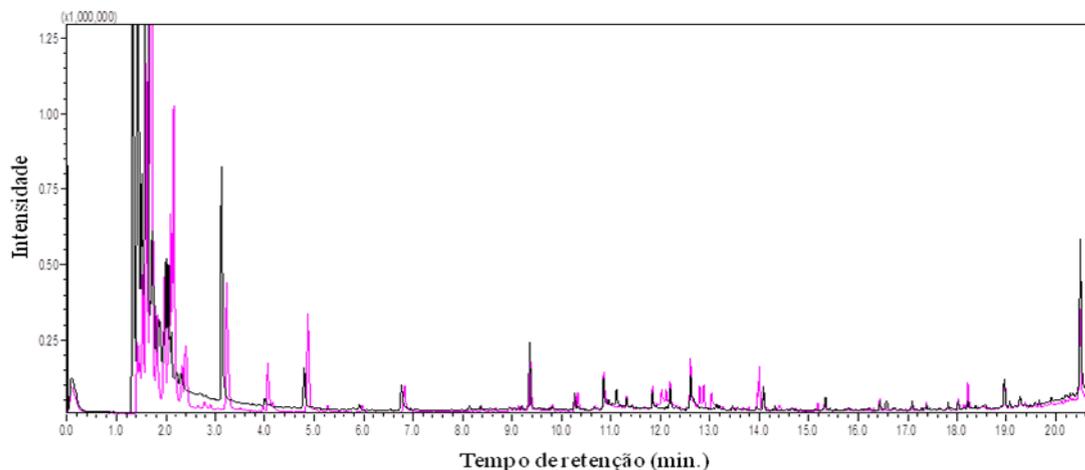
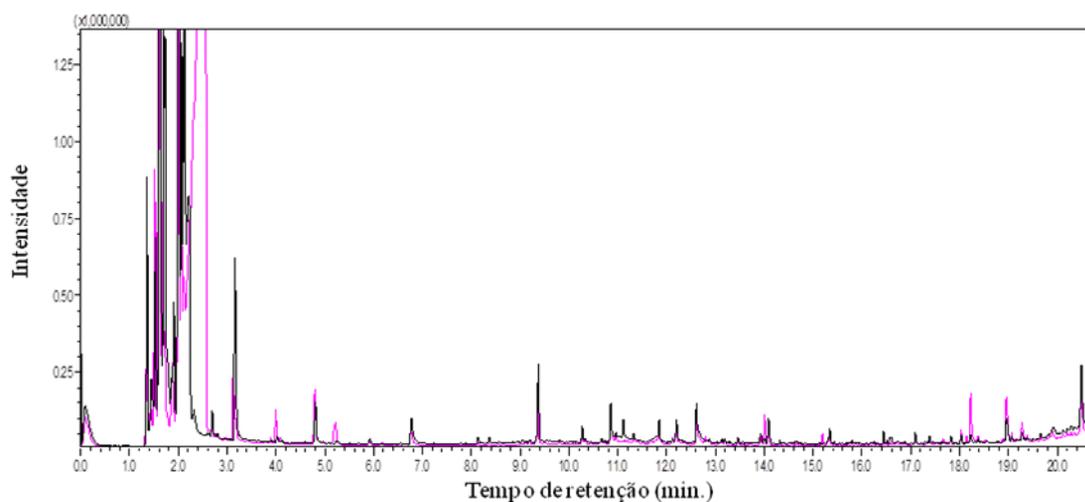


Figura 18. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com o filtro de cigarro em 498°C utilizando ar sintético.



Através destes quatro cromatogramas sobrepostos foi possível analisar os compostos voláteis que estão sendo gerados nas diferentes temperaturas de degradação para o filtro com e sem alumina e bentonita sódica em ar sintético. Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os compostos que foram tentativamente identificados através da comparação dos espectros de massa obtidos com o banco de dados da biblioteca NIST 2008.

