



MARIA CECÍLIA RAMOS DE ARAÚJO VELOSO

**VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DO
CACAU PARA USOS MÚLTIPLOS:
COMPÓSITOS**

**LAVRAS - MG
2020**

MARIA CECÍLIA RAMOS DE ARAÚJO VELOSO

**VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DO CACAU PARA USOS
MÚLTIPLOS: COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestra.

Dr. José Benedito Guimarães Júnior
Orientador

Dr. Thiago de Paula Protásio
Dra. Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves
Co-orientadores

LAVRAS – MG

2020

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Veloso, Maria Cecília Ramos de Araújo.

Valorização do resíduo do processamento do cacau para usos múltiplos: Compósitos / Maria Cecília Ramos de Araújo Veloso. - 2020.

112 p. : il.

Orientador(a): José Benedito Guimarães Júnior.

Coorientador(a): Thiago de Paula Protásio, Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Produção de materiais. 3. Sustentabilidade. I. Guimarães Júnior, José Benedito. II. Protásio, Thiago de Paula. III. Gonçalves, Maria Margarida Boavida Pontes.

MARIA CECÍLIA RAMOS DE ARAÚJO VELOSO

**VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DO CACAU PARA USOS
MÚLTIPLOS: COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestra.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2020.

Dr. José Benedito Guimarães Júnior – UFLA

Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto – UFLA

Dr. Carlos Rogério Andrade – UFG

Dr. José Benedito Guimarães Júnior
Orientador

Dr. Thiago de Paula Protásio
Dra. Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves
Co-orientadores

LAVRAS – MG

2020

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pela oportunidade que me foi dada.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos membros da banca, Alfredo Rodrigues e Carlos Rogério, pela disponibilidade em fazer parte dela.

Em especial, um agradecimento ao meu orientador José Benedito que me deu todo suporte e apoio necessário nessa etapa. Ainda pela paciência, disposição e companheirismo dados.

Aos professores Thiago de Paula Protásio e Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves pela co-orientação que, mesmo à distância, estiveram sempre à disposição e prontos para ajudar.

A todos os meus colegas de trabalho que, de uma forma ou de outra, me ajudaram nos experimentos, análises e desenvolvimento de ideias.

Um agradecimento mais que especial aos meus pais e irmãos que, lá do sertão norte mineiro, me apoiaram e incentivaram em todo esse tempo.

Em especial também, agradeço a todos os meus amigos de Montes Claros que me apoiaram nessa etapa e aos de Lavras que me acolheram e ajudaram muito para que eu pudesse concluir esse trabalho.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

A indústria de cacau no Brasil se consolidou como uma das principais do mundo. Porém, essa produção em larga escala acarreta grandes volumes de subprodutos sem finalidade específica. Um dos principais resíduos gerados é o tegumento da amêndoa do cacau – TAC que é geralmente vendido como cobertura agrícola ou descartado no solo. Aliado a isso, observa-se o interesse pelo desenvolvimento de materiais inovadores e sustentáveis em vários âmbitos industriais. Assim, os compósitos surgem como um elo entre esses assuntos, já que se trata da união de materiais para produzir um produto com características melhoradas. Resíduos agroindustriais já são estudados para agir como reforços ou cargas em compósitos de matrizes variadas. Isso, além de produzir um material inovador, agrega valor econômico aos mesmos, amplia a oferta de matéria prima e contribui com o consumo sustentável. Assim, o objetivo deste trabalho foi, a partir do TAC, produzir e verificar a viabilidade de uso de três compósitos distintos que são: 1) Pannel de partículas de média densidade – MDP; 2) Compósito polimérico– WPC e 3) Compósito à base de gesso. Foi realizada análise química do resíduo avaliando os teores de lignina, extrativos totais, holocelulose e cinzas. A inclusão do resíduo nas matrizes ocorreu em porcentagens variadas para cada compósito (relação massa/massa). A influência da adição de resíduo foi analisada, principalmente, por meio de testes físicos e mecânicos nos compósitos além de microscopia eletrônica de varredura. Para o pannel MDP, houve aumento da taxa de compactação influenciando as propriedades físicas, aumentando a higroscopicidade, e as mecânicas, com a redução de seus valores. Porém, a inclusão de até 23% do resíduo em substituição ao pinus ainda atende à normalização de todas as propriedades de painéis MDP para uso interno. Para o compósito polimérico, a adição de resíduo na matriz de PEBD reciclado resultou em um produto final mais leve. Houve aumento da umidade e absorção de água e diminuição da resistência à tração e do alongamento indicando maior rigidez do material. Tais fatores não são limitantes para o uso do compósito já que sua formulação pode se adequar à aplicação requerida. Para o compósito à base de gesso, os reforços adicionados resultaram em um produto final mais leve com menor umidade e absorção de água. Houve melhoria da resistência térmica e do isolamento acústico. Para as propriedades mecânicas, houve diminuição de valores de modo que, para atendimento normativo, a inclusão de até 8,15% do resíduo como reforço tem viabilidade de ser utilizado no compósito. Em suma, o fator mais limitante para utilização do resíduo do cacau foi seu alto teor de extrativos totais, que inflenciou a interação das partículas com as matrizes. Porém, se tratando de uma matéria prima *in natura*, ainda assim observa-se viabilidade de uso para produção e comercialização dos compósitos, respeitando os limites estabelecidos. Por fim, com a valorização do resíduo e sua utilização como substituto aos recursos primários, entende-se que este trabalho pode apoiar as mudanças nos padrões de produção e consumo, tornando os processos cada vez mais sustentáveis e inovadores.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, indústria cacaeira, produção de materiais, sustentabilidade.

ABSTRACT

The cocoa industry in Brazil has consolidated itself as one of the main in the world. However, this large-scale production entails large volumes of by-products with no specific purpose. One of the main residues generated is the cocoa bean tegument - TAC, which is generally sold as agricultural cover or discarded in the soil. Allied to this, there is an interest in the development of innovative and sustainable materials in various industrial spheres. Thus, composites appear as a link between these topics, when it comes to the union of materials to produce a product with improved characteristics. Agro-industrial wastes are already being studied to act as reinforcements or fillers in composites of varied matrices. This, in addition to producing innovative material, adds economic value to them, expands the supply of raw materials and contributes to sustainable consumption. Thus, the objective of this work was, from the TAC, to produce and verify the feasibility of using three different composites which are: 1) Medium density particles panel - MDP; 2) Polymeric composite - WPC and 3) Plaster-based composite. Chemical analysis of the waste was carried out, evaluating lignin, total extractives, holocellulose and ash contents. The inclusion of the waste in the matrices occurred in different percentages for each composite (mass / mass ratio). The influence of the addition of waste was analyzed, mainly, through physical and mechanical tests in the composites in addition to scanning electron microscopy. For the MDP panel, there was an increase in the compression ratio, influencing physical properties, increasing hygroscopicity, and mechanical ones, reducing its values. However, the inclusion of up to 23% of the waste to replace pine wood still meets the standardization of all properties of MDP panels for internal use. For polymeric composite, the addition of waste in the recycled LDPE matrix resulted in a lighter final product. There was an increase in humidity and water absorption and a decrease in tensile strength and elongation, indicating greater rigidity of the material. These factors are not limiting the use of the composite since its formulation can be adapted to the required application. For the plaster-based composite, the added reinforcements resulted in a lighter final product with less moisture and water absorption. There was also an improvement in thermal resistance and acoustic insulation. For the mechanical properties, there was a decrease in values so that, for regulatory compliance, the inclusion of up to 8.15% of the waste as reinforcement is feasible to be used in the composite. In general, the most limiting factor for the use of cocoa waste was its high content of total extractives, which influenced the interaction of the particles with the matrices. However, in the case of raw material *in natura*, there is still viability of use for the production and commercialization of composites, respecting the established limits. Finally, with the valorization of waste and its use as a substitute for primary resources, it is understood that this work can support changes in production and consumption patterns, making processes increasingly sustainable and innovative.

Keywords: Agro-industrial waste, cocoa industry, material production, sustainability.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE.....	8
1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Indústria do cacau no Brasil.....	11
2.1.1	Geração de resíduos na indústria cacauceira.....	14
2.2	Compósitos com potencial de produção a partir de resíduos agroindustriais	16
2.2.1	Painel de partículas de média densidade – MDP	16
2.2.2	Compósito polimérico – WPC	19
2.2.3	Compósito à base de gesso	22
3	CONCLUSÃO	25
	REFERÊNCIAS.....	26
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	32
	ARTIGO 1 - POTENTIAL DESTINATION OF BRAZILIAN COCOA AGRO-INDUSTRIAL WASTES FOR PRODUCTION OF MATERIALS WITH HIGH ADDED VALUE	33
	ARTIGO 2 - CHALLENGES ON THE USE OF RECYCLED LOW-DENSITY POLYETHYLENE AND COCOA AGROINDUSTRY WASTE FOR COMPOSITES PRODUCTION: OPPORTUNITY FOR SUSTAINABLE VALORIZATION OF BIOMASS AND INDUSTRIAL WASTES	63
	ARTIGO 3 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE GESSO REFORÇADO COM PARTÍCULAS DE RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DO CACAU.....	97

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do cacau (*Theobroma cacao* L.) no Brasil está cada vez mais forte tendo área colhida superior a 700 mil hectares atualmente (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS - IBGE, 2018). O país é considerado um dos principais produtores do mundo e faz parte dos mercados de qualidade do cacau e chocolate. Os estados da Bahia e do Pará são os principais responsáveis por essa produção devido ao clima e condições favoráveis ao plantio.

Em meio à grandiosidade dessa cultura, é necessário falar que, indiscutivelmente, todo processo de produção gera resíduos e com o setor agroindustrial não é diferente. A produção acelerada e em larga escala acarreta grandes volumes de subprodutos que, na maioria das vezes, não tem o devido destino e/ou um melhor aproveitamento. A biomassa residual proveniente de grandes colheitas, como a do cacau, quando dispostas de forma inadequada, se torna um desperdício de produção, já que não é atribuído valor comercial, sendo um potencial poluidor do ambiente como um todo, além de poder acarretar problemas à saúde pública.

Na indústria cacauceira, o processo de produção desde a colheita do fruto até a obtenção das amêndoas gera volumes consideráveis de subprodutos de biomassa. O tegumento da amêndoa do cacau é um dos principais resíduos gerados e corresponde à casca da semente que é retirada para obtenção do líquido (matéria prima do chocolate). De acordo com Silva et al. (2015), uma tonelada de amêndoa com 7% de umidade pode gerar de 80 kg a 120 kg de tegumento após o processamento. Ainda segundo a autora, na região sul do estado da Bahia são gerados por ano aproximadamente 10.000 t de tegumento de amêndoa do cacau.

Dessa forma, tendo em vista o grande volume de subprodutos gerados, surge o interesse e a necessidade em otimizá-los dando uma melhor finalidade e, conseqüentemente, promovendo sua valorização. Aliado a esse assunto, observa-se que a sociedade atual, impulsionada pela ideia de desenvolvimento sustentável, tem cada vez mais interesse na produção de materiais ambientalmente amigáveis e ao mesmo tempo inovadores. Os materiais compósitos, então, surgem como facilitadores para conectar essas temáticas já que partem do princípio de se fazer a união de materiais distintos em um só produto com características melhoradas, tendo em vista esses materiais de forma unitária.

Já é de amplo conhecimento diversos estudos que vêm sendo feitos utilizando resíduos da agroindústria como bagaço de cana-de-açúcar, resíduo de soja, casca de café, casca de arroz e outros como reforços em compósitos de matrizes variadas. Além de dar finalidade a

esses subprodutos agrícolas e criar um material inovador, os resíduos passam a atuar como substitutos dos recursos naturais primários, principalmente a madeira, que vêm sendo amplamente explorados. Ressalta-se ainda que o uso de resíduos de biomassa para produção de novos materiais contribui para o cumprimento dos objetivos da Agenda 2030 (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU, 2015), especialmente o N° 9 que trata da industrialização inclusiva e sustentável e o N° 12, que estabelece padrões de produção e consumo sustentáveis.

