unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LIZIANE BEATRIZ UBIRAJARA SANTOS

Obtenção e caracterização de compósitos de HIPS reforçado com fibras tratadas provenientes do bagaço de laranja pera

Guaratinguetá - SP
2019

Liziane Beatriz Ubirajara Santos

Obtenção e caracterização de compósitos de HIPS reforçado com fibras tratadas provenientes do bagaço de laranja pera

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira
Coorientadora: Prof. Drª. Maria Odila Hilário Cioffi

Guaratinguetá - SP
2019

Santos, Liziane Beatriz Ubirajara
S237o Obtenção e caracterização de composites de HIPS reforçado com fibras tratadas provenientes do bagaço de laranja pera / Liziane Beatriz Ubirajara Santos – Guaratinguetá, 2019.
77 f. : il.
Bibliografia: f. 68-77

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira
Co-Orientadora: Profª Draª Maria Odila Hilário Cioffi

1. Celulose. 2. Materiais compostos. 3. Fibras. I.Título.

CDU 661.728

Luciana Máximo
Bibliotecária CRB-8/3595

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LIZIANE BEATRIZ UBIRAJARA SANTOS

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE F. PEREIRA
Orientador/UNESP-FEG

MSc. DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA
UNESP-FEG

Dra. KELLY CRISTINA C. DE C. BENINI
EEL/USP

Novembro de 2019

DADOS CURRICULARES

LIZIANE BEATRIZ UBIRAJARA SANTOS

NASCIMENTO	18.07.1997 – Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	Darci Ubirajara Santos Benita Rosa Ubirajara Santos
2015/2019	Graduação em Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

dedico este trabalho, com muito carinho, aos meus pais, Darci e Benita (in memoriam) e a minha irmã Loraine que sempre foram minha base de apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu pai Darci Ubirajara Santos e à minha irmã Loraine Beatriz Ubirajara Santos por serem minha base de apoio, investirem na minha educação e estarem sempre presentes me ajudando nos momentos bons e de dificuldade;

à minha mãe (in memoriam) por ter me ensinado a importância do estudo, da independência e do desenvolvimento profissional e que mesmo não estando presente sempre me inspirou a ter força e dedicação;

aos meus amigos que apoiaram meus sonhos, me deram forças nos momentos difíceis, comemorando comigo cada conquista e contribuindo com meu desenvolvimento pessoal;

ao meu orientador, Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira por todos ensinamentos, paciência e dedicação nesses três anos;

à todos os membros do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos pelo suporte, atenção e transmissão de conhecimentos e ensinamentos valiosos para a finalização da minha graduação;

à FAPESP (Proc. 2016/16168-6) pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho;

à FEG-UNESP junto ao seu corpo docente e funcionários pelo apoio.

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade:

- FAPESP – Processo nº 2016/16168-6

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

RESUMO

As fibras naturais têm chamado a atenção de pesquisadores de todo o mundo para sua utilização como reforço alternativo de matrizes poliméricas devido ao seu baixo custo e a sua biodegradabilidade em relação às fibras sintéticas. Assim, o bagaço de laranja pera tornou-se um material de grande interesse para ser utilizado como matéria prima, principalmente porque o Brasil é um dos maiores produtores, gerando cerca de 9,5 milhões de toneladas do resíduo desse fruto por ano. O objetivo deste trabalho foi obter as fibras do bagaço de laranja pera *in natura* (FN), polpa acetosolv (PA), primeiro branqueamento (F1B) e segundo branqueamento (F2B), utilizá-las como reforço para confecção de compósitos com matriz de poliestireno de alto impacto (HIPS) em diferentes proporções de fibra/matriz para agregar valor a esta matéria prima e estudar a influência dos tratamentos químicos nas propriedades físicas, químicas, térmicas, morfológicas e mecânicas dos materiais preparados. A FN, PA, F1B e F2B foram obtidas através da polpação acetosolv utilizando ácido acético 93% (v/v) e ácido clorídrico 0,3% (v/v) seguida de branqueamentos com hidróxido de sódio 4% (m/v) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e foram caracterizadas pela composição química, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O ácido foi recuperado após a obtenção da PA e o resíduo obtido no processo foi caracterizado por TGA e FTIR. A FN, PA e F2B foram misturadas com o HIPS nas proporções fibra/matriz de 5, 10 e 15% e as misturas foram processadas pela moldagem por injeção. Os compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e o HIPS puro foram caracterizados por TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio de tração para analisar o efeito dos tratamentos químicos e das diferentes proporções de reforço na matriz de HIPS. A F2B obteve 78,1% de celulose pela composição química, morfologia lisa e sem elevações, índice de cristalinidade de 67,5% e temperatura inicial de degradação de 350 ºC. O resíduo da PA contém lignina e hemicelulose e temperatura inicial de degradação de 130 ºC. A adição de 15% de PA à matriz proporcionou aumento de 48% no módulo elástico, diminuição de 13% na resistência a tração e de 57% na estabilidade térmica em relação ao HIPS puro. A Tg do HIPS puro reduziu de 98 ºC para 93 ºC na F2B/HIPS 15%. Portanto, foi comprovada a eficácia dos tratamentos químicos na remoção dos componentes amorfos obtendo a celulose branqueada do bagaço de laranja pera e o compósito obtido mais adequado foi o PA/HIPS 15%.

PALAVRAS–CHAVE: Celulose. Laranja-pera. Poliestireno de Alto Impacto.

ABSTRACT

Natural fibers have gained attention from researchers around the world for their use as an alternative reinforcement of polymeric matrices due to their low cost, and their biodegradability relative to synthetic fibers. Thus, pear orange bagasse has become a material of great interest to be used as raw material, mainly because Brazil is one of the largest producers, which generates about 9.5 million tons of this waste per year. The objective of this work was to obtain the fibers from fresh orange pear (FN), acetosolv pulp (PA), first bleaching (F1B), and second bleaching (F2B) fibers, using them as reinforcement for making polystyrene matrix composites. High impact polystyrene (HIPS) in different fiber / matrix ratios to add value to raw materials, and study the influence of chemical treatments on the physical, chemical, thermal, morphological and mechanical properties of prepared materials. FN, PA, F1B and F2B were obtained by acetosolv pulping using 93% (v/v) acetic acid, and 0.3% (v/v) hydrochloric acid followed by 4% (w/v) sodium hydroxide bleaching and hydrogen peroxide 30% (v/v) and were characterized by chemical composition, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA/DTG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Acetic acid was recovered after PA, and the residue obtained in the process was characterized by TGA/DTG, and FTIR. FN, PA, and F2B were mixed with HIPS in fiber/matrix ratios of 5, 10 and 15%, and the mixtures were processed by injection molding. The FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS, and pure HIPS composites were characterized by TGA/DTG, differential exploratory calorimetry (DSC), and tensile testing to analyze the effect of chemical treatments, and the different reinforcement proportions on the matrix HIPS. F2B obtained 78.1% cellulose by chemical composition, smooth, and no elevation morphology, crystallinity of 67.5%, and degradation temperature of 350 ºC. The residue contains lignin, and hemicellulose and degradation temperature of 130 °C. The addition of 15% PA to the matrix provided a 48% increase in elastic modulus and a 13% decrease in tensile strength, and 57% in thermal stability over pure HIPS. Tg in pure HIPS went from 98 °C to 93 °C in F2B/HIPS 15%. Therefore, the efficiency of chemical treatments in the removal of amorphous components was verified by obtaining the bleached pulp from orange pomace, and the most suitable composite obtained was PA/HIPS 15%.

KEYWORDS: Cellulose. Pear Orange. High Impact Polystyrene.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

1.2 OBJETIVO 14

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

1.3.1 Fibras lignocelulósicas 15

1.3.2 A laranja pera 19

1.3.3 Obtenção da celulose 21

1.3.4 Poliestireno de alto impacto (HIPS) 23

1.3.5 Materiais reforçados com fibras lignocelulósicas 24

2 MATERIAIS E MÉTODOS 27

2.1 SELEÇÃO DAS FIBRAS DO BAGAÇO DE LARANJA PERA 28

2.2 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS FN, PA, F1B E F2B 28

2.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS FN/HIPS, PA/HIPS E F2B/HIPS 30

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS PREPARADOS 32

2.4.1 Análise da composição química e rendimento dos tratamentos químicos 32

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 33

2.4.3 Difratometria de raios x (DRX) 34

2.4.4 Análise Termogravimétrica 34

2.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 34

2.4.7 Ensaio de Tração 35

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 36

3.1 OBTENÇÃO DA FN, PA, F1B e F2B 36

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS PREPARADOS 40

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da FN, PA, F1B, F2B 40

3.2.2 Difração de raios X (DRX) da FN, PA, F1B e F2B 43

3.2.3 Termogravimetria (TGA) da FN, PA, F1B, F2B 45

3.2.4 Espectroscopia Eletrônica de Varredura com Transformada de Fourier (FTIR) das fibras FN, PA, F1B e F2B.....50

3.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS 54

3.3.1 TGA dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro.....55

3.3.2 DSC dos biocompósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro.....59

3.3.3 Ensaio de Tração dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro.....60

4 CONCLUSÕES.....65

REFERÊNCIAS 67

1 INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com relação à poluição ambiental e com a escassez de recursos naturais tem crescido nos últimos tempos, fato que motiva a indústria a utilizar recursos renováveis em sua produção. Desta forma, o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos utilizando fibras lignocelulósicas tem chamado atenção por ser uma forma sustentável de utilizar de maneira integral e racional matérias primas abundantes, amenizando os problemas ambientais decorrentes do acúmulo de resíduos agroindustriais (MR et al., 2019; MORRIS et al., 2019; PINHEIRO et al., 2017).

Algumas fibras naturais já foram estudadas para serem utilizadas em, por exemplo, fabricação de tecidos, embalagens e aerogel e em aplicações em ambientes marinhos e aeroespacais (KOCIC et al., 2019; SARAIVA et al., 2016; JIÃO, WAN, LI, 2016; ASIM et al., 2018).

As fibras lignocelulósicas possuem uma estrutura complexa composta majoritariamente por microfibrilas de celulose dispostas de forma ordenada e componentes amorfos como hemiceluloses e lignina dispostos de forma desordenada, além de outros componentes como extrativos, ceras e cinzas (WANG et al., 2018). Elas possuem grande destaque devido a sua variedade de propriedades físicas, químicas e mecânicas dispondo de várias vantagens em relação às fibras sintéticas tais como: baixo custo, menor consumo energético, biodegradabilidade, disponibilidade, baixa densidade e alta resistência mecânica (SOOD, DWIVEDI, 2018). A celulose é o biopolímero de maior abundância na Terra e apresenta estrutura química complexa e boas propriedades mecânicas o que a torna uma matéria prima adequada para ser utilizada na confecção de produtos ecologicamente corretos os quais estão sob alta demanda (VANITJINDA, NIMCHUA, SUKYAI, 2019).

Para isolar a celulose, é necessário utilizar tratamentos químicos eficientes já que a mesma apresenta ligações de hidrogênio inter e intramoleculares e uma estrutura parcialmente cristalina, o que dificulta sua separação dos demais componentes (VANITJINDA, NIMCHUA, SUKYAI, 2019). Os materiais lignocelulósicos podem ser submetidos a vários tratamentos como físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. Dentre os tratamentos físicos pode-se citar a fragmentação mecânica, pirólise e água quente (BEHERA et al., 2014; QUINELATO, 2016; SUN et al., 2016). Dentre os tratamentos químicos, pode-se citar o tratamento alcalino, organosolv e o branqueamento (KAUR, BHARDWAJ, LOHCHAB, 2019; SILVA et al., 2018; PINHEIRO, 2017, YE et al., 2012). Os tratamentos físico-químicos englobam os tratamentos a

vapor e amônia e os biológicos tem como exemplo o bioorganosolv (SHIRKAVAND et al., 2016; SERNA, ALZATE, ALZATE, 2015; SINGH, SUHAG, DHAKA, 2015). A polpação acetosolv e o branqueamento foram utilizados para o tratamento químico das fibras provenientes do bagaço de laranja pera neste trabalho. O acetosolv age removendo os componentes amorfos como a hemicelulose, lignina, ceras e extrativos presentes na fibra e o branqueamento remove a lignina residual, obtendo como resultado a celulose branqueada oriunda da fibra lignocelulósica (BALEA et al., 2017).

Uma das diversas aplicações da celulose é a sua utilização como reforço em compósitos de matrizes poliméricas. Os compósitos reforçados com componentes lignocelulósicos estão ganhando destaque devido às suas vantagens em relação aos compósitos reforçados com fibras sintéticas como baixo custo, natureza não abrasiva, tolerância a danos, resistência química, estabilidade dimensional, maior rigidez entre outras, de acordo com a aplicação desejada (CHOUDHURY, SRINIVAS e DEBNATH, 2018; WALLENBERGER; WESTON, 2010). São encontrados diversos estudos na literatura utilizando diferentes tipos de fibras como reforço para compósitos poliméricos como: amido de milho, pseudocaule da bananeira, casca do coco, casca do abacaxi, palma entre outras (CHENG, 2019; MURALIKRISHNA et al., 2019; LU et al., 2019; TODKAR, PATIL, 2019; SRINIVAS e DEBNATH, 2018).

O poliestireno de alto impacto (HIPS) foi desenvolvido como uma alternativa dúctil ao poliestireno apresentando maior flexibilidade, resistência ao impacto e usinabilidade, o que o torna uma ótima alternativa de baixo custo para ser utilizado como matriz polimérica de compósitos (MASOOD et al., 2017).

A principal justificativa para a execução deste trabalho é o interesse em desenvolver alternativas para diminuir o desperdício de resíduos agrícolas e a poluição ambiental, reaproveitando a biomassa descartada em aplicações que agreguem valor a matéria prima e que possibilitem a criação de novos produtos tecnológicos. Além disso, aproveitou-se do fato de não haver na literatura nenhum trabalho recente utilizando o bagaço de laranja pera como reforço para matrizes poliméricas, fato que se tornou uma ótima oportunidade para estudar esta matéria prima e sua viabilidade como reforço para confecção de compósitos poliméricos.

Desta forma, o presente trabalho visa obter de maneira eficiente compósitos de HIPS reforçados com fibras do bagaço de laranja pera, as quais foram tratadas quimicamente pelo acetosolv (PA) utilizando acido acético 93% e ácido clorídrico 0,3% como catalisador e por duas etapas de branqueamento (F1B e F2B) utilizando hidróxido de sódio 4% e peróxido de hidrogênio 30% e injetadas nas proporções de 5, 10 e 15% relação fibra/matriz para estudar a

influência dos tratamentos químicos nas propriedades físicas, térmicas, químicas, morfológicas e mecânicas dos materiais preparados.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é isolar as fibras do bagaço de laranja pera (*Citrus sinensis*), submetê-las aos tratamentos químicos de polpação acetosolv e branqueamentos, utilizá-las como reforço para confecção de compósitos com matriz de HIPS em diferentes proporções de fibra/matriz e estudar a influência dos tratamentos químicos nas propriedades físicas, químicas, térmicas, morfológicas e mecânicas dos materiais preparados.

Para alcançar os objetivos, serão realizadas as seguintes etapas:

- Isolar as fibras bagaço de laranja pera *in natura* (FN) e submetê-las a três rotas de tratamento químico: a polpação acetosolv (PA) com ácido acético 93% (v/v) e ácido clorídrico 0,3% (v/v); seguido de dois branqueamentos (F1B e F2B) da polpa acetosolv utilizando solução de hidróxido de sódio 4% (m/v) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v).
- Caracterizar a FN, PA, F1B e F2B por meio de difração de raios x (DRX), termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por análise da composição química a fim de analisar o efeito dos tratamentos químicos utilizados nas propriedades físicas, térmicas, morfológicas e químicas dos materiais obtidos.
- Caracterizar o resíduo obtido na recuperação do ácido acético por TGA e FTIR a fim de identificar hemicelulose e lignina no material extraído.
- Obter compósitos de HIPS utilizando como reforço a FN, PA e F2B nas porcentagens 5, 10 e 15% relação fibra/matriz (m/m).
- Caracterizar os compósitos FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS por TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio de tração a fim de avaliar a influência dos tratamentos químicos utilizados nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

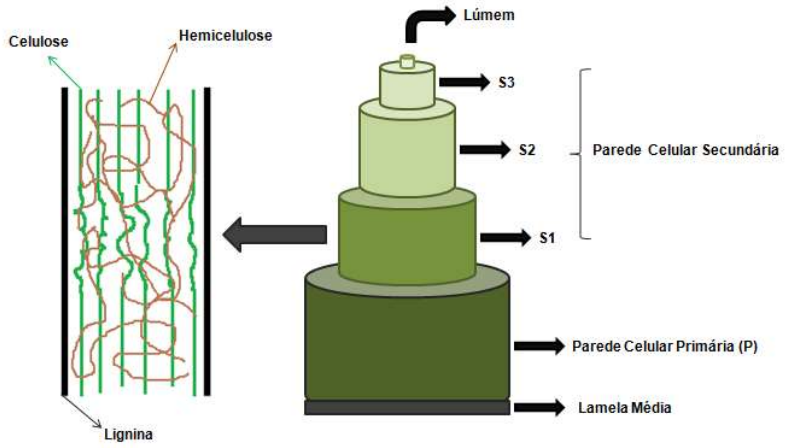
1.3.1 Fibras lignocelulósicas

O desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos tornou-se um foco importante para pesquisadores, cientistas e acadêmicos devido à diminuição da disponibilidade de recursos não renováveis e ao aumento de problemas ambientais causados pelo descarte dos resíduos (PHINICHKA; KAENTHONG, 2018). Levando em conta este cenário atual de consumo rápido de recursos e deterioração do meio ambiente, a utilização de fibras naturais, por exemplo, é de grande importância estratégica considerando sua aplicação, sua natureza e sustentabilidade ambiental (MANIMARAN et al., 2018).

As fibras lignocelulósicas são fibras naturais provenientes de fonte vegetal e apresentam abundância e biodegradabilidade na natureza. Elas dispõem de várias vantagens quando comparadas com as fibras sintéticas como fácil obtenção, baixo custo, biodegradabilidade, maior porosidade e baixa densidade (CHENG, 2019; SANJAY et al., 2018). Na literatura, encontram-se vários trabalhos utilizando fontes lignocelulósicas como alvo de estudo destacando sua importância e suas aplicações, como podemos citar: o bagaço de cana-de-açúcar (BARROS et al., 2018), sementes de mamão (ANWAR, RASUL, ASHWATH, 2018), casca de maça (ENNIYA, RGHIOUI, JOURANI, 2018), resíduos de tomate (HERALDY et al., 2018), juta (AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018), banana (VU, SCARLETT, VUONG, 2018), resíduos de limão (ALIZADEH, YOUSEFI, AHARI, 2019) dentre outros.

As fibras lignocelulósicas apresentam regiões cristalinas (altamente ordenadas) as quais determinam a resistência da fibra e regiões amorfas (desordenadas) as quais são macias e formadas por cadeias irregulares (LAU et al., 2018). A Figura 1 mostra que na parede celular, os três principais componentes das fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina) se organizam formando diferentes camadas como a parede celular primária (P), secundária (S1, S2, S3) e a lamela média (SANJAY et al., 2018)

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura de fibra vegetal



Fonte: adaptado Sanjay et al., 2018

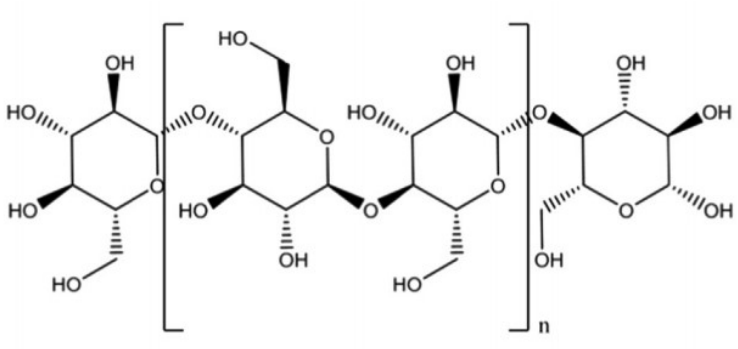
A lamela média (LM) é uma camada fina responsável por manter as células adjacentes unidas entre si e tem a pectina como componente principal. As microfibrilas de celulose encontram-se nas camadas S1, S2 e S3 da parede celular secundária, sendo que estas possuem espessuras, orientações e composições diferentes (QUINELATO, 2016). As faixas S1 e S3 possuem microfibrilas orientadas de forma oblíqua. Já a faixa S2 é mais grossa, suas microfibrilas estão orientadas longitudinalmente e ela determina as propriedades mecânicas da fibra como a resistência à tração e a compressão (SOOD; DWIVEDI, 2018).

As fibras lignocelulósicas são compostas aproximadamente por 40-55% de celulose, 24-40% de hemicelulose e 18-25% de lignina, os quais são componentes responsáveis pela resistência mecânica vegetal (BOURMAUDA et al., 2019). Além destes componentes são encontrados em menores quantidades substâncias como pectinas, cinzas, ceras e extrativos (SOOD; DWIVEDI, 2018).