Tabela 7. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro em ar sintético.

Picos	Tempo de retenção (min)	Nome do composto	Massa molar	S (%)
1	1.619 (1)	Etanol	46	92%
2	1.721 (1)	Metilsilano	46	90%
3	1.986 (1)	2-Metilpentano	86	91%
4	2.152 (1)	1-Metilhexil hidroperóxido	132	89%
5	2.259 (1)	Ácido Acético	60	95%
6	3.271 (1)	Dimetilsilanediol	92	92%
7	4.884 (1)	Cicloheptatrieno	92	93%
8	9.343 (1)	Metoxi-fenil-Oxima	151	83%
9	11. 282 (1)	2-Etilisohexanol	130	87%
10	17. 056 (1)	Ácido benzóico	212	81%
11	17.961 (1)	Ácido hexadecanóico	270	91%
12	1.408 (2)	Dimetilamina	45	92%
13	1. 602 (2)	Etilamina	45	88%
14	1.676 (2)	Hidroximetilciclopropano	72	88%
15	1.864 (2)	Pentanal	86	87%
16	1.957 (2)	Iso-Butoxiamina	89	85%
17	2.149 (2)	Hexano	86	88%
18	2.889 (2)	Dimetilsilanediol	92	93%
19	4.855 (2)	Metilbenzeno	92	93%
20	15.904 (2)	Óxido de Trifenilfosfina	278	87%
21	1.287 (3)	Dióxido de carbono	44	95%
22	1.474 (3)	Dimetilamina	45	95%
23	1.668 (3)	Oxiranometanol	74	85%
24	1.801 (3)	Hidroximetilciclopropano	72	93%
25	2.027 (3)	Isopentanal	86	87%
26	4.755 (3)	Metilbenzeno	92	95%
27	9.319 (3)	Metoxi-fenil-Oxima	151	83%
28	1.403 (4)	Hidroxiuréia	76	92%

29	1.503 (4)	2-hidroxi-Propanamida	89	88%
30	1.567 (4)	Dimetilcetona	58	87%
31	1.675 (4)	(3-metil-oxirano-2-il)-metanol	88	85%
32	1.877 (4)	3-Hidroxi-butiraldeído	88	86%
33	1.946 (4)	2,3-Butanediona	86	94%
34	2.041 (4)	2-Hidroperoxipentano	104	88%
35	2.093 (4)	2-Metilfurano	82	87%
36	2.160 (4)	Ácido acético	60	90%
37	4.777 (4)	Benzeno	92	95%
38	9.334 (4)	Metoxi-fenil-Oxima	151	82%

*S = similaridade do composto presente na amostra com o banco de espectros da biblioteca NIST 2008.

Tabela 8. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas de degradação do filtro de cigarro utilizado como *template* na preparação de catalisadores ar sintético.

Picos	Tempo de retenção (min)	Nome do composto	Massa molar	S (%)
1	1.453 (1)	Etanol	46	93%
2	1.568 (1)	2-Isopropoxietiamina	103	92%
3	1.805 (1)	Isohexano	86	95%
4	1.902 (1)	3-Metilpentano	86	92%
5	1.999 (1)	Hexano	86	94%
6	3.910 (1)	2-Metil-4-butanol	88	90%
7	4.738 (1)	1,3,5-Cicloheptatrieno	92	95%
8	9.324 (1)	Metoxi-fenil-Oxima	151	84%
9	11.271 (1)	4-Etil-1-octin-3-ol	154	86%
10	12.063 (1)	éter Isooctilvinil	156	85%
11	13.169 (1)	Decanal	156	85%
12	17.062 (1)	9,9-Dimetoxibiciclo [3.3.1] nonano-2,4-diona	212	82%
13	18.195 (1)	Ácido Eicosanóico	312	86%
14	1.475 (2)	Etanol	46	94%