Esta se torna, então, a justificativa e premissa deste trabalho uma vez que ainda são escassas pesquisas relacionados ao aproveitamento do tegumento da amêndoa do cacau de forma *in natura*, principalmente para produção de compósitos. Entende-se que proporcionar a valorização desse resíduo através da produção de materiais leva a sociedade cada vez mais perto dos padrões de consumo sustentáveis.

Por conseguinte, o objetivo deste trabalho foi, a partir do tegumento da amêndoa do cacau, produzir e verificar a viabilidade de uso de três compósitos distintos que são: 1) Painel de partículas de média densidade – MDP; 2) Compósito polimérico – WPC e 3) Compósito à base de gesso.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Indústria do cacau no Brasil

Ao longo do século XX, o Brasil ascendeu na produção cacaueteira, atingindo seu maior êxito por volta de 1980, quando se tornou o maior produtor das Américas e o terceiro do mundo (ESTIVAL et al., 2014). Após essa fase de expansão, a indústria do produto sofreu uma mudança drástica nas últimas três décadas, principalmente com a redução da produção e da produtividade devido à praga da vassoura de bruxa, que tem sido justificada pela queda na rentabilidade relativa em relação a outras culturas, principalmente café e pastagens (ZUGAIB; BARRETO, 2015).

Ainda, o plantio desordenado, o esgotamento do solo e também a queda dos preços internacionais são aspectos que podem ter colaborado para a crise cacaueteira (SILVA et al., 2017). Diferentemente dos produtores da Malásia que substituíram as suas plantações de cacau devido ao declínio dos preços mundiais, os custos trabalhistas mais elevados, perda de produção devido às pragas e doenças, juntamente com um interruptor na competitividade relativa de outras culturas, os produtores brasileiros mantiveram sua área plantada (ZUGAIB; BARRETO, 2015).

Estival et al. (2014) complementam dizendo que até o início dos anos 60, o Brasil não empreendeu esforços para melhorar a produtividade da lavoura por meio de pesquisas ou trabalhos de extensão sobre a produção. Ainda segundo os autores, a alta concentração da produção entre os latifundiários, que representavam 9% dos produtores, responsáveis por mais de 60% das exportações, é outra característica da exploração desordenada do cacau no país, pois esses latifundiários, conhecidos como coronéis do cacau, raramente administravam suas fazendas.

Todos esses fatores que ocasionaram o declínio da produção de cacau trouxeram reflexos bem perceptíveis. Na safra 1993/94 por exemplo, registrada a mais alta que se tem conhecimento, a produção de cacau foi cerca de 300 mil toneladas e a participação brasileira na produção mundial estava no patamar de 12,07%. Já na safra 2013/2014, a produção registrada foi cerca de 186 mil toneladas, o que representou apenas 4% do mercado global, sendo a mais baixa até então (SILVA et al., 2017).

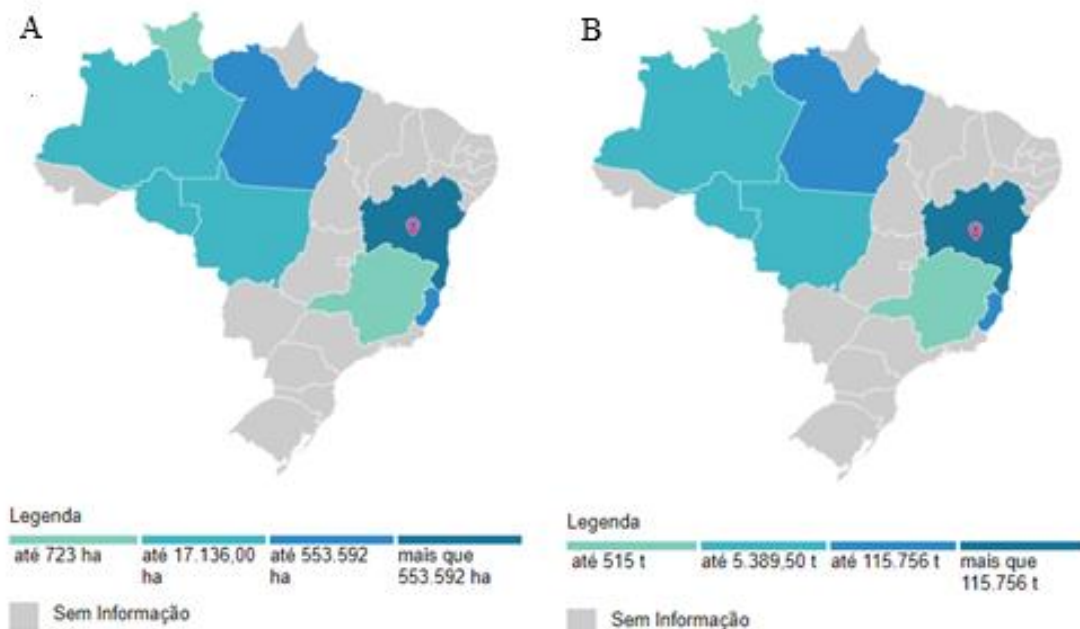
Porém, nos últimos anos, tem-se verificado a retomada do crescimento nacional da produção da amêndoa: entre as safras 2016 e 2017, houve crescimento de 10,1%, principalmente no estado do Pará (IBGE, 2018). Ainda, segundo mesma fonte, até 2014, o

crescimento do valor da produção industrial de derivados do cacau, chocolates e confeitos foi de quase 30% em termos reais. Dados como estes são evidências de que a cadeia brasileira do cacau e chocolate vem crescendo também em importância econômica; porém, na literatura científica, ainda se verificam poucos estudos sobre essa cadeia de produção no Brasil (SILVA et al., 2017).

O sul da Bahia era e ainda é o grande responsável pelo elevado número de produção de cacau no país e isso se deve às condições de clima e solo favoráveis à produção (SILVA et al., 2017). As grandes tradições ligadas ao cacau influenciaram a construção da estrutura social da região sendo que, cidades como Ilhéus tiveram na figura do coronel do cacau o maior agente do seu desenvolvimento social e progresso urbano (ESTIVAL et al., 2014).

A área colhida de cacau no Brasil ultrapassa 700 mil ha (IBGE, 2018), estando concentrada principalmente na Bahia e no Pará. Da mesma forma, a produção também é majoritária nesses estados sendo praticamente a totalidade nacional (Figura 1).

Figura 1 - Área colhida/há de cacau no Brasil (A) e quantidade produzida/t (B).



Fonte: IBGE (2018).

A produção nesses dois estados é bem equilibrada, de forma que algumas fontes citam o estado do Pará como o principal produtor com 49,3%, seguido da Bahia com 45,1% (MINISTÉRIO PÚBLICO DO TRABALHO - MPT, 2018). Isso indica como a produção pode variar, sendo afetada principalmente por fatores climáticos como por exemplo, a seca e

estiagem severas que vêm ocorrendo na região baiana nos últimos anos. Contudo, mesmo sendo líder em produtividade, o Pará processa apenas 1% das amêndoas de cacau que são produzidas no estado. O restante segue para o Sul da Bahia, onde estão localizadas as indústrias de processamento das grandes compradoras de cacau (moageiras). Atualmente Ilhéus, na Bahia e Medicilândia, no Pará são considerados os principais municípios produtores de cacau no Brasil.

Em Ilhéus, apesar da significativa contração na produção em relação ao final da década de 1980 (época da “vassoura-de-bruxa”), o cacau continua sendo a principal cultura agrícola, representando 61,4% do valor total da produção agrícola em 2017 (MPT, 2018). O município de Medicilândia, por sua vez, ocupa hoje o lugar de maior produtor brasileiro de cacau, respondendo por 35,5% do total colhido em 2016 no Pará e 14,5% da produção nacional (IBGE, 2017).

Embora a cadeia produtiva do cacau nesses estados tenha grande importância socioeconômica, a mesma apresenta fragilidades essencialmente no que diz respeito aos pequenos produtores, devido à falta de organização institucional, ao capital limitado e à ocorrência de assimetria de informação tecnológica e de mercado entre os diferentes elos de produção (GONÇALVES; CARNEIRO; SENA, 2010). Ressalta-se que os municípios que produzem cacau têm IDHM inferior às médias estadual e nacional, o que ilustra a vulnerabilidade de sua população a processos exploratórios diversos como trabalho infantil e ausência de direitos trabalhistas (MPT, 2018).

Nesse contexto, observa-se que a produção de cacau na Bahia está concentrada em pequenas propriedades (com até 80 hectares) representando 80,6% de estabelecimentos da região; enquanto no Pará o tamanho das propriedades é ainda menor (até 10 hectares), responsáveis por 57% do total produzido no estado (PIASENTIN; SAITO, 2012; SILVA et al., 2017). Os estabelecimentos de grande porte, acima de 500 hectares, representam menos de 2% da produção brasileira. Dessa forma, os grandes responsáveis pela produção de cacau no Brasil são os pequenos produtores e agricultura familiar.

Após a colheita do fruto, fica à cargo dos produtores realizar o beneficiamento primário da amêndoa (quebra, fermentação e secagem) para se tornar apta a ser transportada para as indústrias moageiras. Atualmente, quatro empresas (três internacionais e uma nacional) concentram 97% do parque processador de cacau no Brasil, com cinco fábricas instaladas, sendo quatro na Bahia (três em Ilhéus e uma em Itabuna) e uma em São Paulo (MPT, 2018). Segundo mesma fonte, essas empresas foram responsáveis pela moagem de 201.562 toneladas de amêndoa de cacau em 2019 tendo capacidade instalada de 275.000

toneladas. Os produtos das indústrias processadoras (manteiga, liquor, pó e torta de cacau) são as matérias-primas para obtenção de chocolates e/ou produtos achocolatados, doces, confeitos e massas (a manteiga de cacau também é muito utilizada na indústria farmacêutica e cosmética) (MPT, 2018) (Figura 2). Esses produtos são repassados para as indústrias de varejo que comercializam o chocolate no Brasil.

Figura 2 - Da amêndoa às matérias-primas para obtenção do chocolate e produtos derivados.



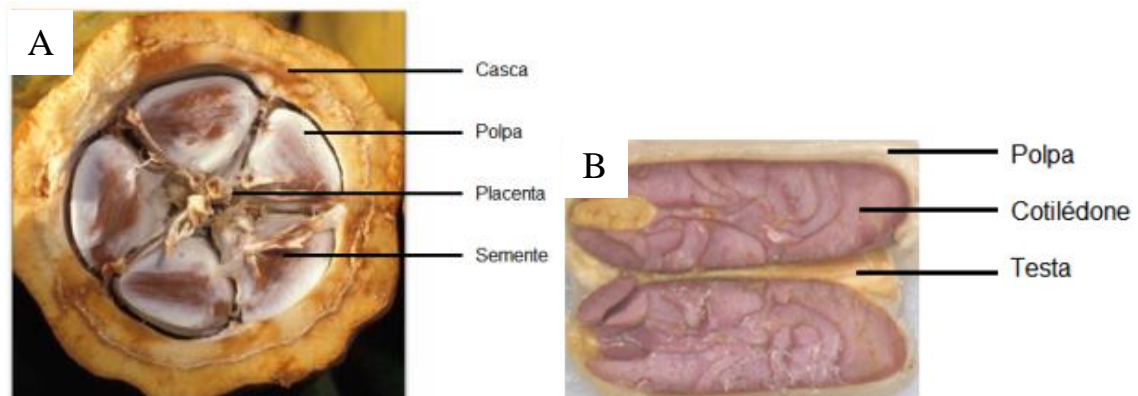
Fonte: Associação Nacional das Indústrias Processadoras de Cacau (2020).