A celulose é o componente mais importante da fibra lignocelulósica. É um biopolímero biodegradável, renovável, biocompatível e susceptível de modificação. Microscopicamente ela consiste em um polímero linear composto por unidades de anidroglicose, as quais são ligadas entre si através de ligações β-(1-4)-glicosídicas com uma configuração sindiotática (LIGOWSKI, SANTOS, FUJIWARA, 2015). A unidade que se repete ao longo da cadeia de celulose chama-se celobiose (Figura 2). A estrutura da celulose é constituída por microfibrilas, fibras e poros sendo que a primeira é responsável pela resistência e rigidez da fibra natural. Estas microfibrilas de celulose são altamente cristalinas e formadas pela agregação de feixes moleculares estabilizados por fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (NADUPARAMBATH et al., 2018). A celulose possui diversas aplicações

tecnológicas em diversas áreas tais como filmes (HENSCHEN, LI, EK, 2019; WANG et al., 2018), indústria têxtil (TAMISELVI et al., 2019), indústria alimentícia (KASIRI; FATHI, 2018), reforço em compósitos (AMARAL et al., 2019; DA COSTA CORREIA et al., 2018; GHASEMI et al., 2017) dentre outros.

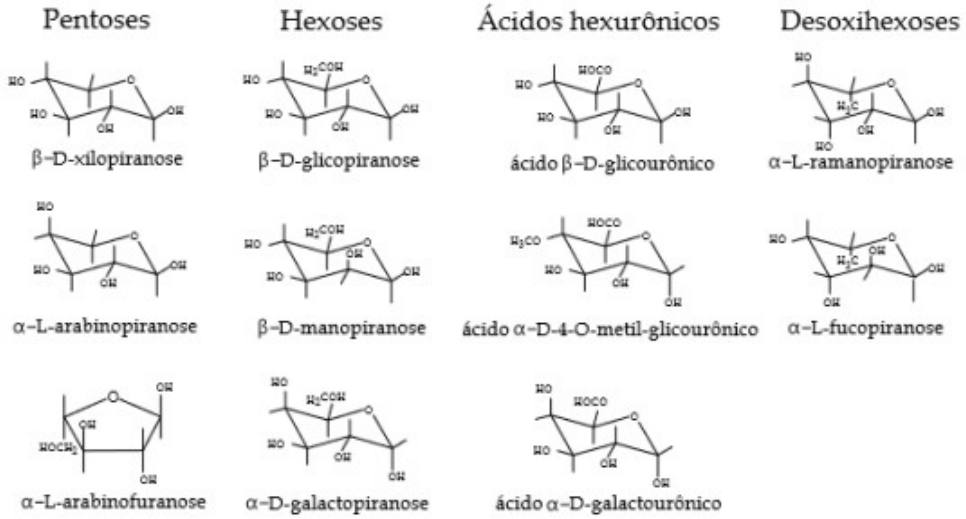
Figura 2 - Estrutura molecular da celobiose



Fonte: Shirkavand et al., 2016

A hemicelulose, ou poliose, é um biopolímero encontrado na natureza com um crescente interesse em sua utilização por ser um material comestível, biodegradável e abundante (GALLINA et al., 2018; MENDES et al., 2017). É caracterizada por uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar de estrutura amorfa altamente ramificada de pentoses, hexoses e ácidos de açúcar (ZHUANG et al., 2016; D`ALMEIDA, 1998) e as estruturas dos seus principais componentes são ilustradas pela Figura 3. Por estar covalentemente ligada à lignina e fortemente conectada a celulose por meio de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, a hemicelulose confere rigidez à estrutura da fibra lignocelulósica e devido a seu alto peso molecular, solubilidade em água e ausência de toxicidade e a outras propriedades estruturais complexas, ela conquistou algumas áreas de pesquisa para o desenvolvimento de novas tecnologias e econômica (HU, ZHANG, LEE, 2018). Algumas aplicações da hemicelulose podem ser encontradas na literatura como filmes comestíveis (MENDES et al., 2017), indústria farmacêutica (LIU, LUAN, LI, 2019; GARCÍA-TORREIRO et al., 2018), indústrias têxteis (FARHAT et al., 2017) dentre outras.

Figura 3 - Representação esquemática dos principais açúcares componentes da hemicelulose



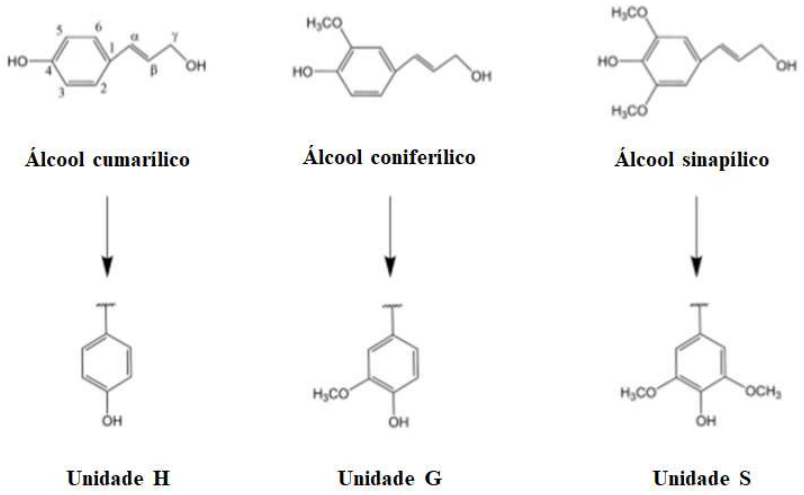
Fonte: Quinelato, 2016

Em comparação com os outros componentes como a celulose e hemicelulose, a lignina é um polímero tridimensional extremamente complexo. Ela é formada pela polimerização desidrogenativa de três álcoois aromáticos: cumarílico, coniferílico e sinapílico os quais se diferem entre si através do grau de metoxilação (XU et al., 2018). Além de ter uma estrutura de reticulação muito complexa, ela contém vários grupos funcionais dentro da molécula como hidroxila alifática, fenólica e metoxila os quais afetam a reatividade e as propriedades químicas da lignina, influenciando nas características estruturais e nas propriedades dos polímeros (CHIO; SAIN; QIN, 2019).

Ela pode funcionar como um precursor para produtos químicos de base fenólicos como o benzeno, ácidos aromáticos e fenóis, ou também para produtos poliméricos como resinas, aglutinantes e adesivos (WEINWURM et al., 2016). Na literatura podem ser encontrados trabalhos utilizando a lignina, a qual foi aplicada como resinas epoxídicas (PANG et al., 2017), adsorventes (HU; ZHANG; LEE, 2018), compósitos (SOHNI et al., 2019), nanopartículas (DOMÍNGUEZ et al., 2018; JUIKAR, VIGNESHWARAN, 2017; CERQUEIRA et al., 2011), hidrogel (SIDTHIPONG; SRIDACH; TECHATO, 2018) dentre outros. Os precursores da lignina estão demonstrados pela Figura 4.

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante da terra e sua quantidade e composição dependem da origem da planta, dos tipos de células, e das condições ambientais sendo que a grande heterogeneidade das matérias primas presentes na lignina pode prejudicar sua aplicabilidade em utilizações de alto valor (DOMÍNGUEZ et al., 2018).

Figura 4 - Estrutura molecular dos precursores e das unidades básicas da lignina



Fonte: adaptado Chio; Sain; Qin, 2019

1.3.2 A laranja pera

A laranja pera é um produto agrícola produzida em grandes quantidades em países de climas tropicais. Aproximadamente 98,7 milhões de toneladas de frutas cítricas são produzidas anualmente em todo mundo e cerca de 50% da massa da fruta da laranja corresponde ao seu bagaço, o qual é composto por cascas, polpas e sementes (SIAL et al., 2019; NEGRO et al., 2017). Além disso, esta produção em larga escala está associada ao preocupante acúmulo de resíduos cítricos, o qual pode causar vários problemas ambientais relacionados ao odor, ao desconforto olfativo, a poluição e a exalação de gases agressivos (GONZAGA et al., 2018; PINHEIRO; TARANTO; TOMAZ, 2018; SILES et al., 2016).

A partir desse fato, pode-se dar uma atenção especial para a alta produção de laranja pera para buscar novas alternativas de reaproveitamento dos resíduos lignocelulósicos gerados, reduzindo o acúmulo residual, e ao mesmo tempo, desenvolvendo novos materiais de alto valor agregado (PINHEIRO et al., 2017). Na literatura encontram-se vários estudos utilizando bagaço de laranja pera, demonstrando a recorrência e a importância da matéria prima utilizada.

Gonzaga et al. (2018) realizaram um estudo comparando o bagaço de laranja com as fibras de casca de coco e aparas de pinheiro a fim de verificar qual é a fibra mais favorável para a produção de carvão vegetal que melhor auxilia no crescimento e nutrição do milho. Os resultados mostraram que o carbono pirogênico proveniente do bagaço de laranja pera apresentou melhores resultados, já que continha maior quantidade de cinzas que funcionavam

como um agente de calagem liberando nitrogênio e fósforo de forma lenta, o que provocou maiores rendimentos na produção de milho.

El Kantar et al. (2018) estudaram sobre a extração de polifenóis e açúcares redutores provenientes da casca de laranja através dos processos de descarga elétrica combinada com hidrólise enzimática. Os resultados mostraram que a mistura enzimática permitiu a hidrólise de açúcares complexos e que a técnica pode ser utilizada como uma tecnologia "verde" para substituir tratamentos químicos na extração intensiva de biomoléculas de polifenóis e açúcares redutores de resíduos cítricos.

O bagaço da laranja pera também foi utilizado para a extração de pectina a fim de investigar seu rendimento através da comparação de três métodos de extração diferentes: convencional, por micro-ondas e por surfactante e micro-ondas. Os resultados mostraram que o método por surfactante e micro-ondas obteve melhores resultados em relação aos outros mecanismos, oferecendo várias vantagens como redução do tempo de extração, maior rendimento, menores custos com energia e melhor qualidade da pectina (SU et al., 2019).

Domingos et al. (2019) estudaram sobre a possibilidade de converter resíduos da casca da laranja em um material liquefeito para a produção de espumas de poliuretano. Os resultados mostraram que um bom rendimento de liquefação pode ser obtido através de poli álcool o que torna viável a conversão desta biomassa em espumas de poliuretano e que suas propriedades podem ser adaptadas para uma melhor formação de espuma.

A casca de laranja foi utilizada também nos estudos de Ozturk, Winterburn, Miquel (2019). O trabalho teve como objetivo a extração de limoeno, um produto químico de alto valor agregado utilizado em indústrias alimentícias. Resultados mostraram que os solventes utilizados no procedimento de extração são promissores para substituir o hexano e desenvolver bio refinarias sustentáveis para a valorização de resíduos cítricos.

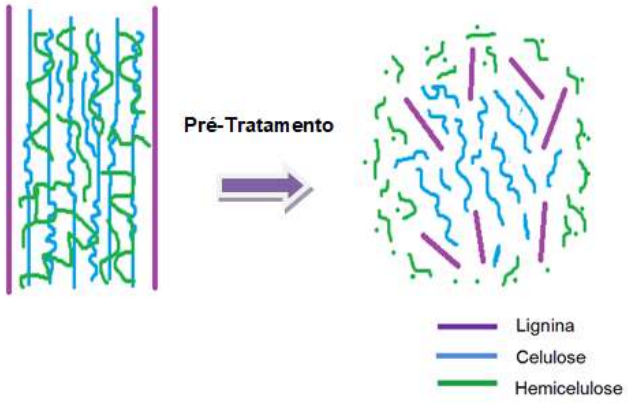
Foi visto que a laranja pera é um material que está sendo utilizado em diversos tipos de aplicações e possui propriedades interessantes para o desenvolvimento de novos produtos ambientalmente sustentáveis. Sua utilização como reforço de materiais poliméricos, como o polímero HIPS, é uma aplicação inovadora já que não foi encontrado na literatura nenhum trabalho recente utilizando o bagaço de laranja com esta finalidade. Assim, torna-se interessante o presente estudo para analisar as propriedades físicas, morfológicas e químicas deste material além de avaliar sua viabilidade como reforço para o desenvolvimento de novos produtos tecnológicos que sejam interessantes economicamente e ambientalmente menos agressivos.

1.3.3 Obtenção da celulose

Como exposto anteriormente, a alta atividade agrícola aliada à disponibilidade e diversidade de materiais gera uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos compostos em sua maior parte por celulose, hemicelulose e lignina os quais representam cerca de 90% da composição da fibra. Para que estes componentes possam ser extraídos e utilizados são necessários tratamentos químicos efetivos para separar essas frações lignocelulósicas (MENEZES et al., 2017).

A Figura 5 ilustra o efeito do tratamento químico no rompimento da estrutura lignocelulósica. O processo de separação da celulose é facilitado quando a fibra *in natura* é submetida a determinados tratamentos em que a parte amorfa é separada. A lignina, por exemplo, sofre mudanças estruturais altamente dependentes dos tipos dos métodos empregados, os quais, em sua grande parte, são realizados a temperaturas elevadas na presença de catalisadores ácidos e/ou básicos. Nestas condições, a lignina é facilmente despolimerizada (PARK et al., 2018).

Figura 5 - Alterações estruturais na fibra devido à ação de tratamentos químicos



Fonte: adaptado de Santos et al., 2012

Os tratamentos químicos podem utilizar ácidos, álcalis e solventes orgânicos e melhoram a biodegradabilidade da celulose removendo a lignina e a hemicelulose. Os ácidos solubilizam a hemicelulose permitindo o rompimento da estrutura lignocelulósica da fibra; os álcalis provocam a degradação de ésteres e de cadeias glicosídicas ocasionando a alteração da estrutura da lignina, o inchaço da celulose e a descristalização dos componentes celulósicos; os solventes orgânicos promovem a separação da celulose sem grandes degradações e a deslignificação das fibras lignocelulósicas (CHEN et al., 2019; BEHERA et al., 2014; FERNÁNDEZ-

RODRÍGUEZ et al., 2017). O presente trabalho utilizou tratamentos químicos do tipo ácido e álcali: a polpação utilizando ácido acético e o branqueamento utilizando hidróxido de sódio.

A polpação realizada pelo método Kraft é um dos mais utilizados para separação de celulose, porém há grande liberação de derivados de sulfetos no processo, havendo necessidade de buscar novas alternativas que sejam ecologicamente corretas. Uma substituição viável e ambientalmente amigável é a polpação organosolv, já que é um método que possui baixo ponto de ebulição, simplicidade no processo e que pode ser realizado com vários solventes orgânicos como metanol, etanol, ácido acético e ácido fórmico (AVELINO et al., 2019; MANIET et al., 2017). É caracterizado pela dissolução de solventes orgânicos a alta temperatura e pressão que permite extração de lignina sem liberação de enxofre, além de possibilitar recuperação do solvente utilizado (ROBLES et al., 2018).

No processo de isolamento, a lignina pode ter diferentes estruturas dependendo do método empregado. O processo Kraft é o mais utilizado na indústria, porém a lignina recuperada por este tem baixa reatividade devido à presença de grandes quantidades de impurezas. O processo organosolv, alternativamente, por usar ácidos orgânicos e/ou álcoois como agente de deslignificação, consegue extrair uma lignina com maior pureza e reatividade além de não ser agressivo para a estrutura de celulose presente na fibra. Isso garante a eficiência e boa qualidade na recuperação do solvente, na separação da lignina e da celulose (CHIO, SAIN, QIN, 2019; PINHEIRO et al., 2017).

Neste trabalho, utiliza-se a polpação acetosolv que é um tipo de tratamento químico ácido organosolv que utiliza uma solução aquosa concentrada de ácido acético e o ácido clorídrico como catalisador produzindo a degradação da estrutura da fibra lignocelulósica (SUN et al., 2016). Os íons de hidrogênio formados durante a dissolução aumentam a deslignificação da estrutura e a hidrólise das hemiceluloses presentes na fibra (MANIET et al., 2017). Nesse processo, a estrutura complexa da lignina presente na fibra lignocelulósica é atacada por espécies presentes na reação e a quebra de ligações resulta em uma estrutura menos complexa e mais solúvel tornando a fibra mais susceptível ao processo de branqueamento (PINHEIRO et al., 2017).

Silva et al. (2018) utilizaram o tratamento químico de acetosolv e através deste prepararam um adsorvente alternativo de resíduos de *Acácia Mearnsii*. Resultados mostraram que o acetosolv causou grandes mudanças na casca da acácia, principalmente na porção de lignina. Além disso, o tratamento químico foi capaz de transformar resíduos da casca de acácia em um adsorvente adequado para remoção de corante violeta de cristal em soluções aquosas.

Após a polpação, componentes amorfos residuais podem permanecer na fibra e para serem removidos é preciso realizar reações de branqueamento oxidativo (LIMA et al., 2019). O processo de branqueamento das fibras vegetais pode ser realizado através de fortes agentes oxidantes como o cloro, hipoclorito e dióxido de cloro, os quais reagem com a lignina formando compostos solúveis (CHEN et al., 2016). Porém, os processos convencionais de branqueamento que utilizam reagentes químicos à base de cloro estão sendo evitados devido a sua predisposição de formar compostos organoclorados com elevado nível de toxidez prejudicando o meio ambiente. Sendo assim reagentes como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e ozônio estão sendo empregados (FONSECA et al., 2019). A degradação da lignina residual com o peróxido de hidrogênio no processo de branqueamento é baseada na interação de seus radicais com a mesma através da clivagem térmica da ligação oxigênio-oxigênio (ROBLES et al., 2018). Chen, Tait; Kitts (2017) utilizou o tratamento de branqueamento usando o clorito de sódio ($NaClO_2$) e o ácido acético (CH_3COOH) e estudou a influência deste nas propriedades mecânicas das fibras de palmeira. Resultados mostraram que o tratamento de branqueamento utilizado removeu quase toda a hemicelulose da fibra, aumentando a rugosidade da superfície e a exposição da celulose.

O tratamento químico de branqueamentos utilizado neste trabalho consiste em uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%) e solução alcalina de NaOH (4% m/v) realizado para a remoção da parte amorfa residual. Segundo Benini (2011) o branqueamento é responsável por levar a fibra ao seu estado natural de alvura retirando a tonalidade escura da polpa da celulose causada pela lignina. Nesse processo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) utilizado gera produtos como a água, o oxigênio, os radicais intermediários, as hidroxilas e o ânion superóxido. O ânion HOO- produzido é responsável pelo alvejamento da matéria prima sendo que suas propriedades e sua interação com a fibra faz com que o peróxido de hidrogênio atue como um bom alvejante final, obtendo-se a celulose branqueada (SOUZA, 2013).

1.3.4 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Os polímeros são produzidos a partir do petróleo e são materiais de grande utilidade para diversas aplicações em atividades industriais, agrícolas e domésticas devido a suas excelentes propriedades (IVARS et al., 2017). Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) é um copolímero formado por partículas de borracha de polibutadieno dispersas em uma matriz de poliestireno produzido através de uma polimerização térmica ou de radical. Foi desenvolvido como uma alternativa dúctil ao poliestireno comum, que é frágil e rígido (WANG et al., 2018). O HIPS

apresenta diversas vantagens comparadas a outros materiais termoplásticos rígidos e quebradiços o que o torna atrativo para a sua utilização como matriz na produção de compósitos, dentre elas, destacam-se boa resistência ao impacto, temperatura de processamento abaixo da temperatura de degradação de fibras naturais, facilidade de moldagem e processamento, estabilidade, baixo custo, transparência, boa usinabilidade, flexibilidade, dentre outras (IVARS et al., 2017; AKBARI, BAGHERI, 2016; MASOOD et al., 2017). O poliestireno de alto impacto é um dos termoplásticos mais utilizados em diversas aplicações no setor industrial, dentre elas podem-se citar aplicações em embalagens e armazenamento na indústria de alimentos, em eletrodomésticos, na indústria automotiva e em processos de reciclagem e reutilização de HIPS (AKBARI; BAGHERI, 2016; MASOOD et al, 2017; IVARS et al., 2017).

Na literatura, encontram-se alguns trabalhos utilizando HIPS como matriz polimérica. Hiramaya e Saron (2018) estudaram sobre as propriedades morfológicas e mecânicas de misturas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) reciclado e poliestireno de alto impacto (HIPS). Resultados mostraram que o compósito produzido obteve melhores propriedades mecânicas comparadas ao polímero puro e que a mistura ABS/HIPS mostrou-se ser uma alternativa viável para a reciclagem de resíduos poliméricos de equipamentos elétricos e eletrônicos. Masood et al. (2017) estudaram sobre a produção de nanocompósitos hidrofóbicos de HIPS/SiO_2 com resistência à abrasão e ao desgaste. Seus resultados mostraram que o processo demonstrou ser de fabricação simples para revestimentos de partículas de policarbonato de alta resistência a impactos e que a melhor composição para os nanocompósitos foi de 50% em peso de nanopartículas de SiO_2 em relação ao HIPS. Benini (2011) também utilizou o HIPS para desenvolver e caracterizar compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas provenientes da casca do coco verde e do bagaço de cana de açúcar. Os resultados mostram que foram obtidos compósitos rígidos e menos deformáveis, apresentando propriedades térmicas e mecânicas adequadas para aplicações onde a ductilidade não seja primordial.