15	1.852 (2)	2-Metilpentano	86	95%
16	1.918 (2)	3-Metilpentano	86	91%
17	2.015 (2)	Hexano	86	95%
18	2.199 (2)	2,2,3-trimetilbutano	100	86%
19	2.264 (2)	2-Metil-5-pentanol	102	91%
20	3.147 (2)	n-Heptano	100	87%
21	3.928 (2)	álcool Isopentil	86	88%
22	4.728 (2)	Metilbenzeno	92	96%
23	1.568 (3)	Etanol	46	95%
24	1.640 (3)	2,2-Dimetiloxetano	86	85%
25	1.903 (3)	Isohexano	86	89%
26	2.073 (3)	Isopropil metil cetona	86	91%
27	2.127 (3)	2,4-Dimetilpentano	100	88%
28	2.365 (3)	Hidroperoxihexano	118	91%
29	4.024 (3)	Isopentil alcool	88	96%
30	4.806 (3)	Metilbenzeno	92	96%
31	9.343 (3)	Metoxi-fenil-Oxima	151	82%
32	12. 850 (3)	3-Etilbenzaldeído	134	82%
33	18. 191 (3)	Ácido undecanoico	186	82%
34	16,569 (4)	Idosan triacetato	288	87%
35	1.398 (4)	Óxido dimetileno	44	88%
36	1.479 (4)	Etanol	46	91%
37	1.556 (4)	Butano	58	88%
38	1.924 (4)	2-Pentanona	86	89%
39	2.091 (4)	Ácido acético	60	86%
40	3. 955 (4)	Hidroperoxihexano	88	95%
41	3.191 (4)	Isopentil alcool	92	86%
42	4.755 (4)	Metilbenzeno	92	96%
43	18. 180 (4)	Ácido Eicosanóico	312	88%
44	18.926 (4)	Ácido- 9,12-Octadecadienoico	280	81%

*S = similaridade do composto presente na amostra com o banco de espectros da biblioteca NIST 2008.

Utilizando o gás Ar sintético nas análises, observou-se que foram tentativamente identificados na primeira temperatura 11 compostos para o filtro de cigarro e 13 para o suporte com alumina e bentonita sódica. Nesta primeira temperatura 2 compostos são os mesmos, ou seja, provenientes do suporte. Na segunda temperatura foram obtidos 11 compostos para o filtro com alumina + bentonita e 9 para o filtro sem estes materiais, sendo 2 iguais nas duas amostras. Na terceira temperatura para o suporte são obtidos 9 compostos e 12 para o filtro com alumina e bentonita, possuindo 2 compostos iguais. Na quarta e última temperatura foram obtidos 11 compostos para o suporte com alumina e bentonita sódica e 12 compostos para o suporte sem o material, nesta temperatura, 2 compostos são os mesmos, ou seja, provenientes do suporte.

Observa-se que compostos, como dióxido de carbono e benzeno são característicos da degradação do filtro do cigarro.

Na sequência os compostos gerados pelo material catalítico em N₂ e ar sintético foram comparados, observou-se que utilizando N₂ foram formados para o filtro 46 compostos e em ar sintético foram obtidos 38, dos quais 8 compostos estavam presentes em ambas as análises, ou seja, provenientes do filtro de cigarro. Já para o filtro com alumina e bentonita em N₂, foram formados 38 compostos e utilizando ar sintético foram gerados 44, sendo 11 compostos iguais, logo trata-se de compostos provenientes do filtro de cigarro.

Verifica-se que todos os produtos identificados são característicos da degradação térmica da celulose, visto que são gerados aldeídos, ácidos, entre eles o ácido acético, cetonas e alcoóis. Além de compostos caracterizados como poluentes diretos do ar, como o metilbenzeno, por trata-se de um composto aromático do tipo benzeno. Vale salientar que quando feito em ar sintético, existe a possibilidade compostos orgânicos voláteis gerados (COVs) reagirem entre si e formarem novos compostos, elucidando porque apenas alguns compostos identificados em N₂ e ar sintético foram iguais.