No mercado externo, o Brasil ganhou destaque a partir do século XXI entrando nos mercados de qualidade do cacau e chocolate, com a produção e reconhecimento do cacau fino e de aroma brasileiro, através das participações e premiações em eventos internacionais como o Salão de Chocolate de Paris e a efetivação de parcerias com renomados chocolateiros do mercado gourmet mundial (ESTIVAL; LAGINESTRA, 2015). Segundo os mesmos autores, as variedades que o Brasil apresenta para o mercado são: cacau convencional (representando 97% da produção); cacau fino ou de aroma; cacau orgânico; cacau com certificação de sustentabilidade e cacau com indicação de origem – selo de indicação de procedência do cacau Linhares – Espírito Santo.

2.1.1 Geração de resíduos na indústria cacaeira

A transformação da semente em matéria prima do chocolate e derivados gera resíduos a cada etapa do processamento (colheita, fermentação, torrefação, descascamento, moagem e pulverização). Ressalta-se que apenas 8% do fruto (cotilédones limpos, também chamados de nibs) é aproveitado para o processamento de derivados do cacau sendo os outros 92% classificados como resíduos sem destinação comercial efetiva (PEREIRA, 2013). A figura 3 indica os constituintes do fruto de cacau para melhor entendimento.

Figura 3 - Corte transversal do fruto do cacau (A) e corte longitudinal da semente do cacau (B) indicando seus principais constituintes.



Fonte: Ramôa Júnior (2011).

A casca do fruto é o primeiro resíduo gerado, proveniente da colheita e abertura para retirada das sementes. Esse constituinte corresponde a 80% do fruto e geralmente é descartado diretamente no solo (PINHEIRO; SILVA, 2017; VÁSQUEZ et al., 2019). Na fase pós colheita, as sementes passam por processo de fermentação e o excesso de suco, que é o resultado da degradação da polpa por ação de microrganismos e bactérias, é drenado através de fissuras nas caixas de fermentação (VÁSQUEZ et al., 2019). O volume desse resíduo está entre 100 e 150 litros por tonelada de amêndoa, sendo, também, descartado.

Por fim, já nas indústrias moageiras, é gerado o terceiro e último resíduo proveniente do peneiramento das sementes para obtenção do líquido (matéria prima do chocolate), e corresponde ao tegumento ou testa da semente (TAC) (SILVA et al., 2015b). Essa biomassa residual geralmente é descartada ou vendida como cobertura agrícola. De acordo com Silva et al. (2015), uma tonelada de amêndoa com 7% de umidade pode gerar de 80 a 120 kg de TAC após o processamento. Segundo o IBGE (2020), a produção do cacau em amêndoa na safra de 2019 foi de 252.540 toneladas com expectativa de crescimento para os próximos anos. Tendo como base esses dados, é possível estimar que a geração de TAC no ano de 2019 foi em média de 25.254 toneladas.

O descarte inadequado desses resíduos pode gerar sérios problemas ao ambiente, à saúde pública e às colheitas futuras. Dentre estes problemas, pode-se destacar a criação de reservatório de patógenos indesejáveis de fungos como o *Moniliophthora perniciosa* (fungo da vassoura de bruxa) que podem se espalhar rapidamente na colheita; contaminação do solo com alto risco de infestação de pragas; e contaminação das vias aquáticas como lençóis

freáticos e cursos d'água diversos (VÁSQUEZ et al., 2019). Dessa forma, a destinação correta ou a utilização da biomassa residual do cacau é de suma importância para garantir a qualidade sanitária e ambiental do ambiente. Embora o uso dessa biomassa tenha sido apenas ligeiramente estudada, alguns trabalhos já mostram a potencialidade desses resíduos, tratados por bioconversão ou extração, para obtenção de biocompostos ou moléculas de valor agregado (VÁSQUEZ et al., 2019).

Os compostos da casca do cacau podem ser empregados para eliminação antiviral, antibacteriana e radical (SAKAGAMI et al., 2008); como fertilizante potássico (SODRÉ et al., 2012); como pectina altamente acetilada na forma gel (VRIESMANN; AMBONI; PETKOWICZ, 2011); como ativador e potencial antioxidante (ABDUL KARIM et al., 2014; YAPO et al., 2013); dentre outros. Já os compostos do tegumento da amêndoa podem ser utilizados na alimentação animal (ARLORIO et al., 2001); como potencial antimicrobiano (BADIYANI et al., 2013); como descontaminante ambiental (FIORESI et al., 2017); dentre outros. Por fim, o suco da polpa de cacau pode ser uma fonte alternativa de pectina comercial semelhante àquelas extraídas de maçãs e limões (ADOMAKO, 1972) e pode produzir bebidas alcoólicas com níveis padrão de compostos voláteis (ou seja, álcoois, ésteres e aldeídos mais altos), baixa concentração de metanol e alta aceitabilidade em relação ao aroma e aceitabilidade geral em comparação com outros vinhos de frutas (TAKRAMA et al., 2015); no entanto, mais estudos são necessários para aceitação do valor comercial desse subproduto.

Ressalta-se que, para que estas utilizações sejam realizadas, necessita-se de um pré-processamento dos resíduos para obtenção das matérias primas (moléculas e biocomponentes extraídos). Porém, a utilização dos resíduos agrícolas em geral, já estudados para produção de compósitos, de forma *in natura*, mostra a possibilidade de os resíduos da indústria cacauceira (como a casca e o tegumento) também serem aproveitados para esse fim.

2.2 Compósitos com potencial de produção a partir de resíduos agroindustriais

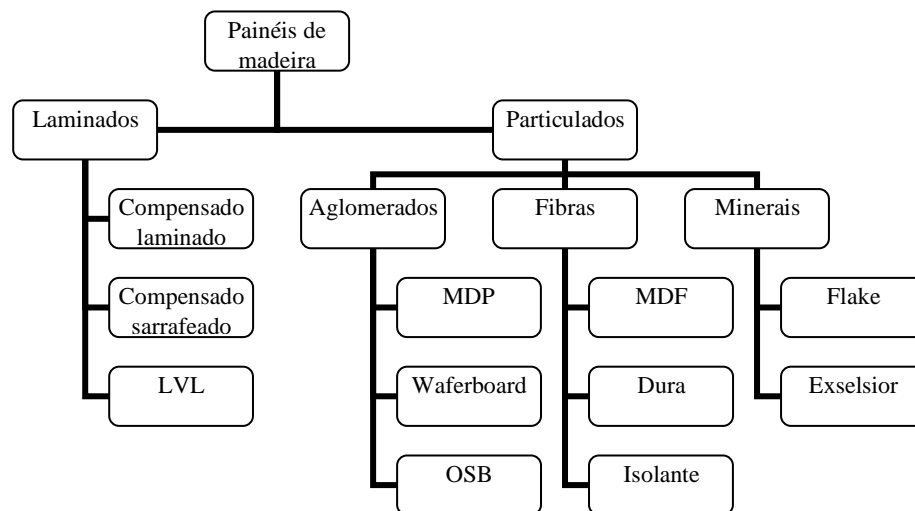
2.2.1 Painel de partículas de média densidade – MDP

Os painéis de madeira surgiram devido à crescente demanda por madeira maciça como um produto que pudesse substituí-la mantendo e, até mesmo, melhorar suas propriedades como em relação à instabilidade dimensional e custo. A partir do início da produção de compensados nos Estados Unidos, vários tipos de painéis de madeira foram surgindo até hoje,

buscando sempre novos produtos com melhor relação custo/benefício, para finalidades específicas a que se destinam (MENDES et al., 2010).

Dessa forma, os painéis podem ser definidos como produtos compostos de elementos da desagregação da madeira, como lâminas, sarrafos, partículas e fibras (Figura 4), que posteriormente são reconstituídos através de ligação adesiva (MESQUITA et al., 2015).

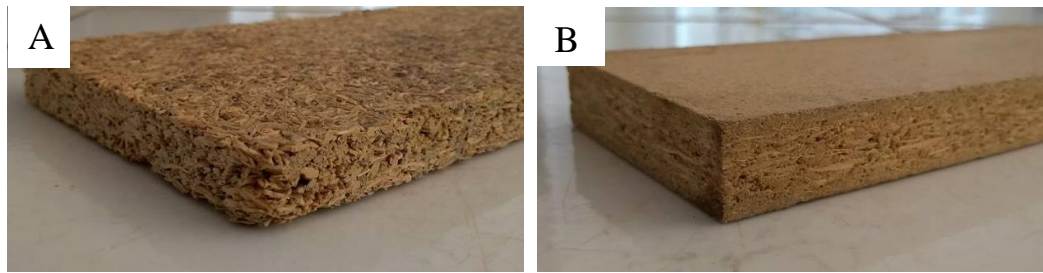
Figura 4 - Classificação dos painéis de madeira.



Fonte: Iwakiri et al. (2005)

De acordo com Iwakiri (2005), no Brasil os aglomerados começaram a ser produzidos em 1966 e passaram por vários questionamentos, principalmente, quanto às limitações técnicas, como alta absorção de água e inchamento em espessura, usabilidade de bordos e problemas quanto à fixação de parafusos. Assim, com o decorrer do tempo, novas tecnologias foram incorporadas fazendo com que surgissem os painéis de média densidade – MDP. Devido a isso, estes passaram a ser conhecidos como a evolução do aglomerado convencional principalmente por ser composto de três camadas com diferentes granulometrias e adesivos mais resistentes (Figura 5).

Figura 5 - Comparativo entre o painel aglomerado convencional (A) e o MDP (B) dando destaque para as diferentes granulometrias em suas camadas.



Fonte: Da autora (2020).

Atualmente, as matérias primas mais empregadas para confecção de painéis de madeira provêm de florestas plantadas, sendo principalmente do gênero *Eucalyptus e Pinus*. No Brasil, a área de floresta plantada dedicada ao segmento de painéis de madeira juntamente com o de pisos laminados equivale a 6% do total que também se destina à celulose e papel, siderurgia e carvão vegetal, entre outros (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBA, 2019). Segundo mesma fonte, em 2018 as produções de MDF/HDF, MDP e HB (chapa dura) aumentaram 2,5%, 3,4% 0,4% respectivamente, em relação ao ano anterior. Dessa forma, a produção brasileira de painéis de madeira reconstituída foi de 8,2 milhões de metros cúbicos em 2018, um aumento de 2,8% em relação a 2017.

Em 2018, o segmento brasileiro de painéis de madeira reconstituída ocupou o 8º lugar no ranking mundial dos maiores produtores, mesma posição em relação ao ano anterior sendo 23 unidades produtoras distribuídas em todo Brasil, mas principalmente nas regiões Sul e Sudeste (IBA, 2019). Toda essa produção se destina principalmente à fabricação de móveis, divisórias e componentes de aparelhos eletroeletrônicos (IWAKIRI, 2005).

Os principais fatores que influenciam na qualidade dos painéis particulados são os parâmetros utilizados no processo e as características inerentes à matéria prima. De acordo com Weber & Iwakiri (2015), em relação à matéria-prima, as características da madeira como densidade, pH, extrativos e geometria das partículas interferem no processo de colagem e qualidade dos painéis produzidos. Assim, é importante o conhecimento a cerca dessas variáveis para obtenção de um produto de qualidade.

Como é crescente a demanda por madeira na indústria de painéis e a escolha da matéria prima é um dos principais fatores de qualidade, pesquisas vêm sendo feitas para incorporar subprodutos lignocelulósicos nesses produtos. Assim, pode-se destacar o bagaço de cana-de-açúcar (BATTISTELLE; MARCILIO; LAHR, 2009; FIORELLI et al., 2011; FREIRE et al., 2011; MENDES et al., 2012); sabugo de milho (SCATOLINO et al., 2013,

2015); casca de mamona (SILVA et al., 2018); casca de arroz (CÉSAR et al., 2017); bagaço de sorgo (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2017); pergaminho do grão de café (SCATOLINO et al., 2017); madeira do cafeeiro (DA SILVA CÉSAR et al., 2014); podas de erva mate (CARVALHO et al., 2015); pseudocaule da bananeira (GUIMARÃES et al., 2014); casquilho de soja (GUIMARÃES et al., 2019); palha de milho (SILVA et al., 2015a); dentre outros.