1.3.5 Materiais reforçados com fibras lignocelulósicas

Os materiais compósitos podem ser definidos como o resultado da mistura de dois ou mais componentes não miscíveis, com propriedades físico - químicas distintas adequadamente distribuídas e separados por uma interface, a fim de obter um material resultante que apresenta propriedades diferentes das características individuais dos componentes envolvidos na mistura. Em sua maioria, os compósitos são formados por uma base, chamada de matriz, e por um

reforço disperso na mesma (SARIKAYA, ÇALLIOGLU, DEMIREL, 2019). A finalidade da matriz é de proteger o reforço do ambiente externo a fim de evitar que o mesmo entre em contato com meios ácidos ou corrosivos e de transferir tensão para o material disperso (CHEGDANI et al., 2019). As fibras naturais estão sendo utilizadas como reforço em polímeros já que apresentam benefícios econômicos e ambientais que facilitam sua aplicação como: abundância, biodegradabilidade e principalmente, por serem mais econômicas que as fibras sintéticas (BALLA et al, 2019).

A fabricação de materiais reforçados com fibras lignocelulósicas está entre os maiores desafios da indústria. Durante a última década, o processamento e a caracterização de compósitos ganhou foco nas pesquisas e no campo de aplicações industriais, visto que são materiais com vantagens econômicas que promovem o desenvolvimento sustentável e a produção de materiais recicláveis, biodegradáveis e de fácil processamento (CHEGDANI; MANSORI, 2018).

As fibras sintéticas convencionais como o vidro, o carbono, o boro e a aramida possuem grande utilização como agente de reforço em matrizes termoplásticas. No entanto, estas fibras apresentam um grande gasto energético e custo elevado. Dessa maneira, as fibras lignocelulósicas estão substituindo as fibras sintéticas convencionais tornando-se um agente de reforço com baixo custo e não tóxico (INÁCIO et al., 2017). Além disso, a natureza abrasiva das fibras lignocelulósicas é bem menor que a das fibras de vidro, facilitando as técnicas de processamento e reciclagem (SUDHAKARA et al., 2013).

A maioria dos materiais poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas consiste de uma matriz de poliolefina reforçado com fibras oriundas de materiais lignocelulósicos que podem ser processados através de moldagem por compressão ou moldagem por injeção. A utilização de poliolefinas permite que o processamento possa ser feito a temperaturas relativamente baixas, sem causar degradação térmica das fibras lignocelulósicas e redução de suas propriedades mecânicas (ZARGES et al., 2018). Entretanto, há limitações em relação ao uso de fibras lignocelulósicas como reforço de matrizes poliméricas: a pequena molhabilidade e a baixa ligação interfacial entre a fibra e a matriz. Isso ocorre, pois as fibras possuem caráter hidrofílico e os polímeros termoplásticos são hidrofóbicos, o que causa incompatibilidade entre os dois materiais (IOZZI et al., 2010). A interface é a região onde ocorrem as transferências da solicitação mecânica da matriz para o reforço e a ligação inadequada destes componentes poderá provocar falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos. Para melhorar a adesão interfacial entre a fibra e o polímero e consequentemente melhorar o desempenho mecânico dos

compósitos, várias estratégias podem ser feitas, dentre elas a submissão de tratamentos químicos às fibras lignocelulósicas ALBINANTE, PACHECO, VISCONTE, et al., 2013).

Na literatura, há alguns trabalhos que estudaram fibras lignocelulósicas e sua utilização como reforço de matriz polimérica. AMIR et al. (2017) desenvolveram compósitos de polipropileno (PP) de alto desempenho utilizando fibras de banana como reforço para uso em várias aplicações, os resultados mostraram que o PP reforçado com a fibra de banana obteve maiores resultados de resistência a flexão e força de tração quando comparados com o PP puro. Além disso, através do estudo da morfologia, notou-se que superfícies fraturadas por tração resultaram em uma ligação homogênea e intacta entre o fio de fibra da banana e da matriz de polipropileno puro. Omar, Jaya, Zulkprli (2019) estudaram sobre as fibras kenaf como reforço de compósitos para aplicação na indústria automobilística. Seus resultados mostraram que os compósitos fabricados a partir de fibras naturais tem ganho aceitação industrial, e a fibra de kenaf tem grande potencial para substituir as fibras de vidro, já que apresentam propriedades mecânicas e físicas comparáveis a elas.

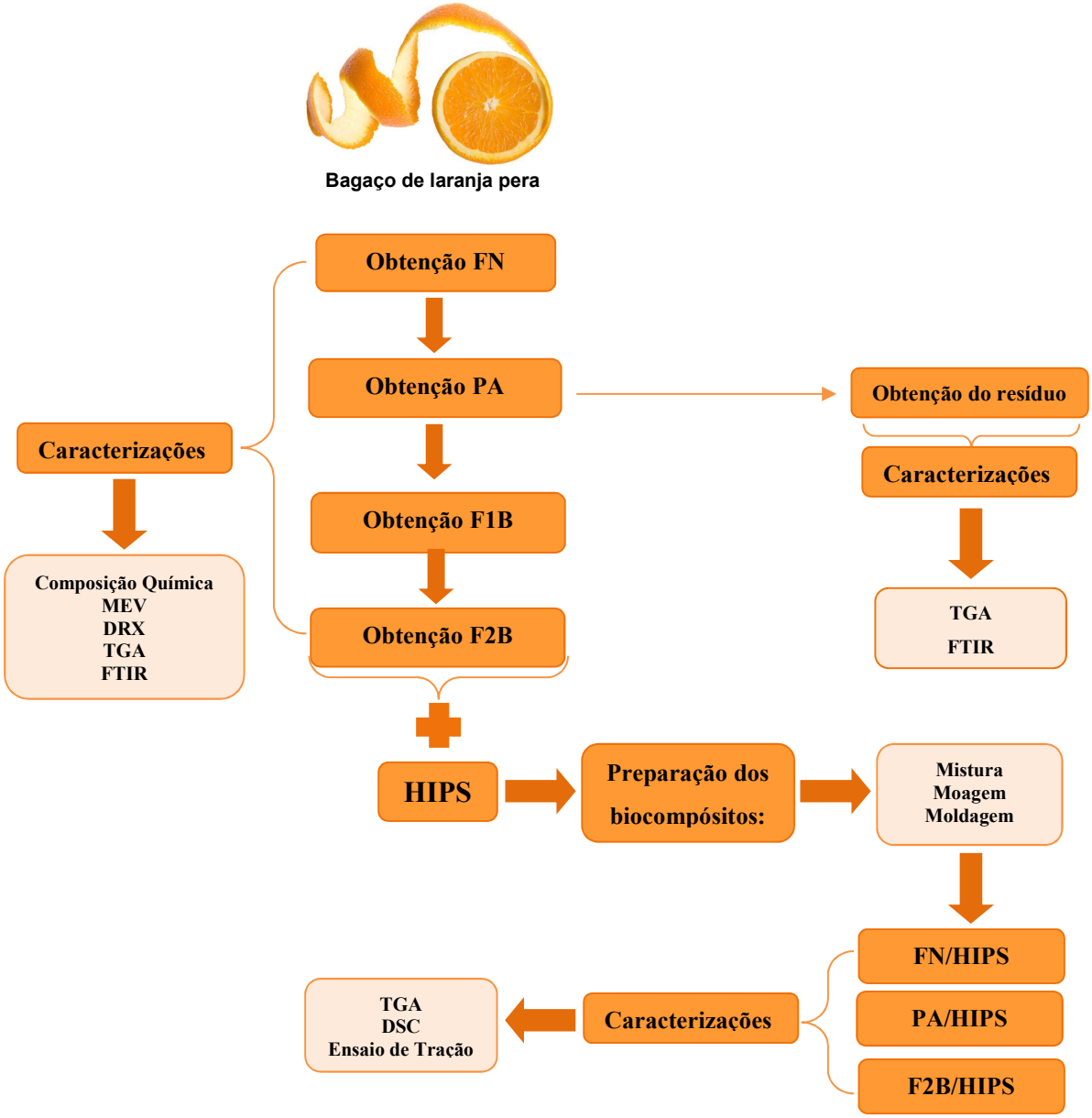
As fibras do bagaço de cana de açúcar *in natura* e tratadas com água quente foram estudadas quanto a sua eficiência como reforço em cimento. Resultados referentes às propriedades mecânicas determinadas pelo ensaio de flexão em três pontos mostraram que os compósitos contendo fibras *in natura* obtiveram valores inferiores comparados as fibras tratadas por água quente, comprovando que fibras submetidas à pré-tratamentos são mais eficazes para a produção de compósitos cimentícios (CABRAL et al., 2018). Lila et al. (2018) estudaram sobre a reciclabilidade do PP reforçado com fibras de bagaço de cana de açúcar e resíduos de folhas. Seus resultados mostraram que a maior dificuldade encontrada foi em relação ao processamento dos materiais e das propriedades associadas à interface do compósito, que pode ser assegurada com a seleção adequada da técnica de processamento bem como a escolha de um bom aglutinante.

Conforme foi visto anteriormente, os materiais compósitos à base de fibras têm atraído grande atenção. Dessa forma, a utilização das fibras do bagaço de laranja pera como reforço da matriz de HIPS torna-se viável devido ao baixo custo e abundância da fibra lignocelulósica e à facilidade de processamento e moldagem do HIPS. Além disso, o trabalho torna-se inovador para a literatura por ser um estudo inédito que utiliza o bagaço de laranja pera tratado por acetosolv e branqueamento como reforço de matrizes poliméricas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras do bagaço de laranja pera *in natura* (FN) foram recolhidas no restaurante da FEG/UNESP de Guaratinguetá/SP. Para os tratamentos químicos das FN foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acético PA, ácido clorídrico PA, solução de hidróxido de sódio (NaOH) PA, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) PA. O poliestireno de alto impacto utilizado foi o HIPS 825, produzido pela FINA Technology fornecido pela Videolar, localizada na cidade de Barueri/SP. A Figura 6 apresenta um fluxograma geral da metodologia empregada no presente trabalho, mostrando as etapas de preparação e caracterização dos materiais.

Figura 6 – Fluxograma das etapas desenvolvidas no projeto



Fonte: Produção do próprio autor

2.1 SELEÇÃO DAS FIBRAS DO BAGAÇO DE LARANJA PERA

No laboratório de preparação de amostras do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos da FEG/UNESP a FN foi previamente seca em estufa a 60 °C por 48 h, conforme Figura 7 (a). Em seguida, a FN foi triturada em uma cortadeira GP 1500 AB 1,5 CV (Figura 7b) e em seguida triturada em um moinho Tipo WILLYE TE-650 (Figura 7c). Então, a FN foi peneirada em peneira de 710 µm (Figura 7d).

Figura 7 – (a) FN em estufa à 60º C (b) Cortadeira (c) Moinho (d) Peneira de 710 µm

(a) (b) (c) (d)



Fonte: Produção do próprio autor

2.2 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS FN, PA, F1B E F2B

A FN foi submetida à polpação acetosolv, a partir de 40 g de FN misturadas com 368 mL de ácido acético 93% (v/v) como solvente, catalisada com 96 µl de ácido clorídrico 0,3% (v/v) e 28 mL de água destilada em uma relação fibra/solvente 1:10 (m/v). Os cálculos para o preparo da solução acetosolv foram realizados considerando-se a umidade presente no ácido acético glacial P.A (99,7%, m/m) e no ácido clorídrico P.A (35%, m/m). Esse processo foi realizado em um sistema de refluxo em balão de fundo chato à pressão atmosférica, a 115 °C por 3 h, conforme Figura 8 (a). Ao término da reação, a fração sólida (polpa acetosolv - PA, majoritariamente constituída de celulose) foi lavada com ácido acético para evitar a recondensação da lignina sobre a fibra e a fração líquida (licor negro - LN) foi armazenada para recuperação do ácido acético. A PA, após lavagem com ácido acético, foi lavada com água destilada até atingir o pH neutro e seca em estufa a 60 °C por 24 h. O LN armazenado foi utilizado para recuperação do ácido acético e como subproduto obteve-se um resíduo. A Figura 8 (b) ilustra o Rotoevaporador rotativo RV Control IKA, utilizado para separar o resíduo sólido do solvente volátil por meio de processos de evaporação e condensação.

Figura 8 – (a) Sistema utilizado para obtenção da polpa acetosolv (b) Evaporador rotativo utilizado para a recuperação do ácido acético

(a) (b)



Fonte: Produção do próprio autor

O LN foi colocado em um balão de vidro redondo acoplado ao Rotoevaporador rotativo RV Control IKA e permaneceu em banho de aquecimento a 40 ºC mantendo-se em rotação a uma frequência de 50 rpm por 3 h. Durante o processo de aquecimento, o ácido acético evaporou e direcionou-se ao condensador onde há uma serpentina contendo líquido refrigerado. Quando houve contato de diferentes temperaturas, o líquido condensou seguindo em direção ao frasco receptor e o resíduo permaneceu no balão de vidro redondo. O resíduo foi precipitado em água fervente (~100 ºC), lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 60 ºC por 24 h.

O branqueamento da polpa acetosolv foi realizado conforme o procedimento a seguir: 300 mL de NaOH 4% (m/v) foram aquecidos até uma temperatura de 70 ºC e 30 mL de H_2O_2 30% (v/v) e então 5 g de PA foram adicionados á solução sob agitação por 1 h. Decorrido o tempo de 1 h adicionou-se ao sistema mais 30 mL de solução NaOH 4% (m/v) e 30 mL de H_2O_2 30% (v/v) e após 2 h de reação foi adicionado mais uma fração de 30mL de solução NaOH 4% (m/v) e 30 mL de H_2O_2 30% (v/v) por mais 1 h. Após o tempo total de 3 h de reação, foi obtida a fibra após o primeiro branqueamento (F1B), a qual foi lavada com água destilada até o pH neutro e seca em estufa a 60 °C por 24 h.

A F1B foi submetida a um segundo branqueamento que foi realizado nas mesmas condições de branqueamento citado acima utilizando NaOH 4% (m/v) e H_2O_2 30% (v/v), porém com o tempo total de 2 h de reação. Após o tempo decorrido, foi obtida a F2B, a qual foi lavada com água destilada até o pH neutro e seca em estufa a 60 ºC por 24 h. A Figura 9 (a e b) apresenta o esquema de preparação da F1B e F2B do bagaço de laranja.

Figura 9 - Sistema utilizado para obtenção da celulose branqueada: (a) F1B (b) F2B

(a) (b)



Fonte: Produção do próprio autor

2.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS FN/HIPS, PA/HIPS E F2B/HIPS

Após a obtenção e tratamentos das fibras do bagaço de laranja pera, foi realizada a mistura do polímero HIPS com FN, PA e F2B em diferentes proporções (5, 10 e 15%) como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Proporções utilizadas para mistura polímero/fibra

Compósito	Tipo de fibra	Reforço (% m/m)	HIPS (% m/m)
FN/HIPS 5%	FN	5%	95%
FN/HIPS 10%	FN	10%	90%
FN/HIPS 15%	FN	15%	85%
PA/HIPS 5%	PA	5%	95%
PA/HIPS 10%	PA	10%	90%
PA/HIPS 15%	PA	15%	85%
F2B/HIPS 5%	F2B	5%	95%
F2B/HIPS 10%	F2B	10%	90%
F2B/HIPS 15%	F2B	15%	85%

Fonte: Produção do próprio autor

O processo de mistura foi realizado no misturador termocinético MH-50H como apresentado pela Figura 10 (a) dentro da cápsula bipartida refrigerada externamente com água, localizado no laboratório de Materiais e Processos disponível na FAT/UERJ em Resende-RJ. As misturas FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS foram realizadas através da rotação das palhetas

que giraram a 2600 rpm no primeiro estágio e no segundo estágio em aproximadamente 5250 rpm para efetuar as misturas dos materiais. O tempo de mistura levou de 50 segundos a 3 minutos e dependeu da quantidade e tipo da fibra. As misturas FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS após serem fundidas foram moídas em um moinho granulador RONE na Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba (FATEC – PINDA) apresentado na Figura 10 (b) e no moinho Tipo WILLYE TE-650 na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá apresentado na Figura 7 (c).

Figura 10 - (a) Misturador termocinético (b) Moinho Granulador RONE

(a) (b)

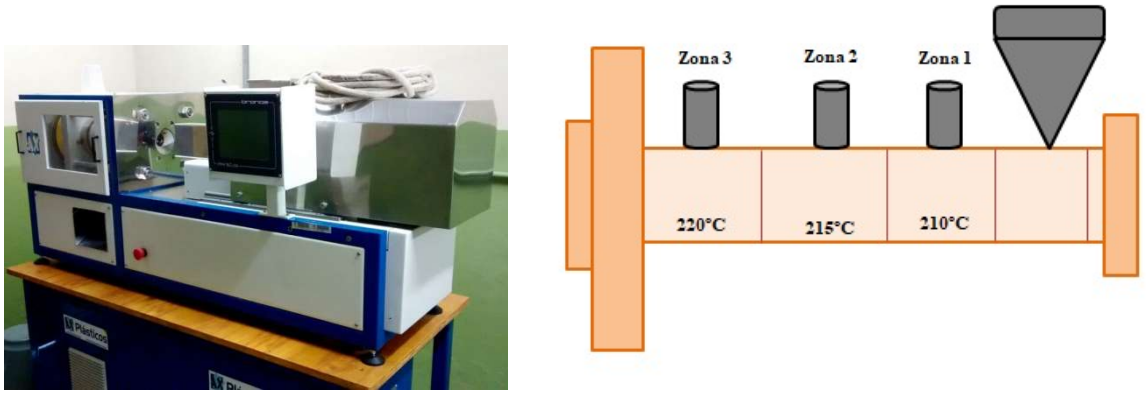


Fonte: Produção do próprio autor

Posteriormente, os compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e o HIPS puro, devidamente moídos e secos, foram conformados através de uma mini injetora de termoplásticos AXPLASTICOS modelo AX16I (Figura 11) instalada no laboratório de Materiais e Processos disponível na FAT/UERJ em Resende-RJ contendo um molde com cavidades com dimensões específicas dos corpos de prova para o ensaio mecânico de tração segundo a norma ASTM D638.

Figura 11 – (a) Mini injetora AXPLASTICO modelo AX616I (b) Perfil de temperatura para injeção

(a) (b)



Fonte: Produção do próprio autor

No processo de conformação utilizado, a temperatura do molde durante a injeção foi de 30 ºC e o perfil de temperatura utilizado está descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Zonas de aquecimento durante a injeção

Zonas de Aquecimento	Temperatura (ºC)
Zona 1	210
Zona 2	215
Zona 3	220

Fonte: Produção do próprio autor

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS PREPARADOS

2.4.1 Análise da composição química e rendimento dos tratamentos químicos

A FN, PA, F1B e F2B foram caracterizadas quimicamente com objetivo de quantificar os teores de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos presentes nas fibras após cada etapa de tratamento químico. A caracterização foi feita no Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP) seguindo a metodologia analítica proposta por Sluiter e colaboradores (2012) com algumas adaptações.

Inicialmente, as fibras foram moídas em um moinho de facas e depois peneiradas. As partículas correspondentes à fração 710 µm foram separadas e utilizadas na análise de composição química. Aproximadamente 3g de cada amostra foram utilizadas na determinação

de extrativos na fibra, realizada em duas extrações consecutivas em aparelho Soxhlet, uma com água e outra com álcool etílico comercial 96º GL, ambas por 24 h. Para a determinação dos carboidratos estruturais e lignina, as amostras foram submetidas à hidrólise ácida com ácido sulfúrico 72% (m/m) a 30 ºC por 1 h (3 g de amostra e 3,0 ml de ácido sulfúrico). Após o período de 1h, o ácido foi diluído à concentração final de 4% (adição de 84 mL de água) e a mistura foi aquecida a 121 ºC em autoclave por 1 h. O material resultante foi resfriado e filtrado com papel filtro e os sólidos insolúveis foram secos a 105 ºC, carbonizados a 575 ºC e a fração carbonizada foi denominada como lignina insolúvel em ácido. As concentrações de açúcares monoméricos na fração solúvel foram determinadas após a neutralização do filtrado com carbonato de cálcio por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As concentrações de açúcares como a glucose, xilose, arabinose e acetil foram determinadas por Cromatografia Liquida de alta Eficiência (HPLC), empregando-se as seguintes condições: coluna Rad Arminex HPX – 87H (300x7,8mm); temperatura da coluna , 45 ºC; temperatura do detector, 35 ºC; detector de índice de refração Waters 410; eluente, solução de H_2SO_4 0.005M, fluxo de 0,6 mL/min.; volume de amostra injetada 20 µL. As amostras, após diluição, foram filtradas em filtro Sep Pak C18 e o eluente filtrado a vácuo em membrana de éster de celulose.

O rendimento de cada tratamento químico utilizado foi calculado segundo a Equação 1 considerando os dados das massas iniciais e finais das fibras obtidas em cada etapa de tratamento.

$$Rendimento\ (\%) = \left(100 - \frac{Mf - Mi}{Mi}\right) \quad (1)$$

Sendo:

M_i = Massa inicial antes do tratamento químico

M_f = Massa final após o tratamento químico

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar morfologicamente as amostras FN, PA, F1B e F2B. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 no LAIMat - Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da FEG-UNESP operando a 10 kV e a 20 kV utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte, com

auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

2.4.3 Difratometria de raios x (DRX)

A difração de raios x das amostras FN, PA, F1B e F2B foi obtida a partir de um difratômetro de raios x da marca Shimadzu Modelo XDR-6000, disponível no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), com fonte de radiação CuK α, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5 s) para valores de 2 θ entre 10 e 25º. Com os resultados obtidos no difratômetro calculou-se os índices de cristalinidade das fibras lignocelulósicas através da Equação (2) definida pelo método empírico de (C. SEGAL et al., 1959).