Como demonstrado nos resultados obtidos tanto em N₂ como em ar sintético, foram identificados 86 compostos provenientes do filtro em atmosfera de N₂ e 82 na

atmosfera de ar sintético. A fim de elucidar quantos e quais compostos são provenientes do material utilizado para a preparação do catalisador foram feitas análises nas mesmas temperaturas em ar sintético apenas do material. Foi escolhido o ar sintético porque o mesmo representa a atmosfera, logo é mais representativo do que ocorrerá se este catalisador chegar a ser comercializado.

Como pode ser visto nas Figuras 19, 20, 21 e 22 onde estão demonstrados os cromatogramas sobrepostos do material e filtro + material nas 4 temperaturas estudadas vários dos compostos identificados no filtro + material, aparentemente são provenientes do material. Em rosa, destaca-se os compostos apenas da solução de alumina e bentonita.

Figura 19. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material com cromatograma obtido apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 88°C.

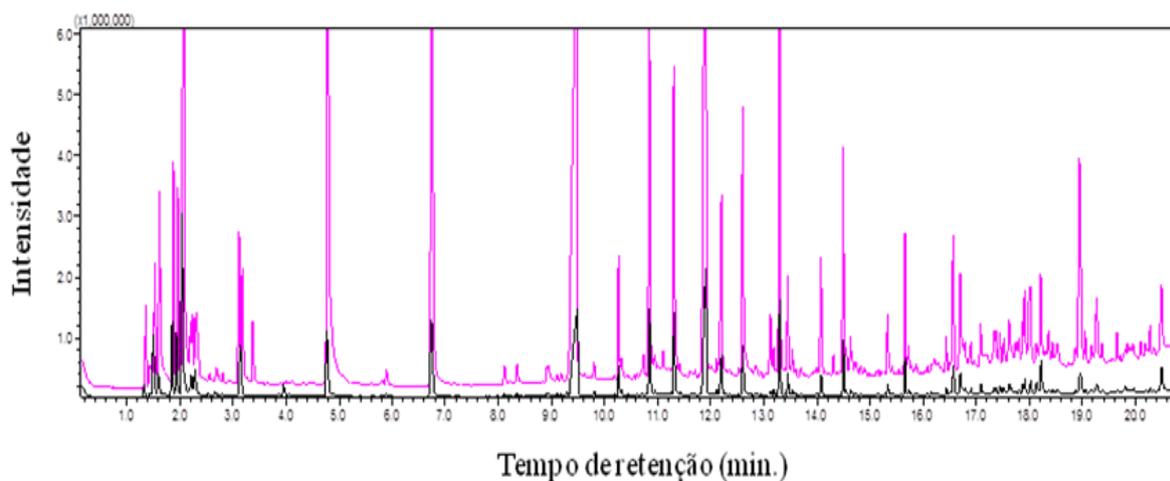


Figura 20. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material cromatograma apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 198°C.