A viabilidade de uso destes materiais é analisada a partir de testes físicos e mecânicos nos painéis e têm-se mostrado potencialidades de utilização. Em suma, ressalta-se que qualquer material lignocelulósico pode ser utilizado para produção de chapas reconstituídas, podendo-se, ainda, misturar diferentes tipos de madeira ou associar as partículas de madeira a outros materiais com potencialidades (SORATTO et al., 2013; TRIANOSKI et al., 2011).

2.2.2 Compósito polimérico – WPC

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica além de causar impactos no meio ambiente (DE PAULA; DA SILVA, 2016). Porém, a produção global de plásticos ainda é crescente, podendo chegar a 550 milhões de toneladas de plásticos virgens em 2030, com volume de descarte em aterros e na natureza cada vez maior (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

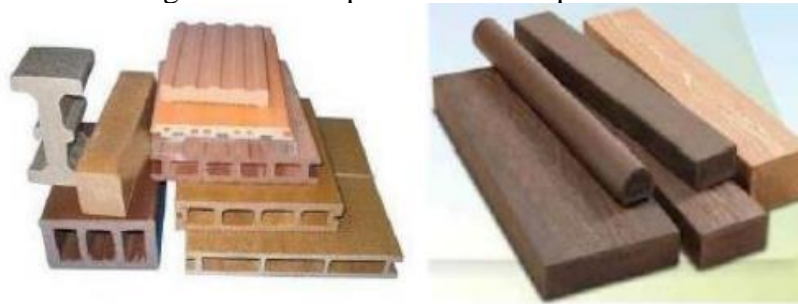
Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos plásticos. Dentre estes estão: a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda (DE PAULA; DA SILVA, 2016). Porém, observa-se que a reciclagem ainda é feita de forma superficial. O Brasil, por exemplo, é o 4º maior gerador de resíduos plásticos do mundo sendo 11,3 milhões de toneladas em 2016 com apenas 1,28% desse total encaminhado para reciclagem, um dos menores índices do mundo e bem abaixo da média global, que é de 9% (KAZA et al., 2018).

Dessa forma, as crescentes discussões que envolvem o aquecimento global aliadas à problemática relacionada à morte de organismos marinhos fez com que a conscientização sobre o descarte do plástico (dificuldades e alto custo de reciclagem, encargos ambientais) seja aumentada. Viu-se cada vez mais a necessidade de buscar medidas para o

reaproveitamento destes, a fim de minimizar impactos ambientais, sociais e econômicos. Aliado a isso, observa-se que a demanda por produtos que sejam ecológicos e sustentáveis vem crescendo. Isso se deve, associado à outros fatores, à tímida transição da sociedade impulsionada pelo consumismo para uma sociedade que respeita e aprecia os aspectos de ecoeficiência e aparência (NAZÁRIO et al., 2016).

Nesse sentido, o compósito madeira plástica – WPC vem ganhando espaço por ser um produto ecológico (biocompósitos ou eco-compósitos) (Figura 6). Ainda, ele ajuda a criar um método mais responsável e eficiente de obtenção de recursos, pois contém materiais e subprodutos de resíduos de madeira podendo-se também utilizar polímeros reciclados em sua composição e, estão alinhados com o princípio da utilização em cascata e da eficiência dos recursos (TEUBER et al., 2015).

Figura 6 - Exemplos de madeira plástica.



Fonte: Nazário et al. (2016)

O termo ‘compósito’ trata de um material que possui duas ou mais fases distintas, sendo uma delas contínua (matriz) e a outra dispersa (reforço) (CALLISTER JUNIOR, W. D. RETHWISCH, 2016). No caso do WPC, o material polimérico equivale à matriz e as fibras ou partículas de madeira se comportam como reforço. O interesse na criação dos compósitos pelo homem se deu a partir das limitações encontradas nos materiais puros. Dessa forma, a ideia seria unir as melhores características dos materiais para a criação de um novo material com propriedades melhoradas em relação aos seus constituintes de forma unitária (NAZÁRIO et al., 2016; TALGATTI et al., 2017).

Os primeiros projetos de madeira plástica que se têm conhecimento são da década de 50, e utilizaram pó de madeira e polipropileno na fabricação de partes internas de carros (NAJAFI, 2013). A partir de então, o interesse nesse produto se tornou mais amplo, abrangendo a indústria automotiva, aeronáutica, moveleira e de construção civil fazendo com que estes compósitos poliméricos, com matriz virgem ou reciclada, e que façam uso de

biomassa vegetal, como reforço ou carga, sejam cada vez mais estudados (NAJAFI, 2013; SHAH, 2014; TEUBER et al., 2015).

Uma das grandes vantagens de produzir esse tipo de material é que as fibras naturais utilizadas estão disponíveis em grandes quantidades por todo o mundo e trata-se de um recurso renovável, além de alguns estudos demonstrarem que as mesmas já apresentam excelentes propriedades mecânicas e ainda desempenham outras funções, como isolante térmico e acústico (MANZINI, 2008). Além disso, em relação à madeira, o WPC apresenta melhores propriedades em relação à impermeabilidade, durabilidade, resistência a microrganismos, aceita processos tradicionais da marcenaria, é reciclável e pode ser utilizada para diversos fins similar a madeira comum (NAZÁRIO et al., 2016; SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE, 2014).

Com o intuito de desenvolver materiais ainda mais diversificados, a incorporação de novas matrizes e reforços vem sendo estudada, utilizando os resíduos agroindustriais como matérias primas. A respeito disso podem ser citados compósitos com matriz de polipropileno com resíduo de café (GARCÍA-GARCÍA et al., 2015), PEBD com fibra de pseudo caule de banana (JORDAN; CHESTER, 2017), poliéster com fibra de eucalipto (PEREIRA et al., 2019), poliestireno com resíduo de desdobro (TALGATTI et al., 2017), polipropileno com resíduo de madeira (CORREA et al., 2003), PEBD com resíduos de eucalipto, sabugo de milho e grãos (GEORGOPOULOS et al., 2005), poliestireno de alto impacto com fibras de coco verde (PEREIRA et al., 2017), poliéster com resíduo de cortiça (DE OLIVEIRA et al., 2017), dentre outros.

Dentro desse campo, têm-se uma ampla gama de variações e técnicas que podem ser aplicadas para produzir o compósito madeira plástica de modo a atender a finalidade requerida, seja por injeção, extrusão ou compressão e ainda pode-se ser incorporado aditivos necessários para finalidades específicas (SPEAR; EDER; CARUS, 2015). Dessa forma, sua utilização vai desde utensílios domésticos e de decoração até elementos de construção civil como decks, chapas, portas, revestimento de janelas, dentre outros. Ainda, a fabricação e utilização desse compósito tem como principais vantagens serem mais leves, menos abrasivos, renováveis e de baixo custo.

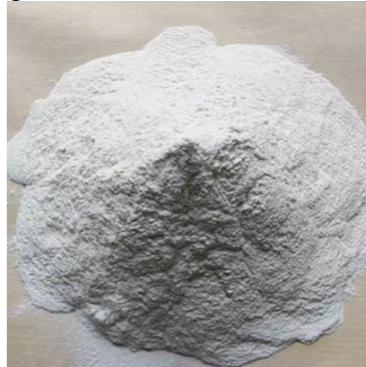
A diversificação das matérias primas para a fabricação de compósitos reconstruídos poderá beneficiar o setor florestal, ao passo que a fabricação industrial poderá aumentar, sem que haja necessidade de implantação de novos maciços florestais (TALGATTI et al., 2017). Ressalta-se que a produção de 200 toneladas de madeira plástica por mês reduz, em seis anos de produção, o corte de 180 mil árvores (SEBRAE, 2014). Além dessa vantagem, também

pode-se citar que com a produção do WPC, têm-se uma evidente diminuição de lixos sólidos tornando-os recicláveis, maior vida útil dos aterros sanitários, menores contaminações de solos e lençol freático, dentre outros (NAZÁRIO et al., 2016).

2.2.3 Compósito à base de gesso

O termo gesso, na forma que se encontra disponível no mercado, se refere a um pó branco, de elevada finura, equivalente ao cimento, elevada plasticidade da pasta, aderência e endurecimento rápido, pequeno poder de retração na secagem e estabilidade volumétrica que garantem desempenho satisfatório (Figura 7). É comum que seja empregado o termo gipsita como sinônimo para gesso. Porém, essa denominação é mais adequada ao mineral em estado natural, enquanto a palavra “gesso” indica o produto calcinado (DOMÍNGUEZ, L. V; SANTOS, 2006).

Figura 7 - Gesso comercial fino.



Fonte: Da autora (2020).

O processo de transformação da gipsita em gesso ocorre com a calcinação e desidratação do mineral em temperaturas relativamente baixas (140°C – 150°C) (Figura 8). Quando comparado à fabricação do cimento, que exige altas temperaturas para seu processo (1400°C – 2000°C) e libera grande quantidade de gás carbônico devido à combustão necessária para sua desidratação e calcinação, o gesso é um aglomerante menos agressivo ao meio ambiente (PINTO, 2016).

Figura 8 - Processamento do gesso.



Fonte: Associação Brasileira do Drywall (2012).

O uso do gesso se desenvolveu ao longo dos anos sendo um dos materiais de construção mais antigos que se conhece e é empregado predominantemente na construção civil atuando como revestimento e fundição. O gesso para revestimento é utilizado para revestir paredes e tetos de ambientes internos e secos, enquanto o gesso para fundição é o material empregado na fabricação de placas convencionais, blocos de gesso e chapas de gesso acartonado (JOHN; AGOPYAN; PRADO, 1997).

O consumo desses materiais provenientes do gesso tem apresentado crescimento principalmente devido à facilidade e a rapidez da instalação das chapas, bem como facilidade de moldagem. Trata-se de materiais excelentes para fabricação de elementos de acabamento e decoração, como molduras e sancas, uma vez que pode proporcionar uma superfície lisa de ótimo acabamento, tanto em revestimento de argamassa (o qual dispensa a necessidade de massa corrida na pintura, diferentemente do revestimento em argamassa convencional), quanto em painéis ou adornos (PINTO et al., 2016).

Dessa forma, o uso já consolidado do gesso, e ainda em ascensão, aliado à busca pelo desenvolvimento de materiais inovadores e sustentáveis na construção civil fez com que a criação de compósitos a base desse material fossem cada vez mais estudados. Materiais como fibras de vidro, contrafortes de calçados, fibras de sisal, polpa de celulose e partículas de madeira, cortiça, mica e vermiculita, partículas de borracha de pneus reciclados e resíduos industriais têm sido usados para pesquisa e produção desse compósito, como materiais de reforço, obtendo resultados satisfatórios em relação às propriedades do gesso puro (PINTO et al., 2016; SERHAT BAŞPINAR; KAHRAMAN, 2011; SERNA et al., 2012). Atualmente, procura-se incorporar subprodutos de outras indústrias, buscando-se obter materiais menos

agressivos ao ambiente, mais econômicos, duráveis, resistentes e com elevada ductilidade (VILA-CHÃ, 2012).

Nesse contexto, a agroindústria brasileira apresenta inúmeros resíduos lignocelulósicos com potencialidades de utilização em compósitos a base de gesso, seja em forma de fibras ou partículas, por se tratar de um material renovável, abundante e com boas propriedades mecânicas. Como exemplo, têm-se trabalhos com resíduos de madeira de demolição (MORALES-CONDE; RODRÍGUEZ-LIÑÁN; PEDREÑO-ROJAS, 2016), cinzas de bagaço de cana (MEDINA ALVARADO; et al, 2015), mucilagem de cacto (MAGALHÃES; ALMEIDA, 2010), fibras de bananeira e papel kraft (NORONHA, 2014), fibras do caule do algodão (LI et al., 2003), fibra de palmeira (BRAIEK et al., 2017), fibra de abacá (IUCOLANO et al., 2015), dentre outros.