Sendo:
$$Ic = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \text{ x } 100\% \quad (2)$$

Ic = índice de cristalinidade em porcentagem;

I_{002} = máxima intensidade do pico de difração que representa a fase amorfa e cristalina na vizinhança de 2θ = 22°;

I_{am} = vale mínimo do pico de difração que representa o material amorfo na região de 2θ = 18°.

2.4.4 Análise Termogravimétrica

As análises por termogravimetria das amostras FN, PA, F1B e F2B e dos compósitos HIPS/FN, HIPS/PA, HIPS/F2B e do HIPS puro foram realizadas em uma termobalança Seiko modelo TGA-50 disponível Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, com uma razão de aquecimento de 10 ºC. min^{-1}, sob fluxo de nitrogênio inerte, numa faixa de temperatura de 30 a 600 ºC.

2.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica consiste em avaliar os grupos funcionais presentes na FN, PA, F1B e F2B do bagaço da laranja pera. Os espectros das fibras previamente secas foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrun 100, disponível no Departamento de

Física da FEG/UNESP, utilizando o método de transmitância sendo medido os valores no intervalo de 600 a 4000 cm^{-1}, com 8 varreduras.

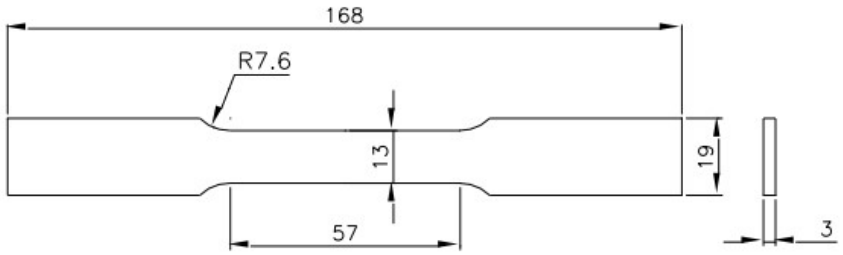
2.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro foram realizadas em um calorímetro Perkin Elmer Model 8000, disponível no DMT/FEG/UNESP sob atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento 10 ºC. min^{-1}, aquecendo-se cerca de 3 mg a cada amostra.

2.4.7 Ensaio de Tração

Os compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e o HIPS puro foram testados em uma máquina universal de ensaios Shimadzu modelo AG-X, com célula de carga de 5 kN, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP, Câmpus de Guaratinguetá. Para cada amostra foram analisados cinco corpos de prova com dimensões concordantes com a norma ASTM D638. O formato e as dimensões dos corpos de prova utilizados estão ilustrados na Figura 12 e as propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade dos compósitos ensaiados foram avaliadas.

Figura 12 - Corpo de prova de tração: Norma ASTM D638, tipo I



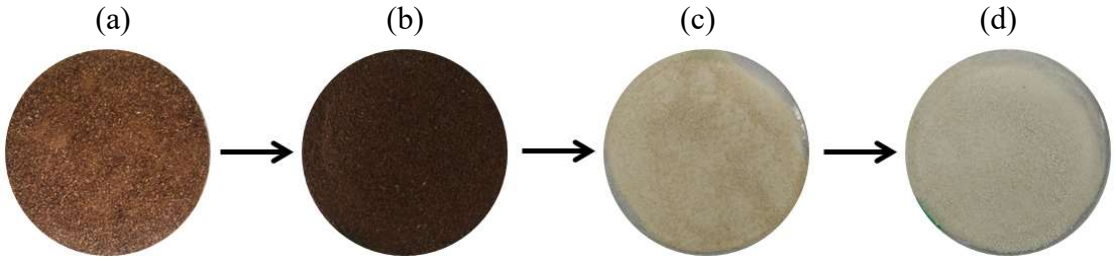
Fonte: Adaptado da norma ASTM D638

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 OBTENÇÃO DA FN, PA, F1B e F2B

A Figura 13 apresenta os aspectos visuais das fibras do bagaço de laranja pera nas condições *in natura* (FN), após a polpação acetosolv (PA) e após cada uma das etapas de branqueamento (F1B e F2B). A partir da análise visual da coloração das fibras foi possível verificar o efeito dos tratamentos químicos na remoção dos constituintes amorfos como a hemicelulose, a lignina, as cinzas e os extrativos.

Figura 13 - Aspecto visual da (a) FN (b) PA (c) F1B (d) F2B



Fonte: Produção do próprio autor

As fibras *in natura* do bagaço de laranja pera apresentam coloração marrom como ilustrado na Figura 13 (a). Na PA (Figura 13 - b) observa-se uma coloração mais escura devido à maior exposição da lignina já que no tratamento químico de acetosolv a lignina encontra-se em solução provocando o escurecimento da fibra. Com a realização dos branqueamentos, nota-se uma mudança de coloração expressiva em relação a PA (Figura 13 - b). A F1B (Figura 13 - c) e F2B (Figura 13 - d) atingem, gradualmente, uma coloração esbranquiçada, aumentando a sua intensidade de alvura conforme os componentes amorfos são removidos. Isso ocorre, pois, os grupos cromóforos, os quais englobam substâncias como, por exemplo, os ácidos hexenurônicos (presentes na hemicelulose), os carboidratos oxidados e lignina residual, são responsáveis pelo escurecimento das fibras, e quando removidos deixam a fibra com uma coloração com maior grau de alvura (BENINI, 2015).

A Figura 14 apresenta o resíduo obtido pela recuperação do ácido acético após a polpação acetosolv.

Figura 14 – Aspecto do resíduo sólido obtido na recuperação do ácido acético



Fonte: Produção do próprio autor

Analisando a Figura 14, percebe-se que o resíduo possui uma cor marrom escuro que se assemelha a coloração observada na PA (Figura 13 b). Isso mostra que esta coloração característica pode estar relacionada com a presença de componentes amorfos como a lignina e a hemicelulose.

A Tabela 3 apresenta a composição química do bagaço de laranja antes e depois dos tratamentos químicos. Observa-se o aumento no teor de celulose e consequentemente a redução nos componentes amorfos conforme foram realizados os tratamentos químicos.

Tabela 3 – Composição química das fibras do bagaço de laranja pera

Amostra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)
FN	22,9±0,5	24,1±0,3	5,1±0,1	41,6±1,5	6,2±0,1
PA	50,7±0,2	13,1±0,4	4,0±0,3	13,3±1,0	5,5±0,2
F1B	74,1±0,8	4,1±0,3	3,2 ±1,2	0	2,5±0,2
F2B	78,1±0,7	1,5±0,3	2,8±1,0	0	2,1±0,2

Fonte: Produção do próprio autor

Observa-se que as fibras *in natura* (FN) apresentaram um teor de celulose de 22,9%, 24,1% de hemicelulose e 5,1% de lignina que pode ser considerado baixo quando comparado aos resultados encontrados para as fibras de abacaxi no trabalho de Banerjee (2019). Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho são concordantes com o trabalho de CYPRIANO; SILVA; TASIC (2018), os quais obtiveram na composição química da laranja (*Citrus sinensis*) 19,73% de celulose, 6,33% de hemicelulose e 4,18% de lignina. Porém, BICU; MUSTATA (2013) realizaram um estudo da composição química com o mesmo tipo de laranja pera e obtiveram

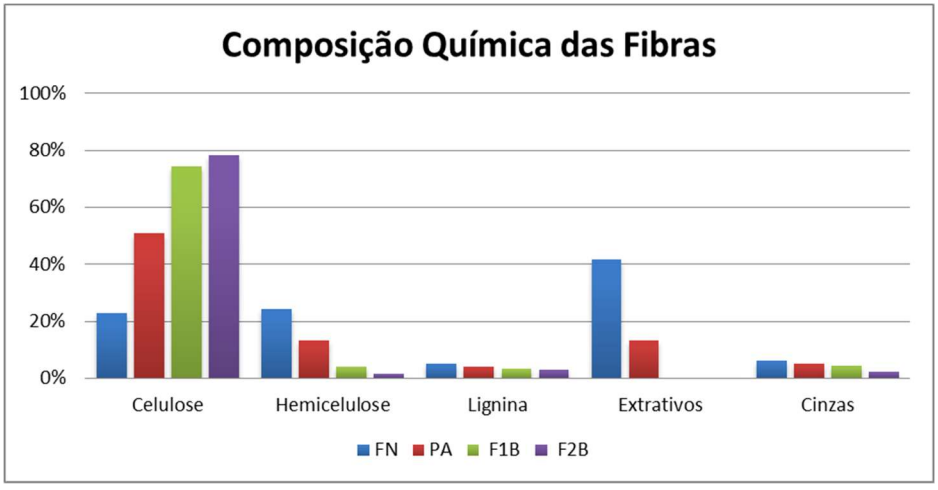
quantidades de 12,9% de celulose, 8,8% de hemicelulose e 1,3% de lignina, valores bem menores que no presente trabalho. Isso ocorre, pois nas condições de plantio é possível que ocorra mudanças em relação ao clima e condições geográficas, além de divergências relacionadas à preparação de amostras para análise da composição química (CHEN et al., 2017).

Após a polpação acetosolv, o percentual de celulose teve aumento considerável em relação à FN e os percentuais de hemicelulose e extrativos tiveram redução de 45% e 68%, respectivamente. Em relação ao teor de lignina, não houve redução significativa entre a FN e PA. O acetosolv foi agressivo na retirada da hemicelulose e extrativos, porém em relação à lignina, o tratamento químico apenas ajudou no rompimento de sua complexa estrutura química, deixando-a em solução, confirmando o aspecto visual da PA observado na Figura 14 (b).

Após as etapas de branqueamento, na F2B, em relação à PA, o teor de celulose aumentou 54%, a hemicelulose sofreu redução de 88% e houve completa remoção dos extrativos presentes na fibra. Nessas condições, após as etapas de branqueamento, a F1B e F2B apresentaram menores quantidades de componentes amorfos e consequentemente de grupos cromóforos os quais são responsáveis pelo escurecimento da fibra, confirmando o aspecto visual observado nas Figuras 13 (c) e (d).

A Figura 15 evidencia melhor o aumento da quantidade de celulose e a diminuição da quantidade dos componentes amorfos na FN, PA, F1B e F2B. Observa-se que a lignina não foi removida totalmente, assim como as cinzas, e que conforme foram realizados os tratamentos químicos a diminuição de seu teor percentual ocorreu de forma gradual.

Figura 15 – Gráfico comparativo apresentando a composição química da FN, PA, F1B e F2B



Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 4 apresenta o rendimento dos tratamentos químicos utilizados. Percebe-se que dentre os tratamentos químicos empregados, a polpação acetosolv é o que apresenta menor

rendimento. Isso ocorre, pois, como observado através da composição química, o acetosolv é um método agressivo que permite a remoção de grande parte da hemicelulose e dos extrativos, deixando a fibra susceptível para os branqueamentos subsequentes. Desta forma, após as etapas de branqueamento, o rendimento na F2B é maior comparado ao rendimento da PA, já que menores quantidades de componentes amorfos são removidas.

Tabela 4 - Rendimento dos tratamentos químicos utilizados

Tratamentos	Rendimento (%)
Polpação Acetosolv (PA)	27,5 ± 1,56
1º Branqueamento (F1B)	39,2 ± 1,93
2 º Branqueamento (F2B)	71,9 ± 3,05

Fonte: Produção do próprio autor

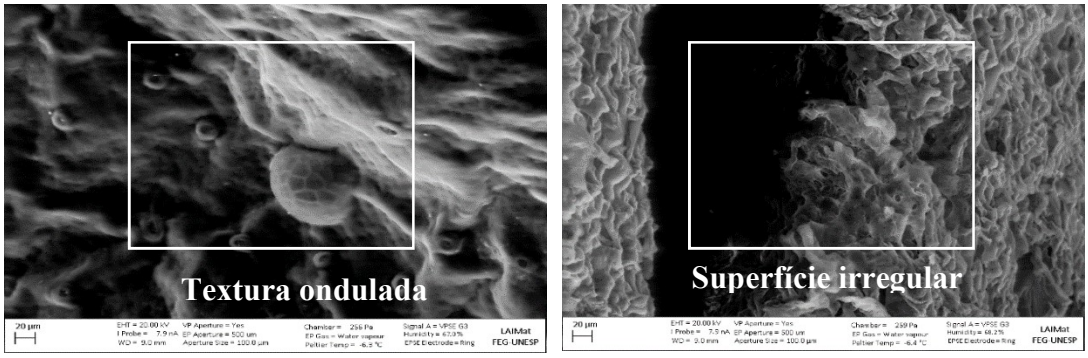
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS PREPARADOS

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da FN, PA, F1B, F2B

A Figura 16 apresenta as micrografias referentes amostras de MEV ambiental da casca e a polpa da laranja pera. Observa-se que a casca apresenta regiões com estruturas heterogêneas e textura ondulada com superfície irregular, características associadas ao caráter amorfo da fibra. Já a polpa apresenta uma superfície irregular disposta de forma aglomerada e sem uniformidade (CYPRIANO; SILVA; TASIS, 2018).

Figura 16 – MEV ambiental da laranja pera: (a) Casca 500x (b) Polpa 500x

(a) (b)

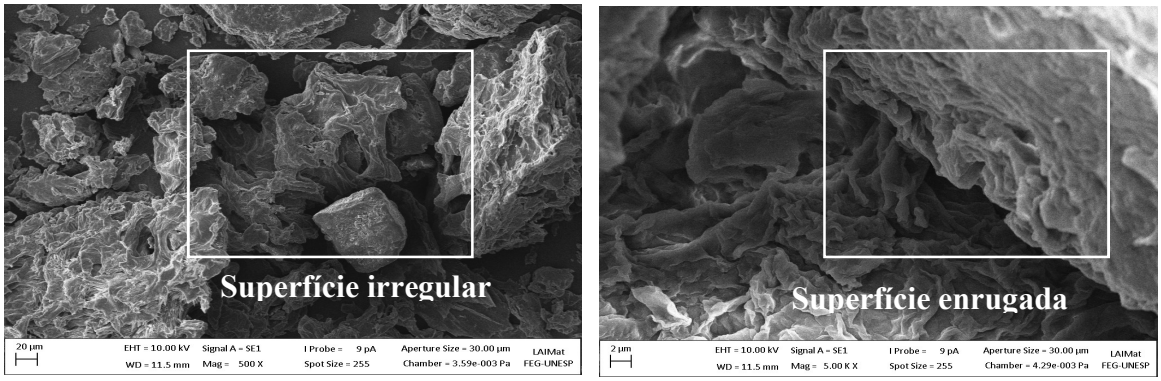


Fonte: Produção do próprio autor

As Figuras 17-20 apresentam as micrografias nas ampliações de 500x e 5000x da FN, PA, F1B e F2B, respectivamente. As análises de MEV foram realizadas com o objetivo de avaliar a morfologia a fim de observar as mudanças nas superfícies das fibras após os tratamentos químicos.

Figura 17 – (a) FN 500X (b) FN 5000X

(a) (b)



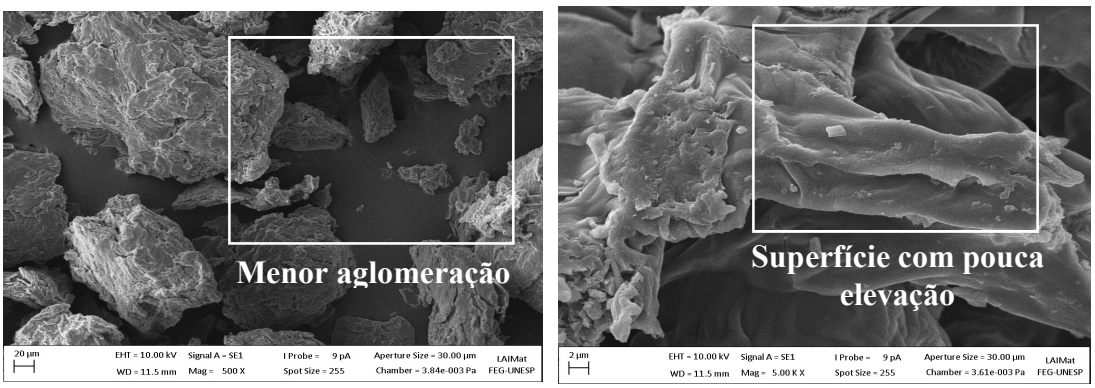
Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 17 apresenta as micrografias referentes a FN e observa-se que, na imagem (a) de menor ampliação (500x), a morfologia da superfície tem um padrão irregular e na ampliação de 5000x na Figura 17 –b fica mais evidente esta irregularidade pela presença de aglomeração e a sobreposição entre as partículas. A morfologia observada para a FN assemelha-se com a micrografia de 500x referente ao MEV ambiental da polpa da laranja, apresentado pela Figura 16 (b). Este é um resultado esperado já que a FN é resultante do bagaço de laranja pera após secagem, trituração e moagem, o que a faz manter suas características superficiais após o processo de preparação das fibras. A presença de aglomeração, sobreposição das partículas e de uma estrutura irregular, desorganizada e heterogênea são características que comprovam a presença de componentes amorfos na fibra como a hemicelulose, lignina, ceras e extrativos evidenciados na composição química. Tais características morfológicas são inerentes em fibras naturais antes de serem tratadas quimicamente como pode ser visto nos trabalhos utilizando o bagaço de laranja pera, as cascas de pistache e o bagaço de cana de açúcar (FIORENTIN et al., 2010; KASIRI, FATHI, 2018; MILÉO, 2015)

Após o tratamento químico de acetosolv, foi observado através da composição química que 45% e 68% de hemicelulose e extrativos, respectivamente, foram extraídos. A remoção desses componentes amorfos influenciou na mudança superficial sofrida pela PA conforme Figura 18. Pode-se observar que as partículas se separaram uma das outras, diminuindo a agregação e a sobreposição, como pode ser visualizado na Figura 18 (a). Na Figura 18 (b), observa-se que a superfície não possui o caráter desorganizado verificado nas micrografias referentes à FN (Figura 17) e que há menos elevações e ondulação na superfície da PA (Figura 18).

Figura 18 – (a) PA 500X (b) PA 5000X

(a) (b)

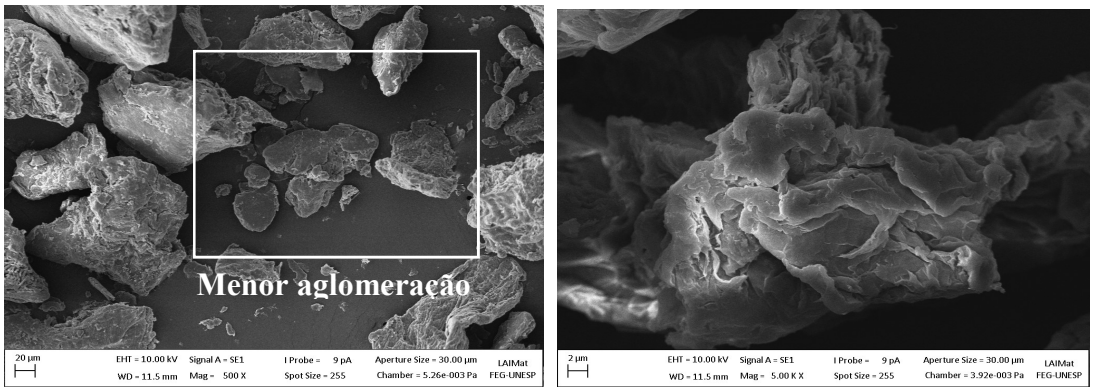


Fonte: Produção do próprio autor

Analisando as fotomicrografias da F1B na Figura 19 (a), percebe-se que após a primeira etapa de branqueamento, as partículas se separaram um pouco mais uma das outras, deixando a superfície mais nivelada entre uma partícula e outra.

Figura 19 – (a) F1B 500X (b) F1B 5000X

(a) (b)

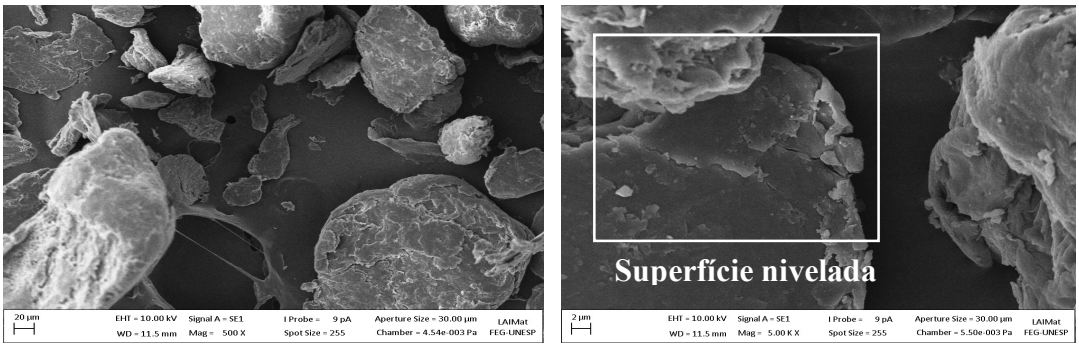


Fonte: Produção do próprio autor

Com o branqueamento subsequente (F2B), observa-se pela Figura 20 (b), uma superfície lisa, ou seja, sem saliências, ondulações e elevações. Isso está relacionado com a retirada de grande parte dos componentes amorfos, os quais atuam como ligante entre as partículas deixando-as mais aglomerada e a superfície mais enrugada. Além disso, após as duas etapas de branqueamento, a celulose fica mais exposta devido à quebra da estrutura lignocelulósica, o que aumenta a sua acessibilidade à área superficial.