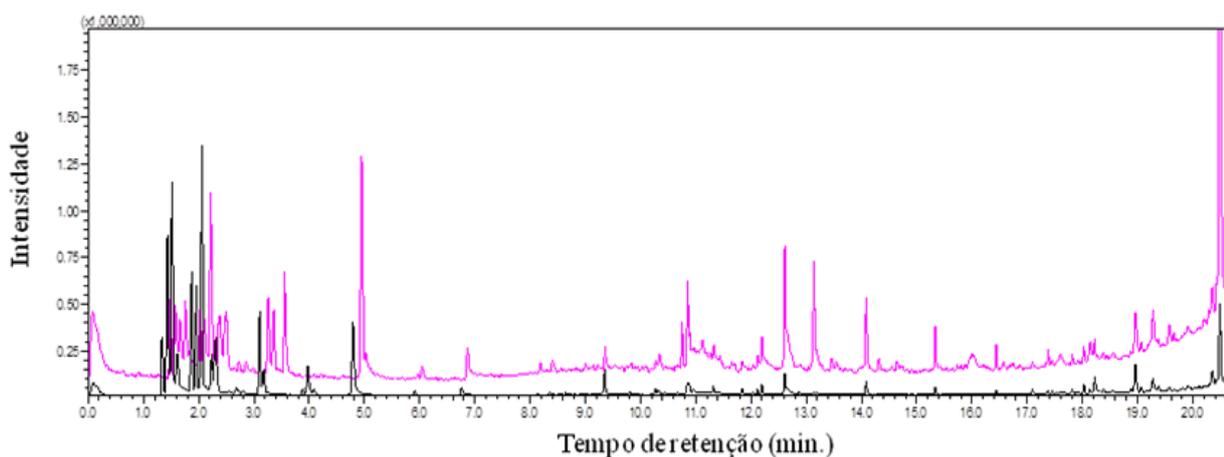


Figura 21. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material cromatograma apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 378°C.

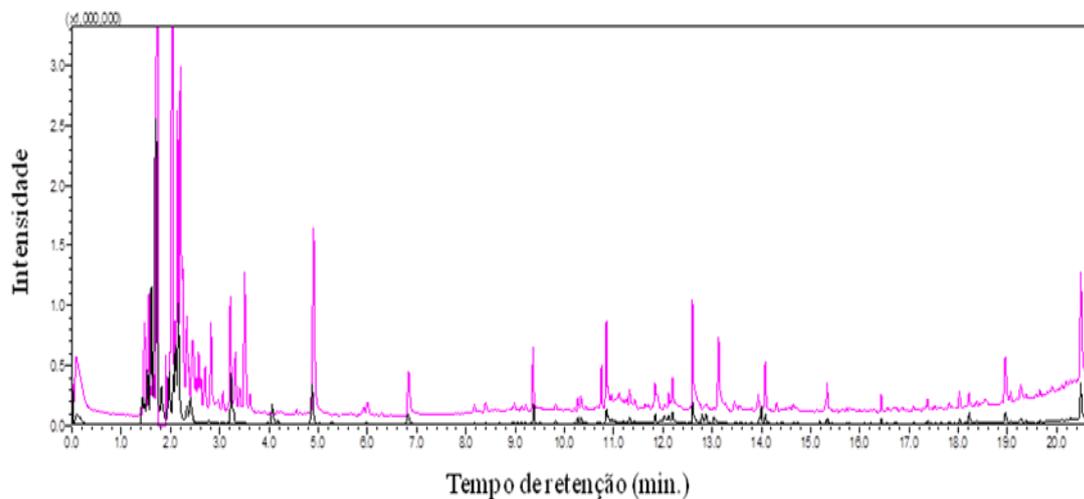
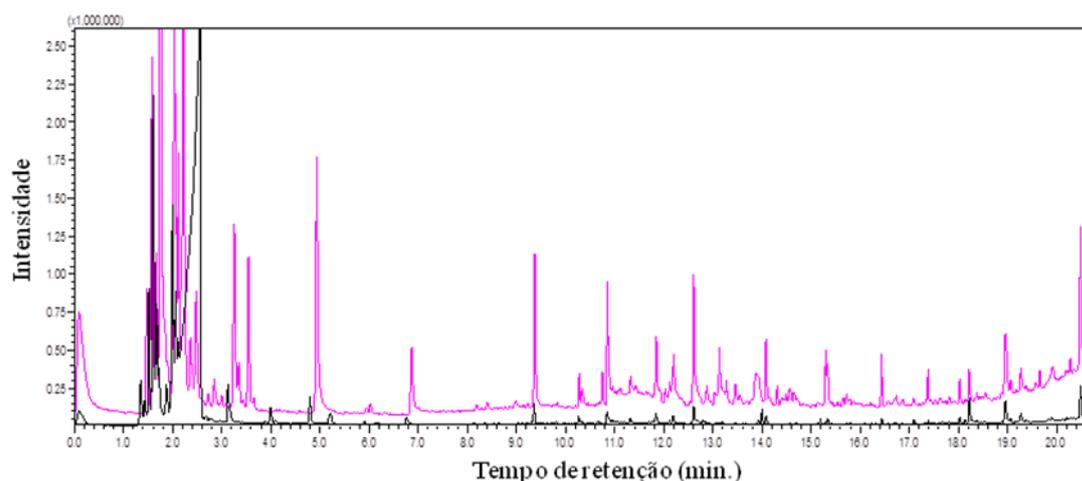