A inclusão de resíduos lignocelulósicos em compósitos a base de gesso, vem proporcionando melhorias ao produto como maior leveza, ductilidade, maior resistência a altas temperaturas, maior resistência ao choque, menor absorção de água, melhor comportamento acústico, dentre outras (MORALES-CONDE; RODRÍGUEZ-LIÑÁN; PEDREÑO-ROJAS, 2016; RIBEIRO et al., 2014). Ainda, utilizar esses resíduos traz grande impacto do ponto de vista ambiental e econômico, pois gera uma redução potencial de custos em tratamento ou eliminação dos mesmos além de evitar danos do meio ambiente com o descarte inadequado.

3 CONCLUSÃO

O tegumento da amêndoa do cacau apresentou interessantes propriedades para produção dos compósitos tendo como principais influências sua baixa densidade, sua estrutura porosa e seus constituintes químicos.

Em relação ao painel de média densidade, houve aumento da razão de compactação influenciando tanto as propriedades físicas, com o aumento da higroscopicidade, quanto as propriedades mecânicas, com a redução de resistências. Considerando as variáveis analisadas, a inclusão de até 23% do resíduo de cacau em substituição à madeira de pinus no miolo dos painéis pode ser feita pois atende a normalização de todas as propriedades físicas e mecânicas de painéis MDP para uso interno.

Em relação ao compósito polimérico, a adição de resíduo na matriz de polietileno de baixa densidade reciclado resultou em um produto final mais leve. Houve pequeno aumento da umidade e absorção de água. Constatou-se também diminuição da resistência à tração e do alongamento indicando maior rigidez do material. Este resultado é considerado benéfico tendo em vista que o polímero tem baixa rigidez, o que por vezes restringe seu uso. Para aplicação do compósito na produção de materiais, conclui-se que sua formulação (teor de resíduo e polímero) pode se adequar às propriedades requeridas do produto final.

Em relação ao compósito à base de gesso, os reforços adicionados resultaram em um produto final mais leve com menor umidade e absorção de água, sendo um ótimo resultado tendo em vista o alto caráter hidrofílico do gesso puro e que restringe seu uso. Ainda, houve melhoria da resistência térmica e no isolamento acústico. Para as propriedades mecânicas, houve diminuição de valores de modo que, para atendimento normativo, a inclusão de até 8,15% do resíduo de cacau como reforço tem viabilidade de ser utilizado no compósito.

Em suma, observou-se que o fator mais limitante para utilização do resíduo nos materiais foi seu alto teor de extrativos totais, que influenciou na interação das partículas com as matrizes utilizadas. Porém, se tratando de uma matéria prima *in natura*, observa-se viabilidade de uso desse resíduo para produção e comercialização dos compósitos, respeitando os limites estabelecidos.

Por fim, entende-se que este trabalho pode apoiar as mudanças nos padrões de produção e consumo, tornando os processos cada vez mais sustentáveis e inovadores. Dessa forma, a utilização e valorização do resíduo do processamento do cacau em substituição aos recursos primários já amplamente explorados, nos aproxima cada vez mais da ideia de sustentabilidade em todas as áreas da sociedade.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KARIM, A. et al. Phenolic composition, antioxidant, anti-wrinkles and tyrosinase inhibitory activities of cocoa pod extract. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 14, n. 1, p. 381, 7 dez. 2014.
- ADOMAKO, D. Cocoa pod husk pectin. **Phytochemistry**, v. 11, n. 3, p. 1145–1148, 1972.
- ARLORIO, M. et al. Characterization of Pectins and Some Secondary Compounds from *Theobroma cacao* Hulls. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 5, p. 653–656, jun. 2001.
- BADIYANI, B. K. et al. Chocolate Disinfectant: Effectiveness of Cocoa Bean Husk Extract on *Streptococcus mutans* in Used Toothbrushes. **IJOCR**, v. 1, n. 1, p. 7–10, 2013.
- BATTISTELLE, R. A. G.; MARCILIO, C.; LAHR, F. A. R. Emprego do bagaço da cana-de-açúcar (*saccharum officinarum*) e das folhas caulinares do bambu da espécie *dendrocalamus giganteus* na produção de chapas de partículas. **Minerva**, v. 5, n. 3, p. 297–305, 2009.
- BRAIEK, A. et al. Estimation of the thermophysical properties of date palm fibers/gypsum composite for use as insulating materials in building. **Energy and Buildings**, v. 140, p. 268–279, 2017.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 2016.
- CARVALHO, A. G. et al. Efeito da adição de resíduos de poda da erva-mate em painéis aglomerados. **Revista Arvore**, v. 39, n. 1, p. 209–214, 2015.
- CÉSAR, A. A. D. S. et al. Transformação da casca de arroz em um produto de maior valor agregado: Potencial para a produção de painéis particulados. **Ciencia Florestal**, v. 27, n. 1, p. 303–313, 2017.
- CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros**, v. 13, n. 3, p. 154–165, 2003.
- DA SILVA CÉSAR, A. A. et al. Use of coffee plant stem in the production of conventional particleboards. **Key Engineering Materials**, v. 600, p. 703–708, mar. 2014.
- DE OLIVEIRA, H. et al. All natural cork composites with suberin-based polyester and lignocellulosic residue. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. May, p. 843–849, 2017.
- DE PAULA, W. F. P.; DA SILVA, L. P. Preparação e caracterização de resíduo pós-industrial de madeira plástica reforçados com resíduos de pó de madeira. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 2, n. 1, p. 114–124, 2016.
- DOMÍNGUEZ, L. V.; SANTOS, A. G. **Manual del Yeso**. CIE Inversiones Editoriales Dossat-2000. 2006. 272 p.

- ESTIVAL, K. G. et al. Da política dos coronéis do cacau aos espaços de participação política: estudo de caso da câmara setorial do cacau no Brasil. **Revista de Ciências Gerenciais**, v. 18, n. 27, p. 43–52, 2014.
- ESTIVAL, K. G. S.; LAGINESTRA, A. M. A construção dos mercados de qualidade do cacau no Brasil. **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão , Rio de Janeiro**, p. 24, 1 jan. 2015.
- FIORELLI, J. et al. Painéis de partículas à base de bagaço de cana e resina de mamona – produção e propriedades. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 4, 20 set. 2011.
- FIORESI, F. et al. Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 92–97, 15 maio 2017.
- FREIRE, C. DE S. et al. Propriedades físicas de painéis aglomerados comerciais confeccionados com bagaço de cana e madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 2, p. 178–185, 2011.
- GARCÍA-GARCÍA, D. et al. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 256–265, set. 2015.
- GEORGOPOULOS, S. T. et al. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2 SPEC. ISS., p. 303–312, 2005.
- GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 5 jul. 2017.
- GONÇALVES, M. F.; CARNEIRO, W. M. A.; SENA, J. V. C. A Cadeia Produtiva do Cacau na Bahia: uma análise à Luz da Nova Economia Institucional. **Faculdades Cearenses em Revista**, v. 2, n. 2, p. 55–68, 2010.
- GUIMARÃES, B. M. R. et al. Chemical treatment of banana tree pseudostem particles aiming the production of particleboards. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 1, p. 43–49, 2014.
- GUIMARÃES, I. L. et al. Aproveitamento do casquilho de soja para a produção de painéis aglomerados convencionais de baixa densidade. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias - Brazilian Journal of Agricultural Sciences**, v. 14, n. 2, p. 1–6, 2019.
- GUIMARÃES JUNIOR, J. B. et al. Inclusão de resíduo da cultura de sorgo em painéis aglomerados de eucalipto. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 88, p. 435, 11 jan. 2017.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBA. **Relatório 2019**. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Acesso em: 23 jun.2020.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS - IBGE. **Levantamento**

sistemático da produção agrícola - 2018. Disponível em:

<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>. Acesso em: 23 jun. 2020.

IUCOLANO, F. et al. Mechanical behavior of plaster reinforced with abaca fibers.

Construction and Building Materials, v. 99, p. 184–191, 2015.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída.** 2005, 274 p.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V.; PRADO, T. DE A. Durabilidade de compósitos de cimentos e fibras vegetais. **Anais**, 1997.

JORDAN, W.; CHESTER, P. **Improving the Properties of Banana Fiber Reinforced Polymeric Composites by Treating the Fibers.** Procedia Engineering. **Anais...Elsevier Ltd**, 2017

KAZA, S. et al. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.** Washington: 2018, 295 p.

LEE, C. et al. A comprehensive review on bast fiber retting process for optimal performance in fibers reinforced polymer composites. **Preprints**, nov. 2019. Disponível em:

<www.preprints.org>. Acesso em: 20 jan. 2020.

LI, G. et al. Properties study of cotton stalk fiber/gypsum composite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 43–46, 2003.

MAGALHÃES, A. C. T. V. DE; ALMEIDA, J. G. DE. O uso da mucilagem de cacto em pastas de gesso: efeitos na absorção de água e na resistência à flexão estática. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 1, p. 139–151, mar. 2010.

MANZINI, E. **Design para a inovação social e sustentabilidade.** Rio de Janeiro: 2008, 104 p.

MEDINA ALVARADO, R.; et al. **Reuse of organic waste type in the development of ecoefficient and sustainable composites.** Congreso internacional de construcción sostenible y soluciones ecoeficientes. **Anais...2015**

MENDES, R. F. et al. Effect of the incorporation of coffee husks on the physico-mechanical properties of Eucalyptus urophylla S.T. Blake particleboards. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 34, n. 3, p. 610–617, 2010.

MENDES, R. F. et al. Efeito da associação de bagaço de cana, do tipo e do teor de adesivo na produção de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, v. 22, n. 1, 30 mar. 2012.

MESQUITA, R. G. D. A. et al. Inclusão de feixes de sisal na produção de painéis MDP de eucalipto. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 43, n. 105, p. 75–82, 2015.

MORALES-CONDE, M. J.; RODRÍGUEZ-LIÑÁN, C.; PEDREÑO-ROJAS, M. A. Physical and mechanical properties of wood-gypsum composites from demolition material in

- rehabilitation works. **Construction and Building Materials**, v. 114, n. 2016, p. 6–14, 2016.
- MINISTÉRIO PÚBLICO DO TRABALHO - MPT. **Cadeia produtiva do Cacau - Avanços e desafios rumo à promoção do trabalho decente: análise situacional**. 2018. 68 p.
- NAJAFI, S. K. Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review. **Waste management**, 2013, 8 p.
- NAZÁRIO, G. F. et al. Madeira plástica: Uma revisão conceitual. **Revista Engenharia em Ação UniToledo**, v. 1, n. 1, p. 54–71, 2016.
- NORONHA, L. L. **Elementos construtivos e de proteção térmica à base de gesso e resíduos agroindustriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal de Paraíba, 2014.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. **Transformando nosso mundo: A Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: <http://www.agenda2030.com.br/>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- PEREIRA, G. B. et al. Caracterização de compósitos de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) reforçados com fibras de coco verde para eventual aplicação na indústria automobilística. **Cadernos UniFOA**, n. 34, p. 15–22, 2017.
- PEREIRA, I. D. O. **Viabilidade da utilização da casca de cacau como combustível no aquecimento de ar para secagem de amêndoas de cacau**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 2013.
- PEREIRA, T. G. T. et al. Effect of reinforcement percentage of eucalyptus fibers on physico-mechanical properties of composite hand lay-up with polyester thermosetting matrix. **Journal of Natural Fibers**, v. 16, n. 6, p. 806–816, 2019.
- PIASANTIN, F.; SAITO, C. Caracterização do cultivo de cacau na Região Econômica Litoral Sul, Sudeste da Bahia. **Revista Estudo & Debate**, v. 19, n. 2, p. 63–80, 2012.
- PINHEIRO, I. R.; SILVA, R. O. Reaproveitamento dos resíduos sólidos da indústria cacauzeira. **Blucher Proceedings**, p. 95–99, 2017.
- PINTO, N. A. et al. Avaliação de matriz de gesso com incorporação de borracha de pneus para utilização na construção civil. **Revista Tecnológica**, v. 25, n. 1, p. 103–117, 2016.
- RAMÔA JÚNIOR, A. G. A. **Comportamento cinético de compostos polifenólicos e enzimas oxidativas na fermentação de cacau na Amazônia**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, 2011.
- RIBEIRO, S. et al. Compósitos obtidos de resíduos de papel, reforçados com pó de serragem e de gesso. **Engineering and Science**, v. 2, p. 1–9, 2014.
- SAKAGAMI, H. et al. Anti-HIV and vitamin C-synergized radical scavenging activity of