Figura 20 – (a) F2B 500X (b) F2B 5000X

(a) (b)

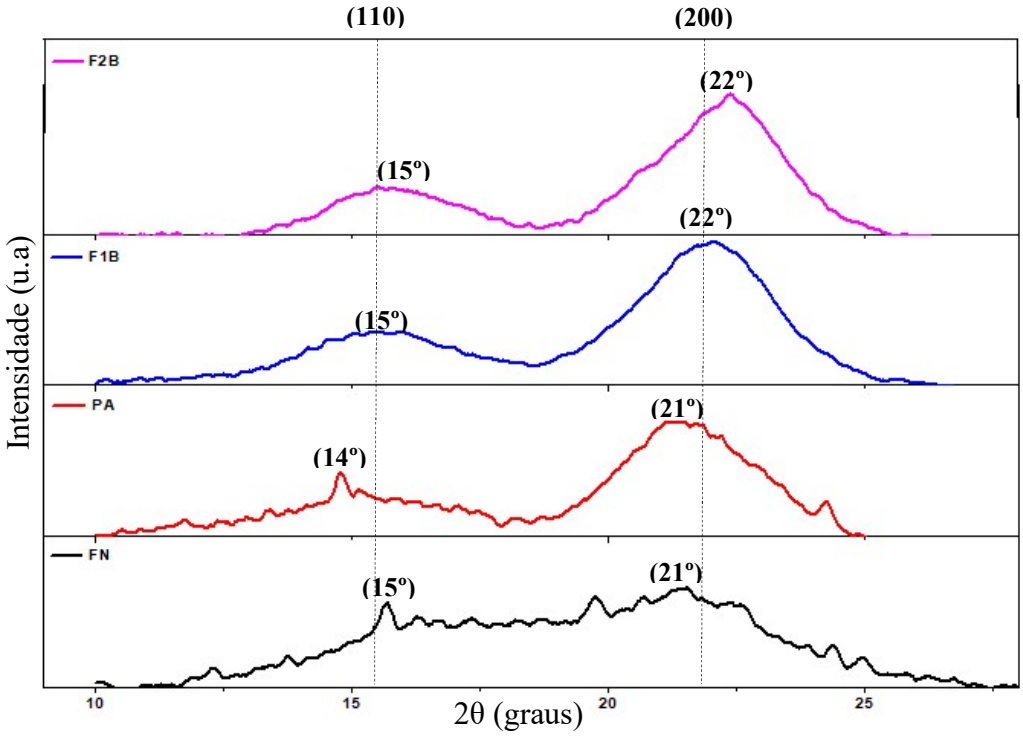


Fonte: Produção do próprio autor

3.2.2 Difração de raios X (DRX) da FN, PA, F1B e F2B

A difração de raios X é um método utilizado para avaliar o grau de cristalinidade dos materiais e a partir desta técnica é possível estimar se os componentes amorfos foram removidos e se a estrutura da celulose foi mantida com a realização dos tratamentos químicos (LU et al., 2013; POLETTO et al., 2012). A partir dos resultados obtidos apresentados pelos difratogramas da Figura 21, observa-se que há dois picos principais em torno de $2\theta = 15^{o}$ e $2\theta = 22^{o}$ e um vale amorfo em $17^{o} \leq 2\theta \geq 19^{o}$. Esses picos são característicos de materiais semicristalinos, como fibras lignocelulósicas, e são referentes aos planos cristalográficos (110) e (200) sendo que os picos mais intensos se referem à celulose tipo I (MAACHE et al., 2017). Eles aparecem devido a formação de ligações de hidrogênio intra e inter moleculares de grupos hidroxilas, podendo originar vários arranjos cristalinos ordenados (CHANDRA, GEORGE, NARAYANANKUTTY, 2016; POLETTO et al., 2012).

Figura 21 – Difratogramas de raios X da FN, PA, F1B e F2B



Fonte: Produção do próprio autor

Analisando os difratogramas da Figura 21, observa-se que ocorre um estreitamento dos picos referentes à F1B e F2B. Isso ocorre, pois a FN e a PA contêm maior quantidade de material amorfo como a lignina, hemicelulose e extrativos, os quais encobrem a celulose deixando os picos sobrepostos (BENINI, 2015). A remoção desses componentes amorfos aumenta o grau de cristalinidade da fibra deixando o pico de difração mais visível, fato observado após os tratamentos F1B e F2B (SOUZA et al., 2013).

Além disso, percebe-se também que as posições dos picos não são constantes. Isso pode ocorrer devido a oscilações no tamanho do cristalito em que diferentes forças compressivas podem atuar no cristal e nas células unitárias (FRENCH et al., 2013). Entretanto, após os tratamentos químicos de acetosolv e etapas de branqueamentos, os picos são referentes aos mesmos planos cristalográficos, o que confirma que a estrutura da celulose tipo I não foi alterada. Com a realização desses tratamentos químicos, a celulose ficou mais exposta, tornando os picos cristalográficos menos sobrepostos.

Segundo Hernández- Hernández (2016), a cristalinidade de uma fibra não pode ser estimada de forma exata, já que nem todas as porções cristalinas são cristais perfeitos e nem toda porção não cristalina é totalmente desordenada, dessa forma é possível estimar apenas o grau de cristalinidade da celulose, o qual é um dos parâmetros mais importantes da estrutura cristalina e pode ser calculado através do método empírico desenvolvido por Segal et al., 1959. Os valores do índice de cristalinidade (IC) foram calculados e são mostrados pela Tabela 5.

Tabela 5 - Índice de cristalinidade das fibras do bagaço de laranja em diferentes tratamentos químicos.

Amostras	IC (%)
FN	16,4
PA	32,9
F1B	63,3
F2B	67,5

Fonte: Produção do próprio autor

Observa-se pela Tabela 5 que na sequência em que ocorrem os tratamentos químicos para a obtenção da PA e da F1B, comparando com os valores obtidos para a FN, houve um aumento nos valores de IC das fibras indicando que essa sequência foi efetiva na remoção de frações amorfas em cada estágio de tratamento (SOUZA et al., 2013). Esse aumento é importante, pois materiais apresentando maiores índices de cristalinidade atuam como ótimo reforço de compósitos poliméricos, apresentando comportamento mecânico mais resistente. Após o F2B

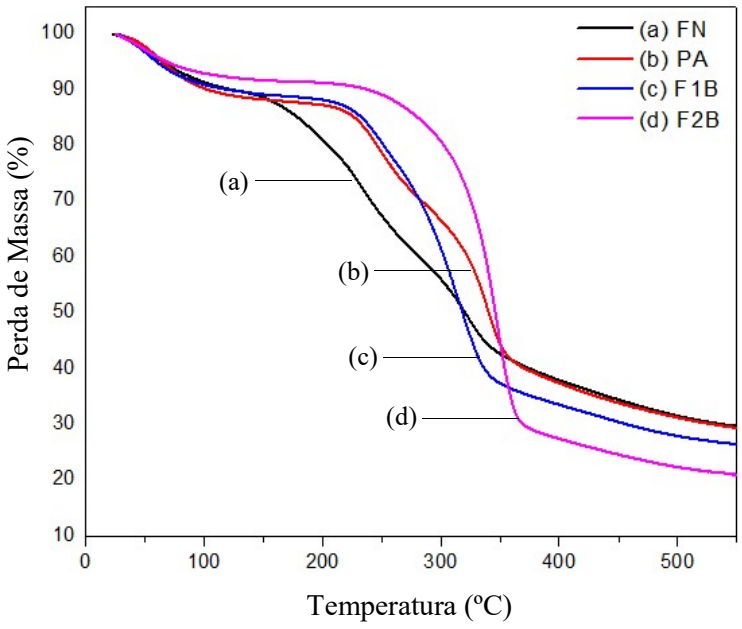
percebe-se que houve um aumento do IC em relação a F1B. As fibras após as etapas de branqueamento apresentam menor quantidade de componentes amorfos, logo há um valor maior do índice de cristalinidade pela maior exposição da celulose.

A cristalinidade obtida pela F2B foi de 67%, superior à das fibras da casca de arroz branqueadas (56,5%) (JOHAR et al., 2012). No entanto, Bennar (1992), ao trabalhar inicialmente com a polpação acetosolv em bagaço de cana de açúcar moído e madeira moída obteve como índices de cristalinidade das polpas: 70% e 68%, valores próximos encontrados nesse trabalho.

3.2.3 Termogravimetria (TGA) da FN, PA, F1B, F2B

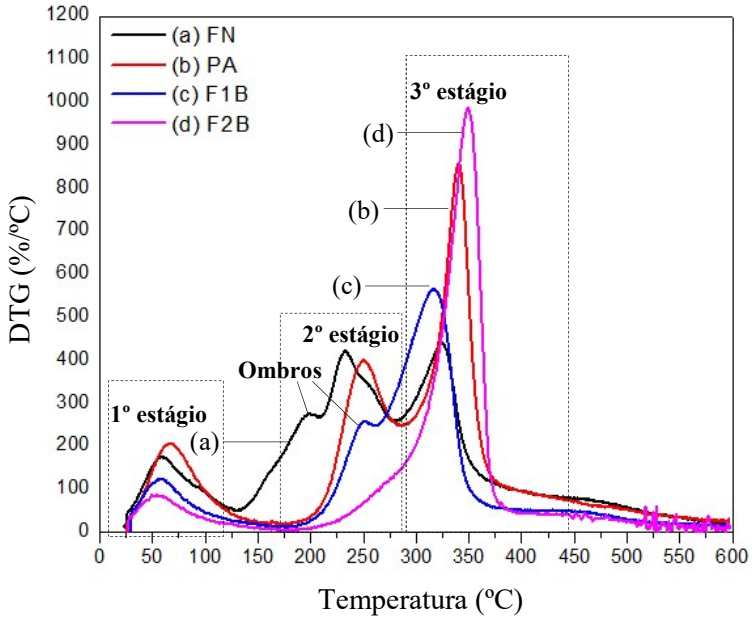
A Figura 22 apresenta as curvas TGA do bagaço de laranja pera *in natura* e tratadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica mostrando o efeito dos tratamentos químicos utilizados. Os dados de perda de massa e as temperaturas de degradação estão apresentados pela Tabela 6. Através da curva DTG (Figura 23) é possível observar que a FN e a PA apresentam três estágios de perda de massa, enquanto a F1B e a F2B apresentam apenas dois estágios de perda de massa.

Figura 22 – Curvas TGA das FN, PA, F1B e F2B



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 23 – Curvas DTG das FN, PA, F1B e F2B



Fonte: Produção do próprio autor

Na FN, o primeiro estágio de perda de massa ocorre no intervalo de temperatura entre 26 e 130 ºC e é atribuído à perda de água residual e a de elementos de baixa massa molar presentes na fibra. Tais resultados são concordantes aos encontrados por (SANTOS; MORAIS, 2015) que também utilizaram a casca da laranja (Citrus sinensis) como alvo de estudo e encontraram perda de massa de aproximadamente 10% até 170 ºC, sendo associada à evaporação da água. O segundo estágio de degradação pode estar associado à decomposição da hemicelulose, a qual ocorre no intervalo entre 130 e 280 ºC, tendo como temperatura máxima de decomposição 230 ºC. Nas curvas DTG da FN, observa-se do lado esquerdo do pico principal no segundo estágio um pequeno ombro que está associado à decomposição inicial da hemicelulose, lignina e componentes não celulósicos (KASIRI E FATHI, 2018). O terceiro estágio de perda de massa ocorre no intervalo entre 280-365 ºC e refere-se, principalmente, à perda de massa da celulose por meio de reações de despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas (MOTAUNG, ANANDJIWALA, 2015).

Na PA, o primeiro estágio de perda de massa, assim como na FN, está relacionado à perda de água presente na fibra e ocorre com pico máximo de 65 ºC com perda de massa de 11%. O segundo estágio de degradação refere-se, majoritariamente, a hemicelulose presente na fibra e ocorre no intervalo entre 160-290 ºC com pico máximo de 250 ºC. Observa-se que após a PA houve o desaparecimento do ombro observado nas curvas da FN. Isso ocorre, pois, o tratamento químico de acetosolv retira grandes quantidades de hemicelulose, diminuindo a influência deste

componente amorfo no comportamento térmico da fibra. Este fato pode ser confirmado através da composição química, a qual mostra redução de 45% de hemicelulose após a PA. O terceiro estágio pode estar associado com a degradação de celulose e ocorre no intervalo entre 290-405 ºC com perda de massa de 32%.

Como dito anteriormente, as F1B e F2B possuem apenas dois estágios de degradação. O primeiro estágio de perda de massa, assim como nas FN e PA, está relacionado à perda de água presente nas fibras e ocorre com pico máximo de 60 ºC na F1B e 55 ºC na F2B. O segundo estágio de perda de massa referente à presença de hemicelulose na fibra, encontrado na FN e PA, desapareceu na F1B e F2B. Isso ocorre, pois, segundo dados da composição química realizada, as reações de branqueamento removeram totalmente a quantidade de extrativos e 68% da hemicelulose em relação a PA, fazendo com que a quantidade residual de hemicelulose, lignina e cinzas não exercessem influência relevante no comportamento térmico da F1B e F2B.

O terceiro estágio de perda de massa na F1B e F2B refere-se, principalmente, à degradação de celulose e ocorre com pico máximo de 315 e 350 ºC, respectivamente. Nas curvas DTG da F1B é possível notar um ombro ao lado do pico principal no terceiro estágio, o qual pode estar relacionado com a decomposição inicial da celulose devido a sua maior exposição com a retirada dos componentes amorfos. De acordo com a composição química, ainda existem quantidades de hemicelulose na F1B e F2B, porém a porcentagem em massa desses componentes é de 4,1 e 1,5%, respectivamente, e por serem baixas não influenciam nas curvas de TGA.

A lignina, na FN, PA, F1B e F2B, sofre degradação a partir da Ti de cada tipo de amostra até 600 ºC. Isso ocorre devido a sua estrutura e composição química complexa, fortemente reticulada, estável termicamente e com grande peso molecular. Assim, sua degradação torna-se mais difícil de identificar comparado a outros componentes como a hemicelulose e a celulose (DOMÍNGUEZ et al., 2018).

Analisando os dados apresentados na Tabela 6, observa-se que a perda de massa no terceiro estágio sofreu aumento de aproximadamente duas vezes, passando de 33% na FN para 66% na F2B devido à remoção dos componentes amorfos que permite maior exposição da celulose. Além disso, após os tratamentos de branqueamento a estabilidade térmica dos materiais aumentou já que a Ti passou de 130 ºC para 160 ºC na F1B e F2B. Isso mostra que a remoção dos componentes amorfos, os quais se degradam em menores temperaturas, deixam a celulose mais exposta e esta por ser cristalina necessita de maior energia em forma de calor para desfazer suas ligações químicas.

Tabela 6 - Perdas de massa e temperaturas de degradação para a FN, PA, F1B e F2B

Fibras	Estágios de Degradação	Intervalo (ºC)	T_{pico} (ºC)	T_i (ºC)	Perda de Massa (%)	Resíduos a 600ºC (%)
FN	1º	26-140	59	140	10	28
	2º	140-280	230		17	
	3º	280-365	325		33	
PA	1º	26-170	65	170	11	30
	2º	170-290	250		19	
	3º	290-402	340		32	
F1B	1º	25-200	60	200	14	25
	3º	200-380	315		40	
F2B	1º	28-255	55	255	9	20
	3º	255-410	350		62	

Fonte: Produção do próprio autor

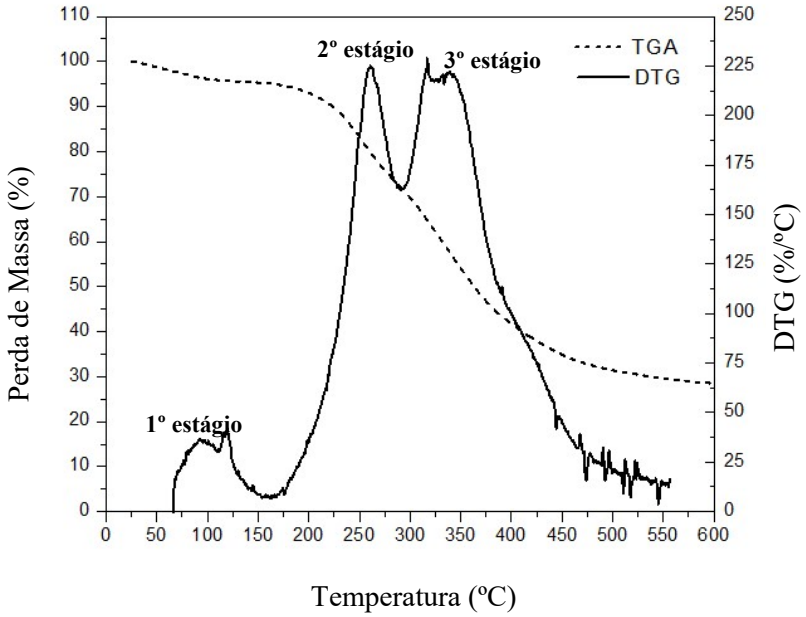
Em relação quantidade de resíduos a 600 ºC observa-se que conforme foram realizados os tratamentos químicos houve redução de 70% na quantidade de resíduos quando comparadas a FN com a F2B, mostrando que com a realização dos tratamentos químicos, menores quantidades de material inorgânico, como as cinzas, estavam presentes nas fibras. Tal comportamento condiz com os dados encontrados pela composição química, a qual mostrou redução de 66% na quantidade de cinzas entre a FN e F2B. Além disso, a quantidade de resíduos obtida pela FN neste trabalho aproxima-se do valor obtido por MARTINI (2009) que encontrou 26,05% de resíduos de bagaço de laranja pera *in natura* (Citrus sinensis) após análise térmica.

A Figura 24 apresenta as curvas TGA e DTG do resíduo obtido pela recuperação do ácido acético após a polpação acetosolv, com o objetivo de analisar o comportamento térmico deste componente lignocelulósico e compará-lo com as características térmicas da FN, PA, F1B e F2B.

Observando a curva DTG na Figura 24 nota-se que o resíduo possui três estágios de perda de massa. O primeiro estágio de perda de massa ocorre em um intervalo entre 60-130 ºC e corresponde a perda de umidade e de componentes voláteis, assim como na FN, PA, F1B e F2B. O segundo estágio de perda de massa ocorre em uma temperatura máxima de 250 ºC e corresponde a degradação de hemicelulose e polissacarídeos presentes na lignina. Tais resultados foram concordantes com os obtidos por (AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018), que encontraram no segundo estágio de degradação uma temperatura de pico de 255 ºC,

evidenciando a presença de resíduos de hemicelulose na amostra. Já o terceiro estágio de perda de massa refere-se, principalmente, à degradação de componentes estruturais da lignina como compostos aromáticos, carbonilas e alquilas que obteve a maior perda de massa (38%) no intervalo entre 286-450 ºC. A lignina é um polímero heterogêneo com uma estrutura muito complexa devido a sua rede tridimensional com alto grau de ramificação, fazendo com que sua degradação necessite de uma grande faixa de temperatura (DOMÍNGUEZ et al., 2018).

Figura 24 - TGA do resíduo obtido pela recuperação do ácido acético



Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 7 mostra os resultados da curva TGA para o resíduo obtido. Observa-se que a hemicelulose e a lignina presentes no material começam a sofrer degradação a partir de 160 ºC, temperatura bem próxima às Ti encontradas para a FN e PA na Tabela 9. Isso comprova que os picos observados na Figura 24 se referem realmente à presença de hemicelulose e lignina proveniente do bagaço de laranja pera no resíduo extraído na recuperação do ácido acético.

Tabela 7 - Perdas de massa e temperaturas de degradação para o resíduo obtido

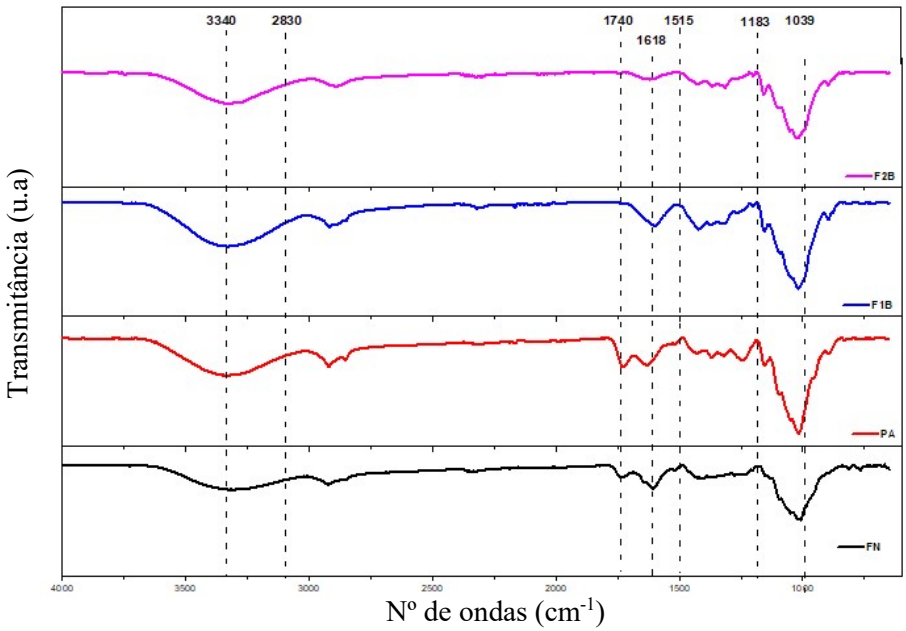
Amostra	Estágios de Degradação	ΔT (ºC)	T_{pico} (ºC)	Ti (ºC)	Perda de Massa (%)	Resíduos a 600 ºC (%)
Resíduo Sólido	1º	28 - 160	85	160	4	28
	2º	160 - 286	250		23	
	3º	286 - 450	320		38	

Fonte: Produção do próprio autor

3.2.4 Espectroscopia Eletrônica de Varredura com Transformada de Fourier (FTIR) das fibras FN, PA, F1B e F2B

A Figura 25 apresenta os espectros do FTIR para a FN, PA, F1B e F2B possibilitando observar os efeitos dos tratamentos químicos nos grupos funcionais presentes nas superfícies das fibras a partir do desaparecimento ou do aparecimento dos picos relacionando-os aos grupos funcionais característicos.