Figura 22. Comparação entre os cromatogramas do filtro+material cromatograma apenas do material de síntese na preparação de catalisadores na temperatura de 498°C.



Na sequência foi realizada a identificação dos compostos gerados apenas do material catalítico através da comparação dos espectros de massa obtidos com o banco de dados da biblioteca NIST 2008, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Compostos voláteis tentativamente identificados nas diferentes temperaturas do material de síntese na preparação de catalisadores nas diferentes temperaturas.

Picos	Tempo de retenção (min)	Nome do composto	Massa molar	S (%)
1	1.494 (1)	Etanol	46	93%
2	1.570 (1)	2,3-epoxi-, trans- Butano	72	90%
3	1.844 (1)	2-Metilpentano	86	95%
4	1.917 (1)	3-Metilpentano	86	95%
5	2.003 (1)	Hexano	86	91%
6	2.175 (1)	sec-butil nitrito	103	90%
7	2.267 (1)	Isohexanol	102	87%
8	3.147 (1)	Heptano	100	92%
9	11.281 (1)	2-Etilhexanol	130	94%
10	13.079 (1)	Naftaleno	128	91%
11	17.897 (1)	Tetradecilamina	241	85%
12	18.183 (1)	Ácido palmítico	256	82%
13	1.533 (2)	Cianoacetamida	84	83%
14	1.717 (2)	Pentanal	86	83%
15	1.986 (2)	2-Metilpentano	86	89%
16	2.179 (2)	Hexano	86	92%
17	2.429 (2)	1-Hexeno	84	85%
18	3.526 (2)	1,4-dioxano	88	97%
19	4.897 (2)	1,3,5-Cicloheptatrieno	92	97%
20	5.001 (2)	Metilbenzeno	92	95%
21	5.998 (2)	Hexanal	100	87%
22	13.085 (2)	Naftaleno	128	93%
23	14.281 (2)	Triacetina	218	83%
24	1.608 (3)	Etilamina	45	89%
25	1.676 (3)	Butano	58	90%
26	1.924 (3)	Butanal	72	88%
27	1.998 (3)	Metacrilaldeído	70	95%
28	2.064 (3)	2-Metil-1-butanol	88	86%

29	2.106 (3)	Metil vinil cetona	70	86%
30	2.167 (3)	Pentano	72	89%
31	2.225 (3)	2-Metil-2-penten-1-ol	100	87%
32	2.289 (3)	3-hexin-2,5-diol	114	84%
33	2.403 (3)	2-Metil-4-propiloxetano	114	85%
34	2.503 (3)	Ácido heptenóico	126	88%
35	3.097 (3)	Naftaleno	128	95%
36	18.920 (3)	Metil Cis-6-octadecenoato	296	82%
37	1.521 (4)	Ciclopropilmetanol	72	95%
38	1.620 (4)	Hidroxipropionamida	89	88%
39	2.082 (4)	2-Metil-1-butanol	88	88%
40	2.140 (4)	Metilvinilcetona	70	87%
41	2.181 (4)	Hexano	86	93%
42	2.423 (4)	1-Hexeno	84	89%
43	3.511 (4)	Éter dietileno	88	95%
44	4.872 (4)	1,3,5-Cicloheptatrieno	92	95%
45	13.096 (4)	Naftaleno	128	88%

*S = similaridade do composto presente na amostra com o banco de espectros da biblioteca NIST 2008.