- cacao husk lignin fractions. **In vivo (Athens, Greece)**, v. 22, n. 3, p. 327–32, 2008.
- SCATOLINO, M. V. et al. Use of maize cop for production of particleboard. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 37, n. 4, p. 330–337, 2013.
- SCATOLINO, M. V. et al. Thermal stability of pinus oocarpa and maize cob particleboards. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, n. 4, p. 348–354, 31 ago. 2015.
- SCATOLINO, M. V. et al. Madeira de eucalipto e pergaminho de café na produção de aglomerados: Propriedades físicas e mecânicas. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 41, n. 2, p. 139–146, 2017.
- SERHAT BAŞPINAR, M.; KAHRAMAN, E. Modifications in the properties of gypsum construction element via addition of expanded macroporous silica granules. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3327–3333, ago. 2011.
- SERNA, Á. et al. Improvement of gypsum plaster strain capacity by the addition of rubber particles from recycled tyres. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 633–641, out. 2012.
- SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE. **Sustentabilidade - Relatório de inteligência**. 2014.
- SHAH, D. U. Natural fibre composites: Comprehensive Ashby-type materials. **Journal of materials&design**, mai. 2014. 39 p.
- SILVA, A. F. et al. Estrutura e renda da cadeia produtiva do cacau e chocolate no Brasil. **Revista de Economia e Agronegócio**, v. 15, n. 3, 2017.
- SILVA, D. W. et al. MDP com partículas de eucalipto e palha de milho. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 853–862, 1 dez. 2015a.
- SILVA, D. W. et al. Addition of different proportions of castor husk and pine wood in particleboards. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 1, p. 139–145, 1 jan. 2018.
- SILVA, R. B. et al. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 4, p. 321–334, dez. 2015b.
- SODRÉ, G. A. et al. Extrato da casca do fruto do cacau como fertilizante potássico no crescimento de mudas de cacau. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 3, p. 881–887, set. 2012.
- SORATTO, D. N. et al. Efeitos da adição de cavaco com casca na qualidade de painéis MDP produzidos com *Eucalyptus* sp. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 4, n. 1, p. 46–59, 2013.
- SPEAR, M. J.; EDER, A.; CARUS, M. Wood polymer composites. **Wood composites**, p. 195–249, 2015.

- TAKRAMA, J. F. et al. Optimization of cocoa pulp juice fermentation with yeast starter cultures of cocoa heap fermentations. **Journal of Agricultural Science and Food Technology**, v. 1, n. 3, p. 22–33, 2015.
- TALGATTI, M. et al. Compósito madeira-plástico a partir de resíduos de três espécies florestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 37, n. 91, p. 277, 2017.
- TEUBER, L. et al. Wood polymer composites and their contribution to cascading utilisation. **Journal of Cleaner Production**, 2015.
- TRIANOSKI, R. et al. Viabilidade da utilização de *Acrocarpus fraxinifolius* em diferentes proporções com *Pinus* spp. para produção de painéis aglomerados. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 91, p. 343–350, 2011.
- VÁSQUEZ, Z. S. et al. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. **Waste Management**, v. 90, p. 72–83, 2019.
- VILA-CHÃ, N. **Estudo de um material compósito à base de gesso e cortiça**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia civil) - Universidade do Minho, 2012.
- VRIESMANN, L. C.; AMBONI, R. D. DE M. C.; PETKOWICZ, C. L. D. O. Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): Composition and hot-water-soluble pectins. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 1173–1181, jul. 2011.
- WEBER, C.; IWAKIRI, S. Utilização de resíduos de compensados, MDF e MDP para produção de painéis aglomerados. **Ciencia Florestal**, v. 25, n. 2, p. 405–413, 2015.
- YAPO, B. M. et al. Adding Value to Cacao Pod Husks as a Potential Antioxidant-Dietary Fiber Source. **American Journal of Food and Nutrition**, v. 1, n. 3, p. 38–46, 2013.
- ZUGAIB, A. C. C.; BARRETO, R. C. S. O mercado brasileiro de cacau: perspectivas de demanda, oferta e preços. **Agrotrópica**, v. 27, n. 3, p. 303–316, 31 dez. 2015.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 - POTENTIAL DESTINATION OF BRAZILIAN COCOA AGRO-
INDUSTRIAL WASTES FOR PRODUCTION OF MATERIALS WITH HIGH ADDED
VALUE

(Submetido no periódico Waste Management – Versão preliminar)

Potential destination of Brazilian cocoa agro-industrial wastes for production of materials
with high added value

Maria Cecília Ramos de Araújo Veloso^a (mariacaraveloso@outlook.com), Marina Rates Pires^a (marinarates@hotmail.com), Luciana Silva Villela^a (lucianavillela_3@hotmail.com), Mário Vanoli Scatolino^{a*} (mario_paraíso@hotmail.com), Thiago de Paula Protásio^b (depaulaprotasio@gmail.com), Lourival Marin Mendes^a (lourival@ufla.br), José Benedito Guimarães Júnior^c (jose.guimaraes@deg.ufla.br)

^a *Department of Forest Sciences – DCF, Federal University of Lavras – UFLA, University Campus, Doutor Sylvio Menicucci Av., POB 3037, Lavras, MG, Brazil*

^b *Federal Rural University of the Amazon - UFRA, Campus Parauapebas, CEP 68515-000, Parauapebas, Pará, Brazil*

^c *Department of Engineering – DEG, Federal University of Lavras – UFLA, University Campus, Doutor Sylvio Menicucci Av., POB 3037, Lavras, MG, Brazil*

**corresponding author: marioufla@estudante.ufla.br
+55 035 9 8433 2968*

Abstract: Agricultural wastes are generated in large quantities in Brazil, being improperly discarded. The application of these wastes for production of materials could contribute to reduce major environmental problems. This research investigated the possible destination for cocoa almond husk waste by insertion in the core layer of Medium Density Particleboards (MDPs) and its influence on the physical and mechanical properties of the panel. The core layers of the MDPs were composed by different percentages of substitution of pine wood by waste: 0, 25, 50, 75 and 100%. The targeted density of the panels was fixed around 0.7 g.cm³ bonded by urea-formaldehyde. The chemical analysis and basic density of the lignocellulosic

raw materials were performed. Modulus of rupture (MOR), modulus of elasticity (MOE), water absorption and thickness swelling (both in 2 and 24 h) of the MDPs were also investigated. The extractives content of cocoa waste ($34.82 \pm 0.13\%$) was higher than that found for pine wood ($4.03 \pm 0.17\%$). In low percentages, the inclusion of cocoa waste did not influenced significantly the physical and mechanical properties of the MDPs. Structural difference was observed between the core layer of the MDPs, mainly in relation to porosity and adhesive distribution. The results shows that the waste has potential to be used as raw material for the MDP, which can be used as furniture material, can be included up to 23% in the core layer for regulatory compliance. The promising alternative in waste management deserves to be highlighted in the current required sustainability context.

Keywords: Cocoa almond husk waste, core layer, porosity, hygroscopicity, mechanical properties.

1. Introduction

The cocoa (*Theobroma* spp.) is natural from the Amazon River watershed area. It is the main raw material of chocolate, made by roasting and milling of its dried almonds in an industrial or homemade process. According to the Food and Agriculture Organization (FAO, 2019), the area harvested from cocoa in Brazil in 2017 exceeded 590,000 ha, being concentrated mainly in the states of Bahia and Pará. The total production reached 234,809 t, being Brazil the sixth largest producer of cocoa in the world. The cocoa production is very significant in African countries as Cote d'Ivoire, Ghana and Nigeria. Among the products obtained, besides the conventional cocoa that represents 97% of the production, are the fine or aroma cocoa; organic cocoa; cocoa with certification of sustainability and cocoa with indication of origin (Estival et al., 2014).

The major concern regarding cocoa production is the amount of waste that its production chain generates. Among these, is the integument of the seed, more specifically the forehead, corresponding to the part surrounding the almond (Pinheiro and Silva, 2017). This by-product is generated in the milling industry and, according to Silva et al., (2015), a ton of almonds with 7% moisture can generate from 80 kg to 120 kg of integument after processing. Based on these data, it is possible to estimate that the production of this waste in 2017 was 21,435 t.

As usually occurs in agroindustries, these residues generated are mostly incorrectly discarded, used for burning in boilers or sold as agricultural cover. The inappropriate disposal of agro-industrial waste (for example: açai in Brazilian Amazon or cocoa in South of Bahia in Brazil) can cause health risks to the population due to environmental contamination or the proliferation of disease agents (Sato et al., 2019). Making better use of this waste is a very important thus, in addition to offering your valorization, it guarantees a sanitary quality of the environment as a whole.

In this sense, some studies show the potential of the cocoa almond integument, with its extracted and treated constituents, for use in food (Arlorio et al., 2001), as an antimicrobial potential (Badiyani et al., 2013), environmental decontamination (Fioresi et al., 2017) among others. On the other hand, also studies involving the addition of agricultural waste for the production of high-value materials are highlighted (Scatolino et al., 2019).

The agroindustrial sector facilitates the insertion of new alternatives since it generates by-products during the productive cycles, with great capacity of use in material production, including the reconstituted panel. The wood panels sector uses planted forest species for the different types of panels produced, especially eucalyptus and pine. However, it is known that any lignocellulosic material can be used for this purpose, and it is also possible to mix

different types of wood or associate the wood particles with other lignocellulosic materials (Scatolino et al., 2019; Soratto et al., 2013).

The incentive to use lignocellulosic waste is based not only on the increasing demand for wood in the panel industry, but also on the optimization and use of a by-product that would have no specific purpose. The production of panels by mixture of agricultural, agroindustrial and forest wastes has been widely reported on literature. Several authors used different wastes such as sugarcane bagasse (Soares et al., 2017; Battistelle et al. 2009; Fiorelli et al. 2011; Freire et al. 2011; Mendes et al. 2012); maize cob (Scatolino et al. 2013; Scatolino et al. 2015); Brazilian nut urchin (Nogueira et al., 2018); rice hulls (César et al. 2017; De Souza et al. 2017); sorghum bagasse (Guimarães Junior et al., 2017); coffee bean parchment (Scatolino et al., 2017); coffee wood (da Silva César et al., 2014); pruning of mate grass (Carvalho et al., 2015); pseudocaulis of the banana tree (Guimarães et al. 2014); soybean hulls (Guimarães et al., 2019) and castor husk (Silva et al. 2018).

The wood panel industry occupies a strong position in Brazil by the great variety of high value-added products made from this material (IBA, 2017), such as furniture, decorative and structural pieces. Among them, the Medium Density Particleboard (MDP) is one of the most important for furniture industry. This type of panel is considered an evolution of conventional particleboard due to the difference in particle size of the external layer and the core. The composition of these layers, regarding to the source material, has extreme importance in ensuring the good strength properties. The MDP external layer is strongly required when it comes to bending strength, since the bottom of the panel breaks down by tension. In addition, the panel core layer undergoes significant shear deformations during the static bending.

The different compositions of the MDP core layer, formed by several proportions of cocoa waste and pine wood and how it influences the physical and mechanical properties of

the panel are the novelty of the work since the core layer, which is formed by thicker particles in comparison to the external layers, is mechanically required because it undergoes detachment during the internal bond test and shear during static bending.