Figura 25 - FTIR da FN, PA, F1B e F2B



Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 8 apresenta o número de ondas de acordo com as vibrações e seus respectivos comprimentos de ondas. Essas bandas podem ser identificadas nos espectros das fibras.

Tabela 8 - Principais comprimentos de onda e suas respectivas vibrações para as fibras do bagaço de laranja pera

Comprimento de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda do bagaço da laranja (cm^{-1})	Tipo de Vibração	Referência
3600-3200	3340	Estiramento de grupos funcionais da celulose O-H e C-H	(KASIRI; FATHI, 2018; BHATTACHARJEE,BISWAS, 2019)
2900-2800	2830	Alongamento da ligação alifática C-H	(KASIRI; FATHI, 2018; SANTOS; MORAIS, 2015
1730–1740	1740	Estiramento da ligação C-O	(KASIRI; FATHI, 2018; PIOVEZAN OTTO, 2017; SAFARI; VARAMINIAN, 2018)
1638	1618	Flexão de O-H de água absorvida	(KASIRI; FATHI, 2018; BHATTACHARJEE;BISWAS, 2019;)
1542–1382	1515	Ligações C-C	(REDDY et al., 2017)
1236	1183	Cadeias alifáticas e grupos metoxi	(TOVAR et al., 2019)
1095	1039	Associados ao alongamento de ácidos carboxílicos e fenóis	(WANG et al., 2018)

Fonte: Produção do próprio autor

No espectro obtido por FTIR representado na Figura 25 observa-se a larga e a extensa absorção da banda em torno de 3340 cm^{-1} a qual está presente em todas as amostras (FN, PA, F1B e F2B) e que corresponde ao estiramento de grupos O-H e C-H devido às interações inter e intra moleculares encontradas na celulose e na água adsorvida (KASIRI; FATHI, 2018; BHATTACHARJEE; BISWAS, 2019). Os picos a 2830 e 1618 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento da ligação alifática C-H e as vibrações de flexão de O-H de água absorvida (KASIRI; FATHI, 2018; ACHARJEE; BISWAS, 2019).

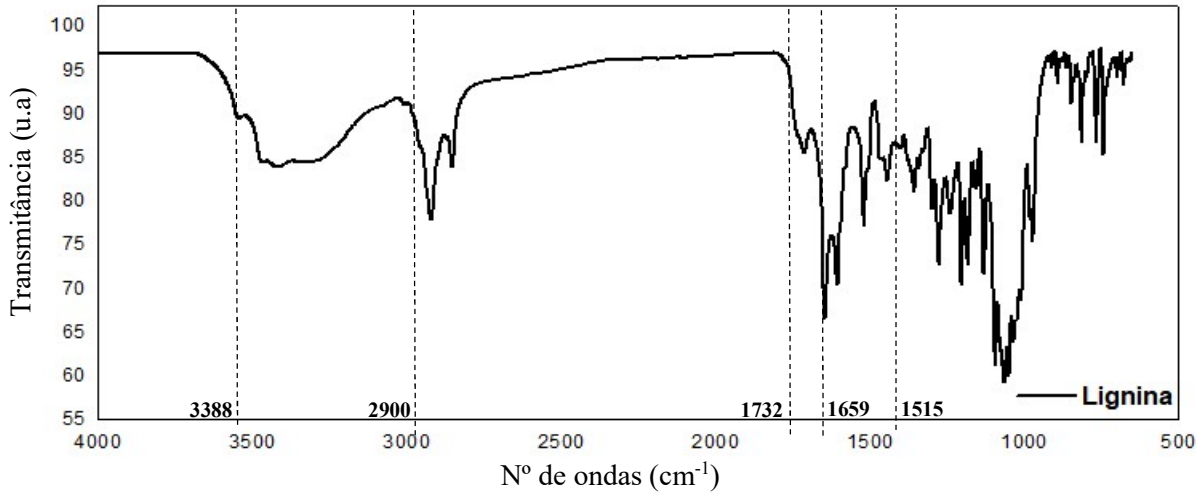
O colapso que a estrutura lignocelulósica sofreu devido aos tratamentos químicos causou a degradação da hemicelulose e da lignina da fibra. Isso pode ser confirmado pelo desaparecimento dos picos 1740 e 1515 cm^{-1} após o primeiro branqueamento, os quais são

atribuídos, respectivamente, ao estiramento da ligação C-O nos grupos C=O, éster e acetilo presente na hemicelulose e às ligações C-C em anéis aromáticos na lignina (KASIRI; FATHI, 2018; PIOVEZAN OTTO et al., 2017; SAFARI; VARAMINIAN, 2018). Embora os picos tenham desaparecido, este fato não significa que houve remoção total das quantidades dos componentes amorfos presentes na fibra.

Conforme a composição química apresentada pela Tabela 3, na F2B ainda restou 1,5% e 2,8% de hemicelulose e lignina, respectivamente e por essas quantidades serem baixas, não influenciaram nas vibrações localizadas nos comprimentos de onda de 1740 e 1515 cm^{-1}. Os picos a 1185 e 1039 cm^{1} presentes no espectro foram observados em todas as amostras e estão associados, respectivamente, a cadeias alifáticas ($–CH_2$ e $–CH_3$) e grupos metoxi ($–OCH_3$) presentes em materiais lignocelulósicos e aos alongamentos da ligação de ácidos carboxílicos e a fenóis presentes na celulose (TOVAR et al., 2019; KASIRI; FATHI, 2018).

A Figura 26 apresenta os espectros do FTIR do resíduo obtido pela recuperação do ácido acético após a polpação acetosolv, com o objetivo de analisar os tipos de vibrações encontrados e seus respectivos comprimentos de ondas e compará-los com o espectro do FTIR obtido na FN, PA, F1B e F2B. A Tabela 9 apresenta o número de ondas de acordo com as vibrações e seus respectivos comprimentos de ondas. Estas bandas podem ser identificadas nos espectros das fibras.

Figura 26 - FTIR do resíduo obtido pela recuperação do ácido acético



Fonte: Produção do próprio autor

O espectro obtido por FTIR apresentado pela Figura 26 apresenta uma variedade de picos em diferentes comprimentos de onda. Observa-se uma banda larga a um pico de 3388 cm^{-1}, o qual está atribuído aos grupos hidroxilas em estruturas fenólicas e alifáticas da lignina

(PINHEIRO et al., 2017). A banda localizada a 2900 cm^{-1} está associada ao alongamento cromático simétrico e assimétrico dos grupos metilo e metileno (DOMÍNGUEZ et al., 2018). A banda localizada em 1659 cm^{-1} possui um pico bem intenso e está relacionado ao modo de flexão da água absorvida e a grupos de carboxilato (AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018).

A banda localizada em 1712 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C-O associado à presença de hemicelulose nas cadeias de lignina, componente que também teve sua presença observada através do TGA da lignina. Assim como na FN e na PA, observou-se no espectro a banda em 1515 cm^{-1}, a qual se refere a vibrações de anéis aromáticos dos grupos de fenilpropano presente na lignina (AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018). Pode-se dizer que o resíduo recuperado possui quantidade de material referente à lignina e à hemicelulose, fato observado através da coincidência dos picos do espectro da FN e PA e confirmado pelo TGA do resíduo extraído, o qual apresentou estágios de perda de massa referentes à degradação da hemicelulose e da lignina.

Tabela 9 - Principais comprimentos de onda e suas respectivas vibrações para a lignina extraída do bagaço de laranja pera

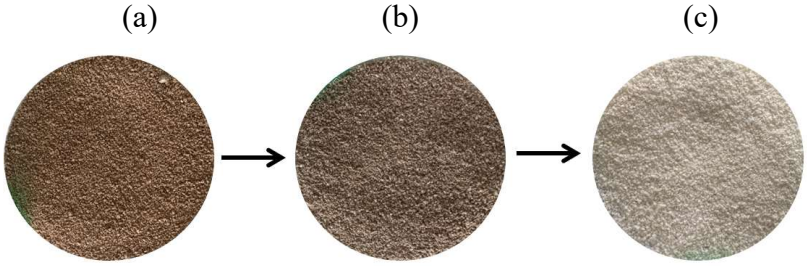
Comprimento de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda do bagaço da laranja (cm^{-1})	Tipo de Vibração	Referência
3400-3100	3388	Grupo hidróxilo em estruturas fenólicas e alifáticas	(AHUJA; KAUSHIK, SINGH, 2018; PINHEIRO et al., 2017)
2919	2900	Grupos metilo e metileno	(DOMÍNGUEZ et al., 2018)
1730-1740	1732	Estiramento de ligação C-O	(PIOVEZAN OTTO, 2017)
1652	1659	Estiramento de grupos carboxilato	(AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018)
1592-1510	1515	Anéis aromáticos	(AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018; DOMÍNGUEZ et al., 2018)

Fonte: Produção do próprio autor

3.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS

A Figura 27 apresenta os aspectos visuais dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS. Pode-se perceber que após a granulação do compósito, formou-se uma mistura homogênea, em que a fibra ficou dispersa na matriz polimérica fundida. Em relação à coloração das misturas de fibra/polímero, elas se mantem nas mesmas condições que as encontradas para as fibras do bagaço de laranja pera: conforme são feitos os tratamentos químicos, a mistura torna-se mais esbranquiçada devido à remoção dos grupos cromóforos presentes nos componentes amorfos (BENINI, 2015).

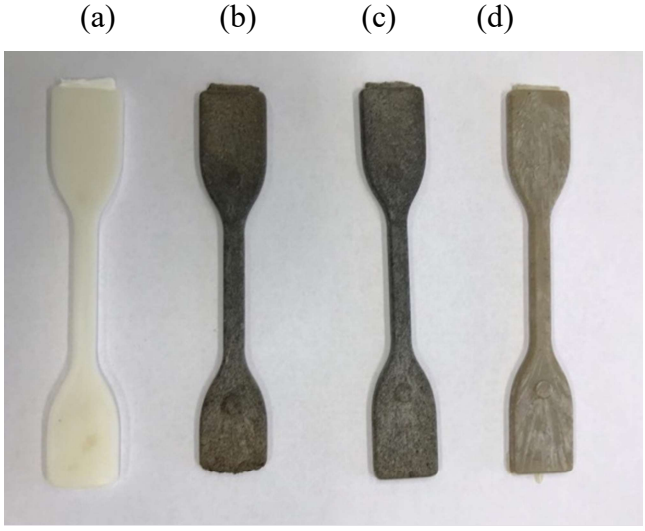
Figura 27 – Aspecto visual dos compósitos (a) FN/HIPS (b) PA/HIPS (c) F2B/HIPS



Fonte: Produção do próprio autor

O compósito depois de misturado e granulado foi injetado na forma de corpos de prova para os ensaios de tração, como demonstrado pela Figura 28.

Figura 28 – Corpos de prova dos materiais preparados: (a) HIPS puro (b) FN/HIPS (c) PA/HIPS (d) F2B/HIPS



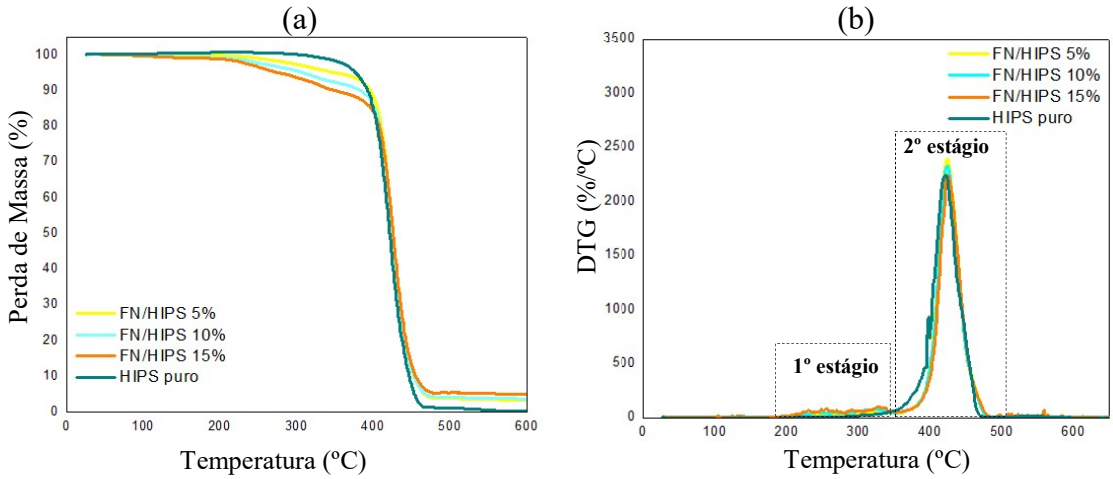
Fonte: Produção do próprio autor

Os corpos de prova foram obtidos de forma homogênea, sem defeitos visuais e com boa distribuição fibra/matriz, o que os tornaram aptos para a realização do ensaio de tração. Em relação à coloração das amostras, a FN/HIPS obteve coloração próxima à fibra *in natura* (marrom escuro), a PA/HIPS obteve coloração mais escura, tendendo para o cinza claro e a F2B/HIPS obteve coloração próxima ao marrom claro, comportamento contrário ao observado na coloração das fibras branqueadas do bagaço de laranja pera.

3.3.1 TGA dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro

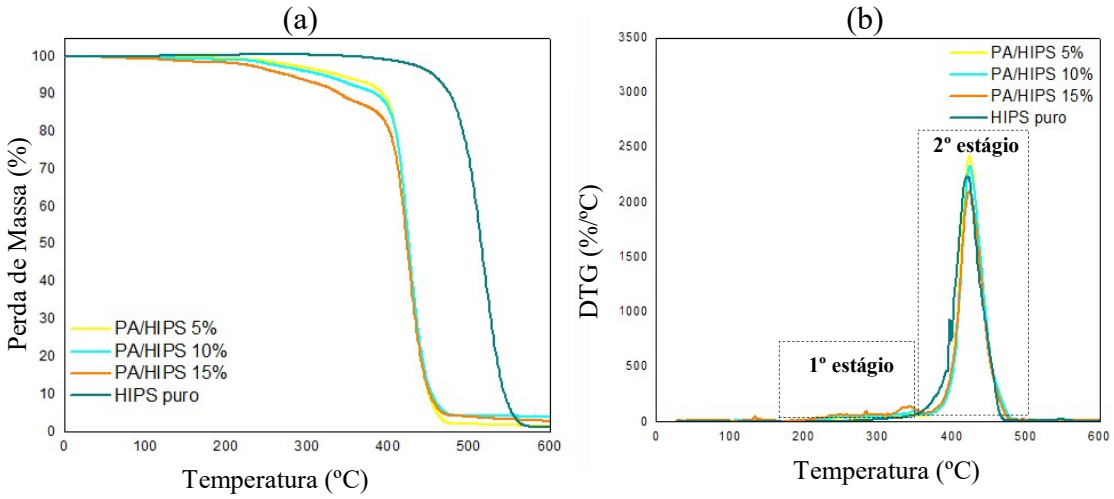
As Figuras 29 a 31 mostram as curvas TGA/DTG para a FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS em diferentes proporções de fibra/matriz. Através da análise termogravimétrica foi possível obter as temperaturas de degradação dos materiais e analisar a influência dos tratamentos químicos utilizados nas propriedades térmicas dos compósitos. A Tabela 10 apresenta os dados referentes à perda de massa e as temperaturas de degradação dos materiais produzidos.

Figura 29 – Curvas (a) TGA (b) DTG das FN/HIPS 5%, FN/HIPS 10%, FN/HIPS 15% e HIPS puro



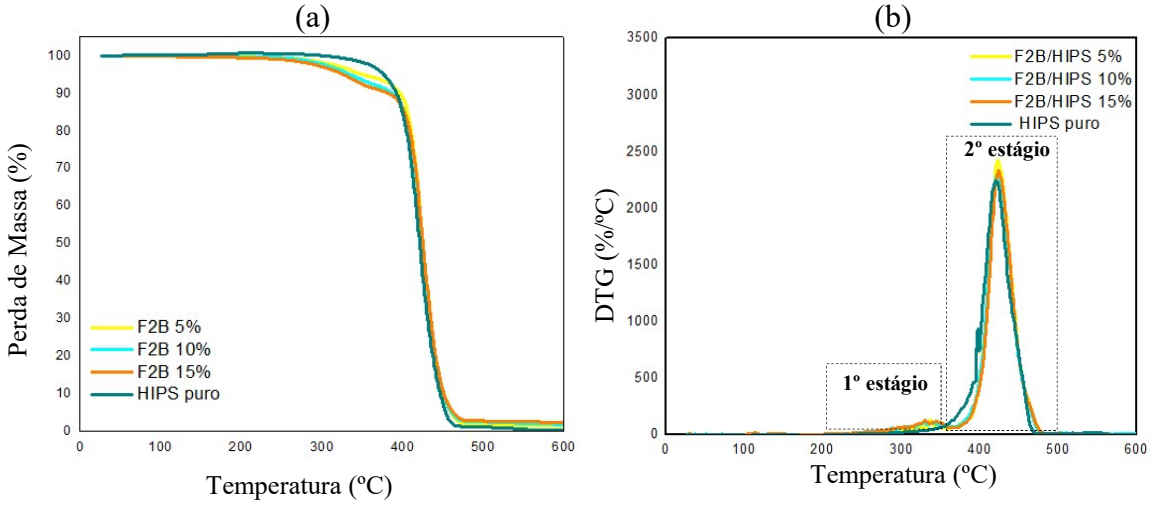
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 30 – Curvas (a) TGA (b) DTG das PA/HIPS 5%, PA/HIPS 10%, PA/HIPS 15% e HIPS puro



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 31 – Curvas (a) TGA (b) DTG das F2B/HIPS 5%, F2B/HIPS 10%, F2B/HIPS 15% e HIPS puro



Fonte: Produção do próprio autor

Com a análise da curva TGA dos compósitos observou-se que o HIPS puro é termicamente estável no intervalo entre 50-380 ºC. A partir desta temperatura, iniciou-se o processo de decomposição térmica do HIPS o qual ocorreu em apenas um estágio de degradação com pico em 425 ºC, como pode ser visto nas curvas DTG dos compósitos.

Com a adição da FN, PA e F2B, observaram-se uma diminuição da estabilidade térmica do polímero e o processo de degradação dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS ocorreu em dois estágios de perda de massa.

Para a FN/HIPS com 5, 10 e 15% de fibra/matriz, o primeiro estágio de perda de massa ocorreu aproximadamente entre 140-360 ºC e está associado à decomposição dos componentes presentes na FN como a celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos. O segundo estágio ocorreu, para todas as proporções, no intervalo entre 350-500 ºC e refere-se à decomposição do HIPS. Nesse estágio, para a FN/HIPS com 5, 10 e 15% de fibra/matriz, obteve-se perda de massa de 92, 89 e 83%, respectivamente.

Para a PA/HIPS, o primeiro estágio de perda de massa refere-se à decomposição dos componentes presentes na PA como a celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos e ocorreu no intervalo entre 105-365 ºC na PA/HIPS 5 e 10% e com pico máximo de 345 ºC na PA/HIPS 15%. O segundo estágio, assim como na FN/HIPS, está associado à decomposição do polímero HIPS no intervalo entre 370-520 ºC na PA/HIPS 15%.

Pode-se perceber que na F2B/HIPS 5, 10 e 15% de fibra/matriz, o primeiro estágio de perda de massa, referente à decomposição dos constituintes da F2B como a celulose, hemicelulose, lignina e cinzas, apresenta maior temperatura Ti (200 ºC) comparado a PA/HIPS e FN/HIPS nas mesmas proporções. Isso ocorre, pois, após os tratamentos de branqueamento, os componentes amorfos foram retirados deixando a celulose mais exposta, o que aumenta a estabilidade térmica do compósito. Assim como foi visto no estudo do comportamento térmico da F2B, quando a celulose tem maior exposição na fibra, ela necessita de maior energia em forma de calor para desfazer suas ligações químicas, precisando de uma temperatura maior para degradá-la. Em relação ao segundo estágio da F2B/HIPS, este ocorre no intervalo entre, aproximadamente, 370-520 ºC e refere-se à decomposição do polímero HIPS.

Tabela 10 - Perdas de massa e temperaturas de degradação para o HIPS puro e para FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS em diferentes proporções.