No estudo do filtro + material foram identificados 44 compostos e 45 na análise apenas do material, verificou-se que 9 compostos encontrados no material estão presente no filtro com alumina e bentonita. Alguns dos outros compostos do material, como algumas aminas e amidas apresentadas na Tabela 6 são produtos gerados da degradação térmica do polimetacrilato de amônio (darvan) utilizado na preparação do catalisador. Os demais compostos provavelmente são dos COVs que reagiram nestas temperaturas estudadas.

6. CONCLUSÃO

Foi verificado que na primeira etapa do trabalho em que foram analisadas as quatro temperaturas obtidas da perda de massa do filtro com e sem alumina + bentonita sódica em N₂, houve a formação de 84 compostos no total. Dentre todos estes compostos tentativamente identificados, 10 pertencem ao grupo dos álcoois, 18 são hidrocarbonetos do tipo alceno, 19 são aminas, 7 são ácidos carboxílicos, 8 ésteres, 7 éteres, 5 cetonas, 6 aldeídos e 4 benzenos. Logo, utilizando o N₂ como gás de arraste verificou-se a presença de 13 compostos nos dois filtros de cigarros, ou seja, provenientes apenas do filtro sem alumina+bentonita. Foi visto a identificação de alguns compostos gerados da fumaça do cigarro, como a nicotina, o metilbenzeno e uma nitroamina, a N-Etil-N'-guanidina, além de algumas classes de compostos orgânicos.

Utilizando ar sintético, foram obtidos no total para o filtro com e sem alumina + bentonita sódica 82 compostos, em que 16 são álcoois, 25 são hidrocarbonetos do tipo alceno e 1 alceno, 6 aminas, 1 amida, 9 são ácidos carboxílicos, 2 compostos aromáticos, 2 ésteres, 7 éteres, 5 cetonas e 3 aldeídos. Já na análise apenas do material da síntese do suporte catalítico, foram obtidos 45 compostos. Dentre todos estes compostos identificados, 7 são álcoois, 13 são hidrocarbonetos do tipo alceno e 2 do tipo alceno, 7 são aminas, 2 amidas, 2 são ácidos carboxílicos, 2 são compostos aromáticos, 2 são ésteres, 3 éteres, 1 cetona e 4 aldeídos. Classes estas, características da composição da fumaça do cigarro, assim como alguns compostos identificados nas análises, dióxido de carbono e benzeno, entre outros compostos orgânicos. Na análise apenas do material verificou-se que houve um total de 45 compostos obtidos, no qual 9 compostos encontrados no material estão presente no filtro + material. Os demais compostos provavelmente são dos COVs que reagiram nas diferentes temperaturas estudadas.

De forma geral os compostos são provenientes de ambos, filtro de cigarro e darvan usado como dispersante. Em relação ao filtro, a maioria dos compostos formados são provenientes da degradação do papel, ou seja, degradação da celulose, sendo a degradação deste polímero responsável pela produção de aldeídos, ácidos, entre eles o ácido acético, cetonas e alcoóis, além de carvão.