Also, the use of cocoa waste will allow a breakthrough in research on the use of waste biomass for production of materials. This contributes to the fulfillment of the goals of the ONU Agenda 2030 (United Nations Organization, 2015), especially N° 9, which deals, among other things, with inclusive and sustainable industrialization, and N° 12, which provides for standards of sustainable production and consumption. For the reutilization and waste management generated during the processing of cocoa, for particleboard production, is necessary establish the quality of panels, analyze the current values of cocoa wastes, and define the impact of insertion this waste on the physical and mechanical properties of MDPs. Factors as the chemical composition of the raw material and the level of particles aggregation may influence these properties.

The literature reports numerous studies regarding the production of conventional particleboards panels with mixtures of wood and agricultural wastes (da Silva César et al. 2014; Scatolino et al. 2013; Silva et al. 2018). On the other hand, researches involving different compositions of specific layers of the panel are scarce. In this sense, this research was proposed to evaluate the combination of pine wood and cocoa waste to produce the core layer of the MDP and its influence on the physical and mechanical properties of the panel.

2. Material and methods

2.1 Obtainment and preparation of material

The cocoa waste was obtained through the cocoa industry of southern of Bahia State, Brazil. The particles were milled in a hammer mill and and sieved through two sieves of 12

(1.68 mm) and 20 (0.841 mm) mesh for the MDPs production. The particles retained in the 20 mesh sieve was used, being their inclusion performed only in the core layer.

The *Pine oocarpa* wood logs (18 years) were collected from experimental planting located in Lavras, State of Minas Gerais, Brazil. The logs were placed in a tank with hot (60°C) for 24 h, until the lamination for obtainment of pine veneers with thickness 2mm, which were dried to remove the excess of moisture. The veneers were crushed in a hammer mill to produce the "sliver" particles. The resulted particles were classified in a sequence of sieves 12 (1.680 mm) – 20 (0.841 mm) – 35 (0.500 mm) mesh and forwarded to the core (retained in 20 mesh) and the faces (retained in 35 mesh) of the MDPs.

The particles were oven dried with forced air circulation until reach a moisture content of 3% (dry basis).

2.2 Characterization of the raw materials

The basic density of the pine wood was carried out following the procedures described in NBR 11941 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003a) standard. For the cocoa wastes, this property was determined according to the mentioned standard, with adaptation in the volume measurement. The particles were immersed in water until the saturation, to determine the volume of water displaced (immersion method), subsequently, the particles were taken to an oven at $105 \pm 2^\circ\text{C}$, where they remained until reaching a constant mass, in order to determine the dry mass (Martins et al., 2018). Basic density was obtained by the division of dry mass by saturated volume.

For chemical analysis were used particles retained between the sieves of 40 (0.420 mm) and 60 mesh (0.250 mm). Before the analysis, the sawdust was conditioned in an environment with $65 \pm 3\%$ relative humidity and temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$. The determination of total extractives was performed using toluene-ethanol and ethanol following the

methodology described in NBR 14853 (ABNT, 2010). For insoluble lignin, H₂SO₄ (72% v/v) was used as described by NBR 7989 (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010) and ash contents were determined according to the NBR 13999 (ABNT, 2003b) using a muffle furnace. The holocellulose content was determined by the procedure described by Browning (1963).

2.3 Production of the MDPs

The density of the MDPs was predetermined in 0.70 g/cm³. Three panels of each composition were produced, totaling fifteen panels. There was a gradual mass replacement of the pine wood by the cocoa waste in the core layer (Table 1).

Table 1. Different composition of the core layer (mass fraction).

Treatment	Core layer	
	Pine (%)	Cocoa waste (%)
<i>*Pin100</i>	100	0
<i>Pin75_cw25</i>	75	25
<i>Pin50_cw50</i>	50	50
<i>Pin25_cw75</i>	25	75
<i>**Cw100</i>	0	100

*Pine particles; **cocoa wastes

The adhesive urea-formaldehyde was used (solids amount 63% and viscosity 650 cP) in content 12% in the face and 10% in the core based on the dry mass of the particles. The adhesive was mixed to the particles in a rotary drum by a compressed air pistol. The mattress formed was pre-pressed at room temperature (pressure of 0.5 MPa), being posteriorly hot pressed during 8 minutes at a temperature of 160 °C and a pressure of 4 MPa. Metal delimiters with thickness 15 mm determined the final thickness of the panel. The MDPs were formed obeying the proportion 20/60/20 (face-core-face sequence) (Figure 1). The final

dimensions of the MDPs were 300 x 300 x 15 mm. The panels were conditioned in a climatized room ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ and relative humidity of $65 \pm 3\%$) for final cure of the adhesive and equalization of moisture.

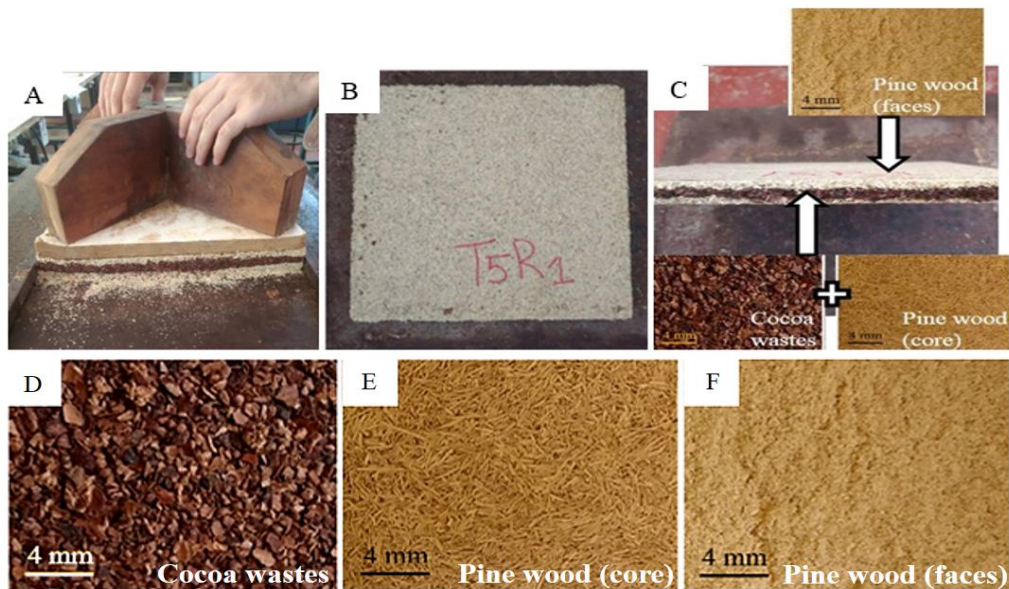


Figure 1. (A) Mattress formed, (B) panel pressed, (C) profile of the panel detailing the layers, lignocellulosic raw materials in detail: D) cocoa waste; E) pine wood particles used in the core and F) in the faces.

2.4 Evaluation of physical and mechanical properties

Water absorption and thickness swelling, both after 2 and 24 h of immersion were evaluated according to ASTM D-1037 (American Society For Testing And Materials, 2012) standard. Bulk density, janka hardness and internal bond were evaluated by NBR 14810-2 (ABNT, 2013). Modulus of elasticity (MOE) and modulus of rupture (MOR) in static bending were evaluated by the proceedings of DIN 52362 (Normem Fur Holzfaserplatten Spanplatten Sperrholz, 1982) standard. The compression ratio was calculated by dividing the bulk density of the panel by the bulk density of the raw material (Maloney, 1993; Scatolino et al. 2017).

2.5 Microstructure of the MDPs

Scanning electron microscopy (SEM) was performed in samples of the MDPs in intention to verify the details of their structure. The panel samples were glued to aluminum sample holder (*stubs*) with the aid of a double sided carbon tape and covered with gold before the analysis. The micrographs were obtained by a JMS 6510 (JEOL®) scanning electron microscope with a voltage of 10 kV.

2.6 Statistical analysis

The results were evaluated in a completely randomized design. As the objective of this study was to verify variations in results of physical and mechanical properties according to the increasing cocoa wastes percentage in the core layer, the data were subjected to ANOVA and analysis of regression, both at 5% of significance with the aid of Sisvar 5.6 Software (Ferreira, 2019).

3. Results and discussion

3.1 Physical properties of the panels

The moisture of the panels produced did not present a significant difference between the treatments studied (Figure 2A). All the compositions met the requirements stipulated in standard NBR 14810-2 (ABNT, 2013) that establish values of moisture content between 5% and 13%.

The moisture of a panel addresses its balance with the relative humidity and environmental temperature. This is directly influenced by production process such as pressing time and temperature, amount of adhesive, particle size and wood extractives (Iwakiri and Andrade, 2005). Thus, controlling variations in moisture loss or gain are of great importance for the proper use of each panel, since deformations related to this reaction to moisture contact are undesirable and are directly related to its other properties (Mendes et al. 2014).

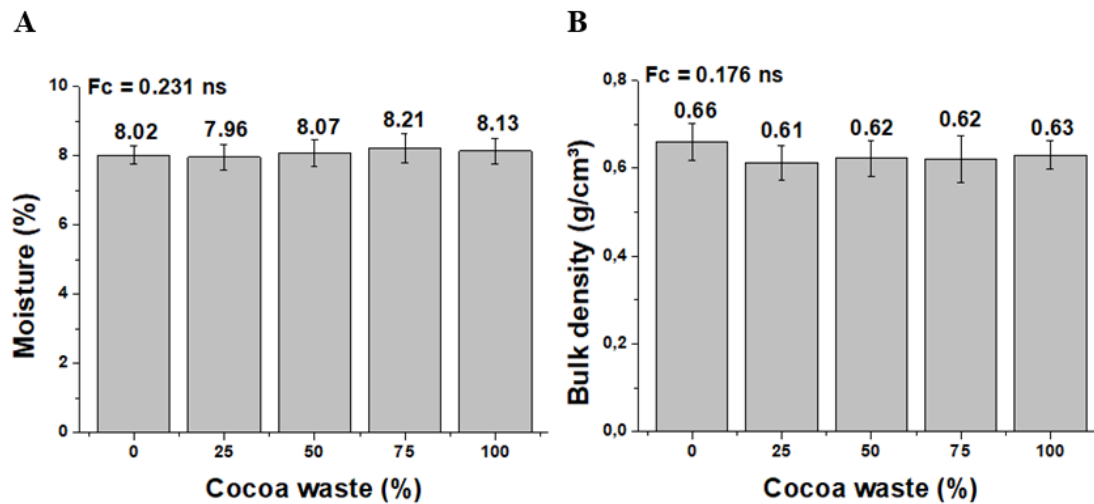


Figure 2. (A) Moisture and (B) Bulk density of the panels. ns = non-significant ($p \geq 0.05$).

The bulk density was not significantly affected with cocoa waste insertion (Figure 2B). The mean values of this property ranged from 0.61 to 0.66 g/cm³ and are similar to those found in pine industrial MDPs (0.612 g/cm³) and eucalyptus panels (0.623 g/cm³) studied by Oliveira et al. (2017). Thus, the panels can be characterized as medium density, according to the NBR 14810-2 (ABNT, 2013) classification which establishes a range from 0.55 to 0.75 g/cm³.

The values of bulk density were lower than the pre-established values of 0.70 g/cm³ due to the losses of material during the handling of the particles in the steps of adhesive application, formation of the mattress and pressing of the panels (Iwakiri et al., 2012; Martins et al., 2018). The compression ratio of the panels ranged from 1.3 to 2.0 (0% and 100% of cocoa waste, respectively). These results are due to the low density found for cocoa (0.215 g/cm³) compared to pine wood (0.447 g/cm³). Since the compression ratio is determined by the division of panel density by the density of the lignocellulosic material, this value increases as a higher percentage of cocoa is mixed with wood. This trend was also observed by other authors when studying particleboards composed by lignocellulosic materials (Scatolino et al.