Biocompósito	Estágio de Degradação	ΔT (ºC)	T_{pico} (ºC)	Ti (ºC)	Perda de Massa (%)	Resíduos a 600ºC (%)
HIPS puro	1º	380-480	420	380	99	2
FN 5%	1º	140-360	325		8	4
	2º	360-470	420	140	86	
FN 10%	1º	150-375	325		7	4
	2º	375-470	425	135	8	
FN 15%	1º	160-390	330		15	5
	2º	390-470	425	140	80	
PA 5%	1º	150-385	340		9	1
	2º	385-475	430	150	90	
PA 10%	1º	145-390	345		11	4
	2º	390-475	425	145	84	
PA 15%	1º	150-395	345		17	3
	2º	395-470	420	150	80	
F2B 5%	1º	200-390	350		8	2
	2º	390-470	425	250	90	
F2B 10%	1º	200-395	330		10	1
	2º	395-470	420	250	87	
F2B 15%	1º	200-390	330		11	3
	2º	390-475	425	250	86	

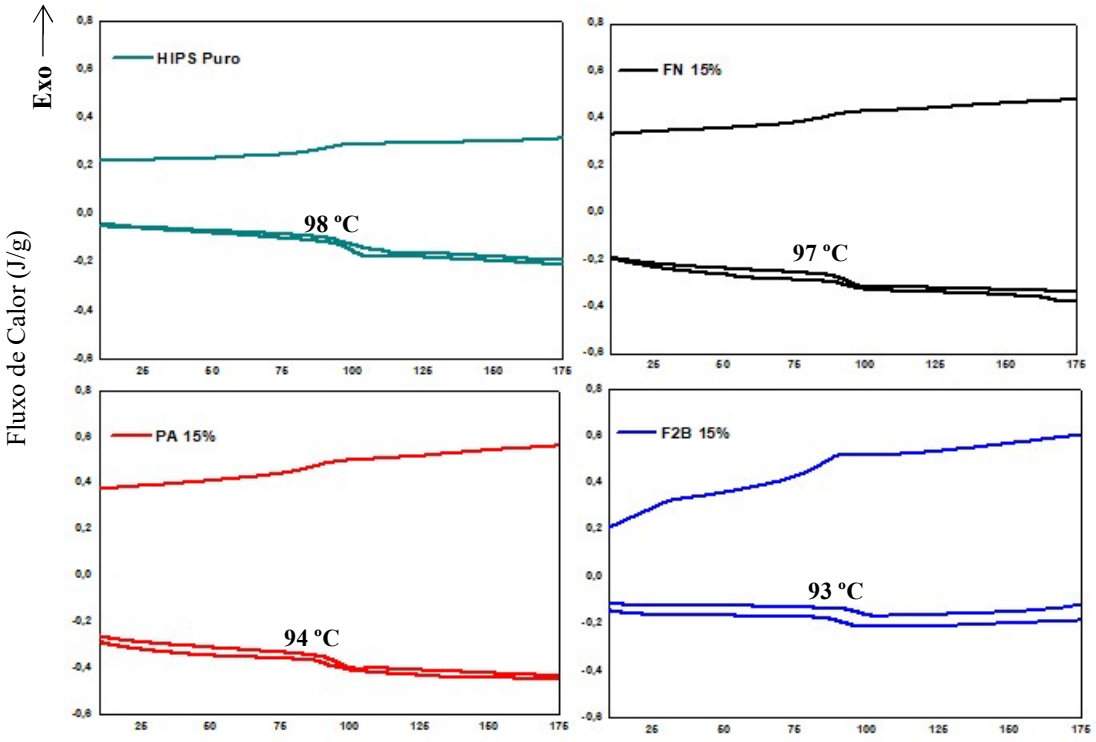
Fonte: Produção do próprio autor

Pode-se observar pela Tabela 10 que a adição das fibras *in natura* e tratadas a partir do bagaço de laranja pera (PA, F1B e F2B) diminuíram consideravelmente a estabilidade térmica dos compósitos em relação ao HIPS puro. Além disso, observa-se que entre os compósitos preparados o F2B/HIPS foi o que apresentou Ti mais próxima do HIPS puro, tendo maior estabilidade térmica em relação à FN/HIPS e PA/HIPS devido maior exposição da celulose e menor percentual de componentes amorfos presentes no material.

3.3.2 DSC dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro

A Figura 32 apresenta as curvas DSC do aquecimento/resfriamento da FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro na proporção 15% de fibra/matriz. A análise tem como objetivo identificar mudanças de fase através do monitoramento do fluxo de calor e de temperatura.

Figura 32 - DSC das FN/HIPS 15%, PA/HIPS 15% e F2B/HIPS 15% e HIPS puro



Fonte: Produção do próprio autor

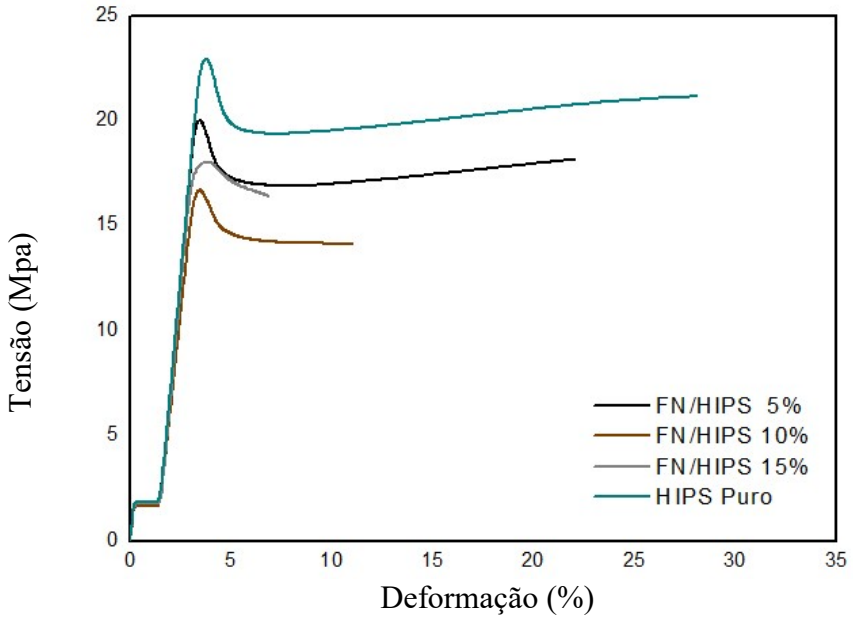
Através da Figura 32 podem-se perceber transições de segunda ordem caracterizadas pela variação de capacidade calorífica apresentada pelo deslocamento da linha base em formato de S. Esses deslocamentos referem-se à temperatura de transição vítrea (Tg), a qual costuma aparecer habitualmente em materiais amorfos e semicristalinos (AKCELRUD, 2007). Pode-se perceber que conforme são realizados os tratamentos químicos, a temperatura de transição vítrea diminuiu. Isso ocorre, pois abaixo da Tg o material encontra-se em um estado desordenado rígido, não apresentando energia suficiente para permitir mobilidade da cadeia. Quando são feitos os tratamentos químicos, grandes quantidades de componentes amorfos são removidas, fazendo com que a fibra alcance um estado de maior ordenação e consequentemente atinge energia interna suficiente para adquirir mobilidade. Assim, quanto mais cristalino for o

material, menor será a representatividade da Tg. Isso corrobora com os resultados obtidos no DRX para a FN, PA, F1B e F2B, já que conforme foram realizados os tratamentos químicos, obtiveram-se maiores índices de cristalinidade, o que representa a maior ordenação da cadeia nos materiais caracterizados (CANEVAROLO, 2004).

3.3.3 Ensaio de Tração dos compósitos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro

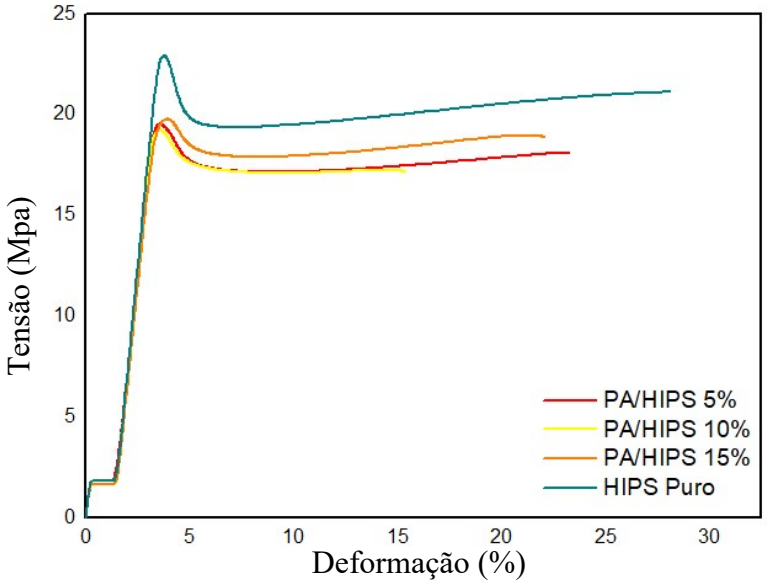
Os gráficos apresentados nas Figuras 33 a 35 mostram o comportamento mecânico do HIPS puro e reforçado com as fibras FN, PA e F2B. Através das análises das curvas, percebe-se que em todos os casos existe um comportamento mecânico característico de um material plástico apresentando regiões referentes à deformação elástica, à zona de escoamento e á deformação plástica. A Tabela 11 apresenta os resultados quantitativos referentes a algumas propriedades obtidas através do ensaio de tração dos biocompósitos FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS.

Figura 33 – Ensaio de Tração das FN/HIPS 5%, FN/HIPS 10% e FN/HIPS 15% e HIPS puro



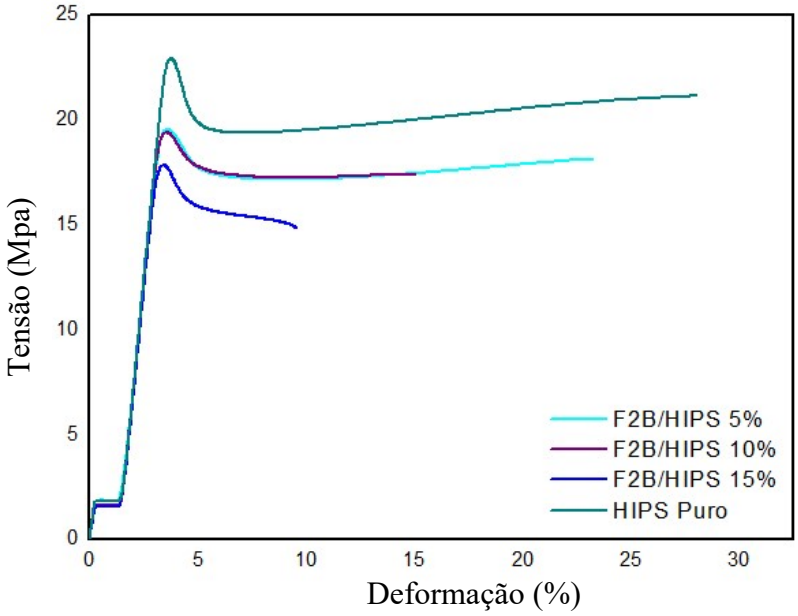
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 34 – Ensaio de Tração das PA/HIPS 5%, PA/HIPS 10% e PA/HIPS 15% e HIPS puro



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 35 – Ensaio de Tração das F2B/HIPS 5%, F2B/HIPS 10% e F2B/HIPS 15% e HIPS puro



Fonte: Produção do próprio autor

De forma geral, em relação ao HIPS puro pode-se perceber que a adição das fibras *in natura* e tratadas ao polímero causaram uma diminuição nos valores de resistência à tração, tensão de ruptura, deformação total e deformação na tensão de tração máxima e um aumento nos valores do módulo de elasticidade nos compósitos preparados.

A adição 15% de fibra *in natura* ao polímero HIPS causou uma diminuição de 28% da resistência à tração e redução de 75% da deformação total em relação ao polímero puro sem aumento expressivo no módulo de elasticidade. Isso mostra que a FN/HIPS apresenta características de um material frágil com tensão de ruptura menor que a do polímero puro. Isso ocorre devido à presença de agrupamentos hidrofílicos na estrutura química da FN. Esses grupos possuem característica polar enquanto o polímero tem caráter hidrofóbico, apolar, causando uma fraca ligação interfacial fibra/polímero pela pouca molhabilidade presente (IOZZI et al., 2010). Assim, a mistura polimérica torna-se não uniforme com propriedades mecânicas inferiores ao do HIPS puro (GONZÁLES, RUBIO, SANZ, 2019).

Na PA/HIPS 5 e 10% percebe-se que, em relação ao HIPS puro, ambas sofreram redução de 16% tanto nos valores de resistência à tração e como nos valores referentes a deformação na tensão máxima, sofrendo um aumento de 22% no módulo de elasticidade. Já a PA/HIPS 15%, em relação ao HIPS puro, sofreu diminuição de 12% nos valores de resistência à tração e 28% nos valores de referentes à deformação na tensão máxima, com aumento expressivo de 48% no valor do módulo de elasticidade. Isso mostra que a PA/HIPS 15% obteve maior rigidez comparado aos compósitos PA/HIPS 5 e 10% e FN/HIPS, obtendo maior valor de resistência a tração com a mesma deformação de 2,5% na tensão máxima. Isso ocorre, pois após a polpação acetosolv quantidades de componentes amorfos são retiradas e há uma modificação da superfície das fibras tornando-as mais hidrofóbica, o que aperfeiçoa a interface fibra/matriz do compósito. Assim, a transferência de solicitação mecânica da matriz para o reforço é facilitada, obtendo maiores valores de resistência a tração. Já o aumento do módulo de elasticidade pode ser justificado pela maior exposição da celulose após a polpação acetosolv, a qual torna o compósito mais firme e rígido (ALBINANTE, PACHECO E VISCONTE, 2013). Em relação aos compósitos F2B/HIPS, observa-se que os valores referentes à resistência a tração e ao módulo de elasticidade são menores em relação ao material PA/HIPS.

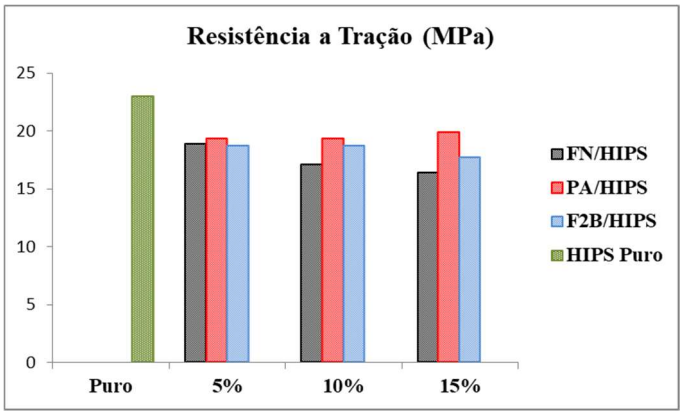
Tabela 11 – Resultados quantitativos obtidos através do ensaio de tração dos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS Puro

Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Deformação (σ máxima) (%)	Deformação Total (%)	σ de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
HIPS	23,0±0,2	3,0±0,1	28,0±0,1	21,0±0,3	3,1±0,2
FN/HIPS 5%	18,9±0,2	3,1±0,2	21,4±0,2	18,1±0,1	3,1±0,1
FN/HIPS 10%	17,1±0,3	2,9±0,2	10,3±0,1	16,1±0,2	3,3±0,1
FN/HIPS 15%	16,4±0,4	2,8±0,1	7,1±0,1	14,3±0,1	3,2±0,2
PA/HIPS 5%	19,3±0,1	2,5±0,1	23,4±0,1	18,2±0,4	3,7±0,1
PA/HIPS 10%	19,3±0,1	2,6±0,1	15,2±0,1	17,1±0,1	3,9±0,1
PA/HIPS 15%	19,9±0,2	2,5±0,2	22,8±0,1	19,4±0,2	4,6±0,2
F2B/HIPS 5%	18,7±0,1	2,7±0,2	23,6±0,1	18,3±0,2	3,5±0,1
F2B/HIPS 10%	18,7±0,2	2,6±0,1	15,2±0,3	17,1±0,1	3,5±0,1
F2B/HIPS 15%	17,7±0,2	2,5±0,2	9,1±0,2	14,4±0,3	3,8±0,1

Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 36 ilustra a comparação entre os valores de resistência à tração dos três tipos de biocompósitos estudados e do HIPS puro com diferentes proporções de fibra/matriz. Pode-se perceber visualmente que houve redução da resistência à tração em todas as amostras em relação ao HIPS puro sendo que o material que apresentou menor redução foi a PA/HIPS 15%.

Figura 36 – Comparação entre os valores de resistência a tração dos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro

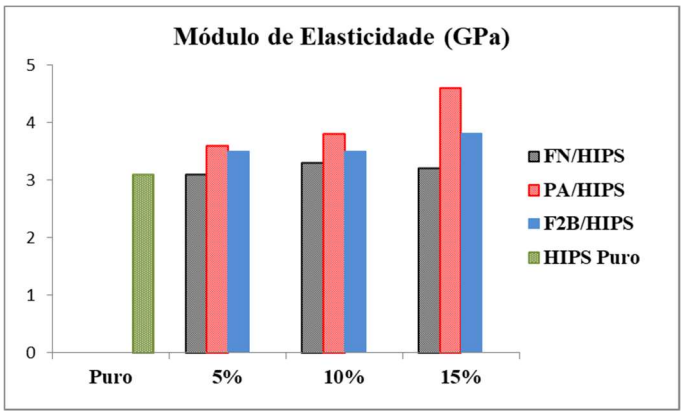


Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 37 ilustra a comparação entre o módulo de elasticidade dos três tipos de compósitos estudados e do HIPS puro com diferentes volumes de fibra/matriz. Pode-se perceber que os compósitos PA/HIPS e F2B/HIPS tiveram valores de módulo de elasticidade maiores

que os encontrados para a FN/HIPS e para o HIPS puro em todas as porcentagens de fibra/matriz. Isso pode estar relacionado ao maior teor de celulose e a morfologia mais ordenada presente na PA e F2B. Além disso, pode-se observar que o compósito que obteve maior módulo de elasticidade foi a PA/HIPS 15%, a qual também obteve maior resistência à tração, conforme Figura 36. Isso pode ter acontecido pelo fato da polpação acetosolv ter modificado a superfície da fibra de forma mais eficaz que o tratamento de branqueamento, tornando a PA mais hidrofóbica que a F2B, o que melhorou sua adesão com a matriz e consequentemente suas propriedades mecânicas.

Figura 37 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade dos FN/HIPS, PA/HIPS, F2B/HIPS e HIPS puro



Fonte: Produção do próprio autor

Em geral, de todos os materiais preparados, a PA/HIPS 15% teve o melhor comportamento mecânico, apresentando aumento de 48% no módulo de elasticidade e redução de apenas 13% na resistência à tração em relação ao HIPS puro. Os compósitos reforçados com as fibras tratadas por acetosolv atingiram caráter mais rígido, sendo adequados para aplicações onde a ductilidade não é primordial. Além disso, obtiveram-se valores de módulo de elasticidade, resistência à tração, deformação total e de tensão de ruptura superiores em relação aos obtidos para a F2B/HIPS na mesma proporção de fibra/matriz. Dessa forma, observa-se que a polpação acetosolv foi suficiente para obter compósitos com as melhores propriedades mecânicas sem a necessidade de utilizar o tratamento químico de branqueamento. Entretanto, a adição da PA/HIPS 15% na matriz polimérica, como foi analisado na TGA/DTG dos compósitos, diminuiu em 160 ºC a estabilidade térmica do HIPS puro, restringindo o uso deste material para aplicações até este limite de temperatura.

4 CONCLUSÕES

Quanto à caracterização das fibras, pode-se concluir que:

- Os tratamentos químicos provocaram alguns efeitos nas fibras como: a mudança na coloração da PA, F1B e F2B em relação à FN; o teor de celulose passou de 22,9% na FN para 78,1% na F2B; a mudança da morfologia da FN, a qual passou de irregular com ondulações para uma superfície lisa sem saliências e elevações na F2B; o aumento da cristalinidade que passou de 16,4% na FN para 67,5% na F2B devido à remoção dos componentes amorfos; aumento de 23% na estabilidade térmica da F1B e F2B em relação à FN; desaparecimento de bandas referentes à presença de hemicelulose e lignina após a F1B. Isso confirma que os tratamentos químicos de acetosolv e branqueamentos juntos foram efetivos para a remoção dos componentes amorfos presentes no bagaço de laranja pera, obtendo assim a celulose branqueada.
- O resíduo obtido pela recuperação do ácido acético contém componentes amorfos como a lignina e a hemicelulose, estágios de degradação com temperaturas associadas à presença de resíduos de hemicelulose e lignina e bandas, verificadas pelo FTIR, que são coincidentes com as encontradas na FN.