Observa-se que todas estas classes de compostos foram encontradas nas temperaturas estudadas. E apesar de atuarem como poluentes diretos do ar, tais compostos são provenientes da queima do filtro de cigarro, ou seja, os mesmos são liberados diariamente ao meio ambiente. Cabe ainda ressaltar que a quantidade formada destes compostos voláteis na preparação deste catalisador é muito baixa e, portanto o mesmo não causa grandes impactos ambientais. Dessa forma, com o desenvolvimento da metodologia analítica foi possível identificar os compostos voláteis gerados na degradação térmica do filtro de cigarro utilizado como template para a produção de catalisadores e constatou-se que este trabalho não causa problemas atmosféricos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **The fate of ingredients in and impact on cigarette smoke.** S.W. Purkis et al. / Food and Chemical Toxicology 49 (2011) 3238–3248
- [2] **Cigarette Butts and Their Application in Corrosion Inhibition for N80 Steel at 90°C in a Hydrochloric Acid Solution** – J. Zhao et al./ Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 3986–399.
- [3] Bortoluzzi, J.H. **Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros.** 2007. 175 f. Tese (Doutorado em Química) - QMC - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.
- [4] Bortoluzzi, J.H. **Confecção de fibras de micro-extração em fase sólida (spme) e aplicação na determinação de produtos da degradação térmica do poli(propileno).** 2003. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) - QMC - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.
- [5] Kathleen, M. **Cigarette Butts as Litter—Toxic as Well as Ugly.** "Underwater Naturalist" Bulletin of the American Littoral Society, Volume 25, Number 2, August 2000.
- [6] **Métodos para abandono do tabagismo e tratamento da dependência da nicotina** – A. Balbani et al. / Rev Bras Otorrinolaringol. V.71, n.6, 820-7, nov./dez. 2005
- [7] **Influência do tabagismo na fertilidade, gestação e lactação** – P. Mello et al. 2001/ 0021-7557/01/77-04/257 Jornal de Pediatria
- [8] **Burich, B. Process and method for recycling cigarette butts,** U.S. Pat. Appl. Publ. 2009; 2009113789.
- [9] **Multi-residue determination of organophosphorus and organochlorine pesticides in environmental samples using solid-phase extraction with cigarette filter followed by gas chromatography–mass spectrometry** – G. Fang et al. 2011 / J. Sep. Sci. 2012, 35, 534–540

[10] MEIRELES, C. **Síntese e Caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de São Uberlândia, Uberlândia. 2007.

[11] **Quantification of four tobacco-specific nitrosamines in cigarette filter tips using liquid chromatography-tandem mass spectrometry** - P. M. Clayton et. al Received 16th December 2009, Accepted 28th April 2010

[12] **Research Advances: Addressing the Environmental Fates of Everyday Products from Cigarette Butts to Shampoos and Cleaning Agents**. Angela G. King. Chemical Education Today. Journal of Chemical Education _ Vol. 88 No. 1 January 2011

[13] **A novel hybrid PU-alumina flexible foam with superior hydrophilicity and adsorption of carcinogenic compounds from tobacco smoke**. L. Verdolotti et al. / Microporous and Mesoporous Materials 151 (2012) 79–87

[14] **PI0305004-1 A2**.

[15] **Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS**. A case study: Suquía River basin (Argentina). R.I. Bonansea et al. / Chemosphere 90 (2013) 1860–1869

[16] **SPME–GC–MS detection of volatile compounds in apricot varieties**. I. Gokbulut, I. Karabulut / Food Chemistry 132 (2012) 1098–1102

[17] LORD, H., PAWLISZYN, J., **Evolution of solid-phase microextraction technology** – A review, Journal of Chromatography A, 885, 153, (2000).

[18] LANÇAS, F. **Métodos Cromatográficos de Análise 4: Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004.

[19] PEÑALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCÉ, R.M., Trends in solidphase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples, **Trends in Analytical Chemistry**, 18, 8, 557, (1999).

[20] LUCAS, E. SOARES B. e MONTEIRO E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro, RJ: E-papers, 2001.

[21] COLLINS, H. GILBERTO L. BRAGA e PIERINA S. BONATO. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006.

[22] Bortoluzzi, J.H., Almeida, R.M., Barros, P. A., Santos, C.J., Silva, D.S., **Utilização de filtro de cigarro como réplica para suportes catalíticos**. 2011-2014. **PIBITI** (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação) – Universidade Federal de Alagoas.