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos as principais conclusões foram:

- O processo de injeção foi adequado já que foi possível obter corpos de prova com mistura homogênea e boa distribuição fibra/matriz, sem defeitos visíveis.
- A adição de 15% de PA no HIPS puro diminuiu a estabilidade térmica dos compósitos preparados em 57% e o F2B/HIPS foi o material que apresentou estabilidade térmica mais próxima do HIPS puro.
- A transição vítrea dos compósitos diminuiu passando de 98 ºC no HIPS puro para 93 ºC na F2B/HIPS 15%; a adição de FN, PA e F2B provocou a redução da resistência a tração, da deformação na tensão máxima, da deformação total e da tensão de ruptura e aumento no módulo de elasticidade da FN/HIPS, PA/HIPS e F2B/HIPS.
- A adição de 15% de fibras do bagaço de laranja pera após a PA proporcionou o maior aumento no módulo elasticidade (48%) quando comparado ao HIPS puro. Dessa forma, para a confecção de biocompósitos, a utilização do acetosolv como tratamento químico foi suficiente para produção de materiais visando aplicações que necessitam de caráter mais rígido, onde a ductilidade não é primordial. Nesse caso, isso inviabiliza a utilização de duas etapas de branqueamento como tratamento químico complementar da polpação

acetosolv na produção de compósitos. Entretanto, a adição da PA/HIPS 15% na matriz polimérica diminuiu em 160 ºC a estabilidade térmica do HIPS, restringindo o uso do compósito PA/HIPS 15% para aplicações até este limite de temperatura.

REFERÊNCIAS

AHUJA, D. *et al*. Simultaneous extraction of lignin and cellulose nanofibrils from waste jute bags using one pot pre-treatment. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, p. 1294–1301, 2018.

AKBARI, B.; BAGHERI, R. Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS. **Mechanics of materials**, v. 103, p. 11-17, 2016.

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Guarulhos SP: WTR Livros, 2007.

ALBINANTE, S.R.; PACHECO, E.B.A.V.; VISCONTE, L.L.Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para a mistura com poliolefina. **Quimica nova**, vol. 36, p. 114-122, 2013.

ALIZADEH, Z.; YOUSEFI, S.; AHARI, H. Optimization of bioactive preservative coatings of starch nanocrystal and ultrasonic extract of sour lemon peel on chicken fillets. **International journal of food microbiology**, v. 300, p. 31-42, 2019.

AMARAL, H.R. *et al*. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. **Carboydrate polymers**, v. 210, p. 127-134, 2019.

AMIR, N.; ABIDIN, K.A.Z.; SHIRI, F.B.M. Effects of fibre configuration on mechanical properties of banana fibre/PP/MAPP natural fibre reinforced polymer composite. **Procedia engineering**, v. 184, p. 573-580, 2017.

ANWAR, M.; RASUL, M. G.; ASHWATH, N. Production optimization and quality assessment of papaya (Carica papaya) biodiesel with response surface methodology. **Energy conversion and management**, v. 156, p. 103-112, 2018.

ASIN, M. *et al.*, Potential of natural fiber/biomass filler-reinforced polymer composites in aerospace applications. **Sustainable composites for aerospace applications,** v. 185, p. 253-268, 2018.

AVELINO, F. *et al*. Tailor-made organosolv lignins from coconut wastes: Effects of green solvents in microwave-assisted processes upon their structure and antioxidant activities. **Bioresource technology reports**, v.7, p. 200-219, 2019.

BAHTTACHARJEE,N.; BISWAS, A.B. Pyrolysis of orange bagasse: Comparative study and parametric influence on the product yield and their characterization. **Journal of environmental chemical egineering**, v. 7, p. 102-113, 2019.

BALLA, V. K. *et al*. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. **Composites part B**, v. 174. p. 106-126, 2009.

BALEA, A. *et al*. Assesing the influence of refining, bleaching and tempo-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. **Industrial crops and products**, v. 97, p. 374 – 387, 2017.

BANERJEE, S. *et al*. Hemicellulose based biorefinery from pineapple peel waste: Xylan extraction and its conversion into xylooligosaccharides. **Food and bioproducts processing**, v. 117, p. 38-50, 2019.

BARROS, J. A. S. *et al*. Chromatographic characterization of bio-oils from fast pyrolysis of sugar cane residues (straw and bagasse) from four genotypes of the Saccharum Complex. **Microchemical journal**, v. 137, p. 30-36, 2018.

BHATTACHEJEE, N.; BISWAS, A.B. Pyrolysis of orange bagasse: Comparative study and parametric influence on the product yield and their characterization. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 7, p. 102-113, 2019.

BEHERA, S.; ARORA, R; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment of bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 36, p. 91–106, 2014.

BENINI, K.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas**: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar.2011.125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BENINI, K.C.C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV**: manta microfibrílica por eltrofiação.2015.166f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BENNAR, P. **Polpação Acetosolv de Bagaço de Cana e madeira de Eucapipto.**1992. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

BICU, I.; MUSTATA, F. Optimization of isolation of cellulose from orange peel using sodium hydroxide and chelating agents. **Carbohydrate polymers**, v. 98, p. 341–348, 2013.

BOURMAUDA, A. *et al*. Main criteria of sustainable natural fibre for efficient unidirectional biocomposites. **Composites part A**, v. 124, p. 105 - 109, 2019.

CABRAL, M.R. *et al*. Evaluation of pre-treatment efficiency on sugarcane bagasse fibers for the production of cement composites. **Archives of civiland mechanical enineering**, v. 18, p. 1092-1102, 2018.

CANEVAROLO, Sebastião. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Carlos: Altiber, 2004.

CHEGDANI, F.; MANSORI, M.E. Friction scale effect in drilling natural fiber composites. **Tribology international**, v. 119, p. 622-630, 2018

CERQUEIRA, M. A. *et al*. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate polymers**, v. 83, n. 1, p. 179–185, 2011.

CHANDRA, J. S.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate polymers**, v. 142, p. 158–166, 2016.

CHEN, W. *et al*. Recognizing a limitation of the TBLC-activated peroxide system on low-temperature cotton bleaching. **Carbohydrate polymers**, v. 140, p. 1–5, 2016.

CHEN, X. M.; TAIT, A. R.; KITTS, D. D. Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities. **Food chemistry**, v. 218, p. 15–21, 2017.

CHEN, B. *et al*. Improvements in physicochemical and emulsifying properties of insoluble soybean fiber by physical-chemical treatments. **Fibers hydrocolloids**, v. 93, p. 167-175, 2019.

CHENG, W. Preparation and properties of lignocellulosic fiber/CaCO3/thermoplastic starch composites. **Carboydrate polymers**, v. 21, p. 204-208, 2019.

CHIO, C.; SAIN,M.; QIN;W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019.

CHOUDHURY, M.R.; SRINIVAS, M.S.; DEBNATH,K. Experimental investigations on drilling of lignocellulosic fiber reinforced composite laminates. **Journal of manufacturing processes**, v. 34, p. 51-61, 2018.

CYPRIANO,D.Z.; SILVA,L;L; TASIC,L. High value-added products from the orange juice industry waste. **Waste management**,v. 79, p. 71-78, 2018

CORREIA, C. V. *et al*. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and building materials**, v. 160, p. 376–384, 2018.

D' ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel:** tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: Senai, 1998.

DEEPAK,V.; GOH, K.L. Natural fiber-reinforced polymer composites: Application in marine environments. **Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy**, v. 154, p. 51-73, 2019.

DOMÍNGUEZ, J. C. *et al*. Thermal stability, degradation kinetics, and molecular weight of organosolv lignins from Pinus radiata. **Food and bioproducts processing**, v. 115, p. 223-229, 2019.

DOMINGOS, I.; FERREIRA, J.; LOPES, L.C.; ESTEVES, B. Polyurethane foams from liquefied orange peel wastes**. Journal of manufacturing processes**, v. 31, p. 21-32, 2017.

EL KANTAR, S. *et al*. High voltage electrical discharges combined with enzymatic hydrolysis for extraction of polyphenols and fermentable sugars from orange peels. **Food research international**, v. 107, p. 755–762, 2018.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable chemistry and pharmacy**, v. 7, p. 9–16, 2018.

FARHAT, W. *et al*. Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. **Industrial crops and products**, v. 107, n. April, p. 370–377, 2017.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. *et al*. Lignin valorization from side-streams produced during agricultural waste pulping and total chlorine free bleaching. **Journal of cleaner production**, v. 142, p. 2609–2617, 2017.

FIORENTIN, L.D. *et al*. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical engineering journal**, vol. 163. p. 68-77, 2010.

FONSECA, A.S. *et al.* Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. **Industrial crops & products**, vol. 131, p. 203-212, 2019.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885–896, 2013.

GALLINA, G. *et al.* Hydrothermal extraction of hemicellulose: from lab to pilot scale. **Bioresource technology**, v. 247, n. July 2017, p. 980–991, 2018.

GARCÍA-TORREIRO, M. *et al.* Simultaneous valorization and detoxification of the hemicellulose rich liquor from the organosolv fractionation. **International biodeterioration and biodegradation**, v. 126, n. October 2017, p. 112–118, 2018.

GHASEMI, S. *et al*. Production of pectin-whey protein nano-complexes as carriers of orange peel oil. **Carbohydrate polymers**, v. 177, p. 369–377, 2017.

GONZAGA, M. I. S. *et al*. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (Zea mays L.) growth and nutrition. **Catena**, v. 162, p. 414–420, 2018.

GONZÁLES,I.B.; RUBIO, A.L.; SANZ, M.M. High-performance starch biocomposites with celullose from waste biomass: Film properties and retrogradation behaviour. **Carbohydrate polymers**, v. 216, p. 180-188, 2019.

HENCHEN, J.; LI, D.; EK, M. Preparation of cellulose nanomaterials via cellulose oxalates. **Carbohydrate polymers,** v. 213, p. 208-216, 2019.

HERALDY, E. *et al*. Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 1201–1208, 2018.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M. *et al.* Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. **Industrial crops and products**, v. 86, p. 163–172, 2016.

HIRAMAYA, D.; SARON, C. Morphologic and mechanical properties of blends from recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene. **Polymer**, v. 135, p. 271-278, 2018.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D. J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource technology**, v. 247, p. 1181–1183, 2018.

INÁCIO, A.L.N.; NONATO, R.; BONSE, B.C. Recycled PP/EPDM/talc reinforced with bamboo fiber: Assessment of fiber and compatibilizer content on properties using factorial design. **Polymer testing**, v. 61, p. 214-222, 2017.

IOZII, M.A. *et al*. Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. **Polímeros:** ciência e tecnologia, v. 20, p. 25-32, 2010.

IVARS, J.G.; XU, X.W.; CLAR, M.I.I. Application of post-consumer recycled high-impact polystyrene in the preparation of phase-inversion membranes for low-pressure membrane processes. **Separation and purification technology**, v. 175, p. 340-351, 2017.

JIÃO,Y.; WAN, C.; LI, J. Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent. **Materials & design**, v. 107, p. 26-32, 2016.

JUIKAR, S. J.; VIGNESHWARAN, N. Extraction of nanolignin from coconut fibers by controlled microbial hydrolysis. **Industrial crops and products**, v. 109, p. 420–425, 2017.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial crops and products**. v.37, p. 93–99, 2012.

KASIRI, N.; FATHI, M. Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. **International journal of biological macromolecules**, v. 106, p. 1023–1031, 2018.

KAUR, D.; BHARDWAJ, N.K.; LOHCHAB, R.K. Effect of incorporation of ozone prior to ECF bleaching on pulp, paper and effluent quality. **Journal of environmental management**, v. 236, p. 134-145, 2019.

KOCIC, A. UV protection afforded by textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibres. **Journal of cleaner production**, v. 228, p. 1229-1237, 2019.

LAU, K. TAK *et al*. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. **Composites part B:** engineering, v. 136, p. 222–233, 2018.

LIMA, S. *et al*. Evaluation of several clinical parameters after bleaching with hydrogen peroxide at different concentrations: A randomized clinical trial. **Journal of dentistry**, v. 68, p. 91-97, 2018.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C. DOS; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 70–75, 2015.

LILA, M.K.; SINGHAL, A.; BANWAIT, S.S.; SINGH, I. A recyclability study of bagasse fiber reinforced polypropylene composites. **Polymer degradation and stability**, v. 152, p. 272-279, 2018.

LIU, X.; LUAN, S.; LI, W. Utilization of waste hemicelluloses lye for superabsorbent hydrogel synthesis. **International journal of biological macromolecules**, v. 132, p. 954 - 962, 2019.

LU, C. *et al*. The mystery of coconut overturns the crashworthiness design of composite materials. **International journal of mechanical sciences**, v. 15, p. 10-25, 2019.

MAACHE, M. *et al*. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from Juncus effusus L. **carbohydrate polymers**, v. 171, p. 163–172, 2017.

MANIET, G. *et al*. Effect of steam explosion treatment on chemical composition and characteristic of organosolv fescue lignin. **Industrial crops and products**, v. 99, p. 79–85, 2017.

MANIMARAN,P. *et al*. Study on characterization of Furcraea foetida new natural fiber as composite reinforcement for lightweight applications. **Carbohydrate polymers**,v. 181, p. 650-658, 2018.

MARTINI, P. R. R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. **Food hydrocolloids** , v. 15, p. 117-125, 2009.

MASOOD, M.T. *et al*. Super hydrophobic high impact polystyrene (HIPS) nanocomposites with wear abrasion resistance. **Chemical engineering**, v. 322, p.10-21, 2017.

MENDES, F. R. S. *et al*. Food hydrocolloids preparation and evaluation of hemicellulose fi lms and their blends. **Food hydrocolloids**, v. 70, p. 181–190, 2017.

MENEZES, D. B. *et al*. Prospecting fungal ligninases using corncob lignocellulosic fractions. **Cellulose**, v. 24, n. 10, p. 4355–4365, 2017.

MILÉO, P. C. Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar. **Carbohydrate polymers,** v. 20, p. 45–48, 2015.

MORRIS, R.H. *et al*. A natural fibre reinforced composite material for multi-modal medical imaging and radiotherapy treatment. **Material letters N**, v. 252, p. 289-292, 2019.

MOTAUNG, T. E.; ANANDJIWALA, R. D. Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse. **Industrial crops and products**, v. 74, p. 472–477, 2015.

MR, S. *et al*. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: preparation, processing and characterization. **Carbohydrate polymers,** v. 207, p. 108-121, 2019.

MURALIKRISHNA, M.V.V. Development of mechanical properties in banana fiber composite. **Materials today:** proceedings, v. 180, p. 25-30, 2019.

NADUPARAMBATH, S. *et al*. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate polymers**, v. 180, p. 13–20, 2018.

NEGRO, V. *et al.* Life cycle assessment of orange peel waste management. **Resources, conservation and recycling**, v. 127, p. 148–158, 2017.

OZTURK, B; WINTERBURN, J.; MIQUEL, M.G. Orange peel waste valorisation throught Limonene extraction using Bio-based Solvents. **Biochemical engineering journal**, v. 151, p. 107-118, 2019.

PANG, B. *et al.* Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial crops and products**, v. 108, p. 316–326, 2017.

POLLETO, M. *et al.* Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource technology**, v. 109, p. 148-153, 2012.

OMAR, M.F.; JAYA, H.; ZULKEPLI, N.N. Kenaf fiber reinforced composite in the automotive industry. **Reference module in materials science and materials engineering**, v. 174, p. 85-93.

ORTEGA, H.O. *et al.* Research on the use of lignocellulosic fibers reinforced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle case study. **Cleaner production**, v. 226, p. 64-73, 2019.

PANG, B. *et al*. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial crops & products**, v. 108, p. 316-326, 2017.

PARK, J. *et al.* Understanding the relationship between the structure and depolymerization behavior of lignin. **Fuel**, v. 217, p. 202–210, 2018.

PHINICHKA, N.; KAENTHONG, S. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. **Journal of materials research and technology**, v. 7, n. 1, p. 55–65, 2018.

PINHEIRO, C. L.; TARANTO, O. P.; TOMAZ, E. Study of volatile organic compounds (VOCs) emitted by orange bagasse drying process. **Process safety and environmental protection**, v. 114, p. 16–24, 2018.

PINHEIRO, F. G. C. *et al*. Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for phenolic resin production. **Industrial crops and products**, v. 96, p. 80–90, 2017.

PIOVEZAN OTTO, G. *et al*. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers. **Composites part B**, v. 110, p. 459–465, 2017.

QUINELATO, C. Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do Estado De São Paulo. **Industrial crops and products** p. 95, 2016.

REDDY, K. O. *et al*. Preparation and characterization of regenerated cellulose films using borassus fruit fibers and an ionic liquid. **Carbohydrate polymers**, v. 160, p. 203–211, 2017.

ROBLES, E. *et al*. Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. **Carbohydrate polymers**, v. 183, p. 294–302, 2018.

SAFARI, S.; VARAMINIAN, F. Study the kinetics and thermodynamics conditions for CO2 hydrate formation in orange juice concentration. **Innovative food science & emerging technologies**, v. 5, p. 15-23, 2019.

SANJAY, M. *et al*. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of cleaner production**, v. 172, p. 566-581, 2018.

SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. DE. Thermodynamic parameters of dehydrated orange peel. **Quimica nova**, v. 38, n. 4, p. 488–492, 2015.

SANTOS, F. A *et al*. Potencial da palha de cana-de-aucar para produção de etanol. **Quimica nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SARAIVA, A.B. *et al*. Comparative lifecycle assessment of mango packaging made from a polyethylene/natural fiber-composite and from cardboard material. **Journal of cleaner production,** v. 139, p. 1168-1180, 2016.

SARIKAYA, E.; ÇALLIOUGLU, H.; DEMIREL,H. Production of epoxy composites reinforced by different natural fibers and their mechanical properties. **Composites part B: engineering**, v. 167, p. 461-466, 2019.

SEGAL, C. L *et al*. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. **Journal indexing & metrics**, v. 29, 1959.

SERNA, L. V. D.; ALZATE, C. E. O.; ALZATE, C. A. C. Bioresource technology supercritical fluids as a green technology for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 199, p. 113–120, 2015.

SHIRKAVAND, E. *et al*. Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment - A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 54, p. 217–234, 2016.

SIAL,T.I. *et al*. Evaluation of orange peel waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties within a loess soil. **Waste management**, v. 87, p. 125-134, 2019.

SILES, J. A. *et al*. Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies. **Bioresource technology**, v. 211, p. 173–182, 2016.

SILVA, J. S. DA *et al*. Preparation of an alternative adsorbent from acacia mearnsii wastes through acetosolv method and its application for dye removal. **Journal of cleaner production**, v. 180, p. 386–394, 2018.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 624–631, 2015.

SLUITER, A. *et a*l. NREL/TP-510-42618 analytical procedure: determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass. **Laboratory analytical procedure (LAP)**, p. 17, 2012.

SOOD, M.; DWIVEDI, G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. **Egyptian journal of petroleum**, v.23, p. 18-26, 2018.

SOHNI, S. *et al*. Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions. **International journal of biological macromolecules**, v.12, p. 1304-1317, 2019.

SOUZA, N. F. *et al*. Nanocelulose e lignina obtidas de fibras do mesocarpo do dendê. **12° Congresso brasileiro de polímeros**, v. 25, p. 10–13, 2013.

SUDHAKARA, P. *et al*. Fabrication of Borassus fruit lignocellulose fiber/PP composites and comparison with jute, sisal and coir fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 98, p. 1002-1010, 2013.

SRNIVAS, M.S.; CHOUDHURY, M.R.; DEBNATH, K. Experimental investigations on drilling of lignocellulosic fiber reinforced composite laminates. **Journal of manufacturing processes**, v. 34, p. 51-61, 2018.

SUN, S. *et al*. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource technology**, v. 199, p. 49–58, 2016.

TAMISELVI,A. *et al*. Extraction of cellulose from renewable resources and its application in leather finishing. **Journal of cleaner production**, v. 230, p.694-699, 2019.

TASIC, L.; REZENDE, C.A.; MARINÕ, M.A. A multistep mild process for preparation of nanocellulose from orange bagasse. **Cellulose**, v. 25, p. 5739-5750, 2018

TODKAR, S.S.; PATIL, S. A. Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites. **Composites part B**, v. 174, p. 106-115, 2019.

VANITJINDA,G.; NIMCHUA,T.;SUKYAI,P. Effect of xylanase-assisted pretreatment on the properties of cellulose and regenerated cellulose films from sugarcane bagasse. **Biological macromolecules**, v.122, p.503-516, 2019.

VU, H. T.; SCARLETT, C. J.; VUONG, Q. V. Phenolic compounds within banana peel and their potential uses: A review. **Journal of functional foods**, v. 40, p. 238–248, 2018.

WANG, W. *et al*. All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment. **Carbohydrate polymers**, v. 179, p. 297–304, 2018.

WALLENBERGER, F.T.; WESTON, N.E. **Natural fibers, plastics and composites**, Rio de Janeiro: Editora KAP, 2010.

WEINWURM, F. *et al*. Lignin concentration and fractionation from ethanol organosolv liquors by ultra- and nanofiltration. **Journal of cleaner production**, v. 136, p. 62–71, 2016.

ZARGES, J.C.; Kaufhold, C.; Feldmann, M.; Heim, H.P. Single fiber pull-out test of regenerated cellulose fibers in polypropylene: An energetic evaluation. **Composites part A**, v. 105, p. 19-27, 2018.

YANG, G.; PARK, M.; PARK, S. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: A review. **Composites communications**, v. 14, p. 34-32, 2019.

YE, L. *et al.* Effect of partially substituting MgO for NaOH on bleaching of pine (Pinus massoniana) thermomechanical pulp. **Carboydrate polymers**, v. 88, p. 1435-1439, 2012.

ZHUANG, X. *et al*. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. **Bioresource technology**, v. 199, p. 68–75, 2016.

XU, R. *et al*. Lignin depolymerization and utilization by bacteria. **Bioresource technology**, v.269, p.557-566, 2018.