2017; Silva et al. 2015; Soares et al. 2017; Silva et al. 2018; Zau et al. 2014). Low density of the lignocellulosic materials with is one of the fundamental requirements for panels production as it gives them adaptability (Iwakiri and Andrade, 2005; Scatolino et al., 2017). Particleboards that use wastes in their composition require a greater number of particles for the same compacted volume, thus increasing the compression ratio, which should provide better quality of the physical-mechanical properties. However, it is still necessary to consider the chemical composition and anatomical structure of the raw material (Protásio et al., 2013). The ideal compression ratio should be between 1.3 and 1.6 to ensure a satisfactory contact area between the particles and sufficient densification for panel formation (Maloney, 1993). It is important to note that this ideal value refers to wood panels, so it will only be a guide in this work since there is no such recommendation for panels produced with lignocellulosic waste.

For water absorption after 2 and 24 hours of immersion, the increase of cocoa waste in the panel, in order of 1%, provided an increase of 0.25% and 0.23% respectively (Figure 3A and 3B). The linear regression was the one that best represented the relation between the percentage of waste and the water absorption in the panel, being statistically significant.

Because it is a hydrophilic constituent, holocellulose gives lignocellulosic materials a high water absorption. Although it was found holocellulose content of cocoa waste considerably lower than for pine wood and others woods used in the production of panels ($69 \pm 2\%$ for conifers and $70 \pm 5\%$ for hardwoods) (Klock et al., 2005) and high levels of hydrophobic chemical constituents as lignin and some types of extractives (Table 2), this were not sufficient to inhibit the effect caused by the compression ratio on water absorption.

Increasing the compression ratio of the panels is equivalent to a larger number of compacted particles in the same volume and, consequently, a higher exposure of hydroxyl sites leading to a higher affinity for water (Guimarães Junior et al., 2017). In addition, one of

the characteristics of the cocoa almond husk is its high adsorption capacity and high degree of porosity (Adegoke and Bello, 2015). Thus, as the inclusion of the waste occurred in the core, which corresponds to 60% of the total panel, it can be said that the amounts of porous structures and hydroxylic sites in the treatments with higher amounts of waste particles were being markedly increased.

Silva et al. (2015) evaluating MDP panels with insertion of corn straw, the same trend was followed, varying from 91 to 189% for water absorption in 24 h. The authors also attributed the result to the gradual increase in the compression ratio of the panels, which consequently decreased the amount of adhesive per unit area of the particles.

According to Trugilho et al. (1996), there is an inverse correlation between lignin, holocellulose and density of the lignocellulosic materials. The higher the lignin content, the lower the holocellulose content and, consequently, lower is the density of material. This correlation is observed in the studied raw materials. The comparison between the chemical contents obtained by the waste and the pine wood is pertinent because it serves as a quality parameter since species of this genus are among the main raw materials used in the worldwide production of MDP.

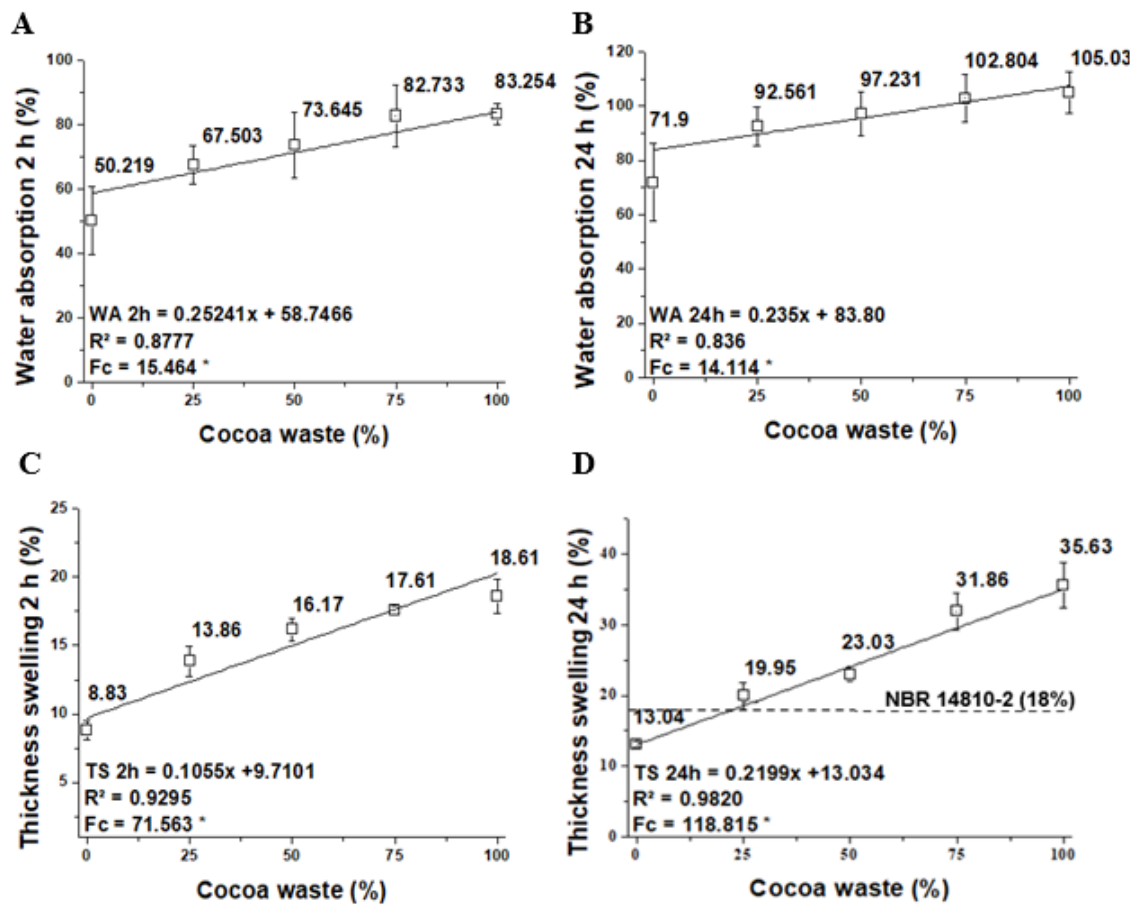


Figure 3. (A) Water absorption of the panels in 2 and (B) 24 hours of immersion. (C) Thickness Swelling of the panels in 2 and (D) 24 hours * Significant ($p \leq 0.05$).

Table 2. Chemical characterization of lignocellulosic materials

Chemical components	Pine wood (%)	Cocoa waste (%)
Total Extractives	4.03 ± 0.17	34.82 ± 0.13
Lignin	26.08 ± 2.50	35.15 ± 0.16
Ashes	0.26 ± 0.02	3.70 ± 0.63
Holocellulose	69.71 ± 2.63	30.05 ± 1.14

About the thickness swelling in 2 and 24 hours, both obtained a linear increase (Figure 3C and 3D). The insertion of waste in the panel, in the order of 1%, provided increase of 0.11% and 0.22% in the MDPs thickness, respectively. The standard NBR 14810-2 (ABNT, 2013) requires a maximum of 18% for thickness swelling in 24 h. In this sense, equating the

latter value in the equation obtained, the maximum insertion of waste in the panel to attend the same is approximately 23%. The possible insertion of this percentage of cocoa wastes in the core layer may result in a relaxation of the wastes volume from this commodity agro-industrial production and provide savings on the production costs of MDP panels, which are highly required materials in low-income housing.

Thickness swelling is a consequence of water absorption and it refers to the dimensional stability of the panel. Thus, both follow the same trend and increasing the compression ratio remains the main factor. However, the high content of extractives and ash presented in the cocoa waste, compared to pine wood (Table 2) and present in great quantities in the panel core, are also indicated as responsible for the difficulty in binding and low dimensional stability of the panels (Bufalino et al. 2012; Iwakiri et al. 2012; Silva et al. 2015; Soares et al. 2017).

3.2 Mechanical properties of panels

The results found for the internal bond test indicate a gradual decrease of values with the increase of waste in the panels (Figure 4). The polynomial regression (degree 2) was the one that best represented the relation of this property with the different percentages of cocoa waste in the core layer.

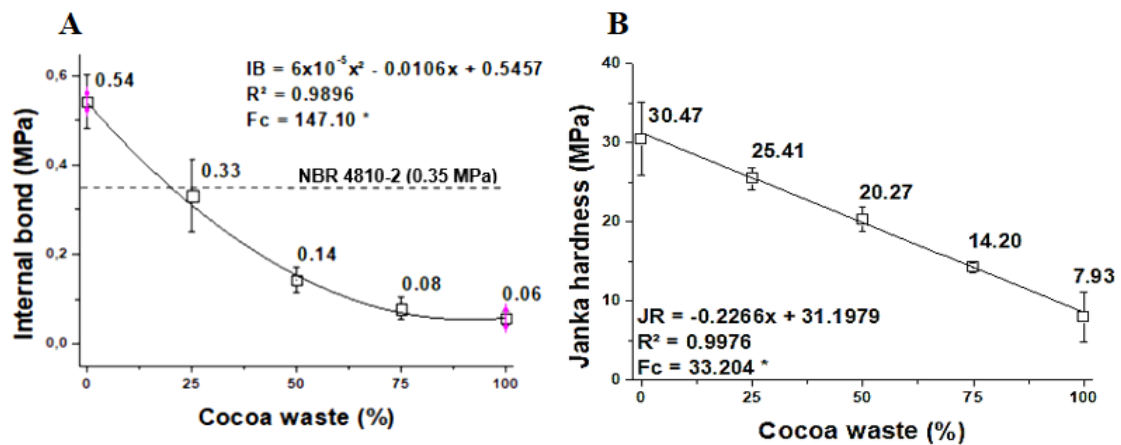


Figure 4. (A) Internal bond of the panels; (B) janka hardness of the panels; * Significant ($p \leq 0.05$).

The standard NBR 14810-2 (ABNT, 2013) requires a minimum value of 0.35 MPa for this property. Thus, by equating this value in the obtained equation, it is estimated that the maximum cocoa waste insertion in the panel for regulatory compliance is approximately 24%. The same trend of decreasing values was also observed by other authors such as Guimarães et al. (2019) studying the inclusion of soybean hulls in panels (0.86 to 0.04 MPa) and Scatolino et al. (2013) in their study with particleboards composed by maize cob and *Pine oocarpa* (1.08 to 0.25 MPa).

The internal bond evaluates the bonding strength between the particles. The lignin present in lignocellulosic materials, as it is considered a natural adhesive, is an important constituent for this property. Therefore, high values are desirable for the production of reconstituted wood panels (Protásio et al., 2015). The cocoa waste presents a higher value for lignin in relation to the pine and conifers in general ($28 \pm 2\%$) (Klock et al., 2005) (Table 2). Thereat, it is expected that greater adhesion of the lignocellulosic constituents will occur and thus, higher strength.

However, the cocoa waste also presented high content of total extractives compared to the pine and coniferous woods in general ($5 \pm 3\%$) (Klock et al., 2005). Inhibition caused by extractives in bonding is reported by Marra (1992) as a difficult bond between particles resulting in low resistances. Thus, apparently the extractives content was the most relevant factor for this property. Species with high extractive contents can generate panels whose bonding is less efficient and inferior in quality to those with low levels. Extractives can migrate to the surface of the panel during the drying and/or pressing process, inactivating it and hindering the wettability of the material and penetration of the adhesive (Bufalino et al., 2012).

It was observed that the rupture of the specimens occurred in the core, where the waste was included. Thus, the high amount of particles present in this layer may have provided lower particle adhesive availability, impairing bonding (Guimarães Junior et al., 2017). As all treatments were produced with the same adhesive content, it can be said that as the percentage of waste increased, the resin-to-particle ratio was decreased and became insufficient for uniform bonding. For the example of this relation, Zau et al. (2014) observed improvements in this property when the amount of adhesive was increased over the same amount of wood waste particles.

Bianche et al. (2012) produced panels with wood waste and attributed the decrease in internal bond to the high extractives and ash content of their materials and the surface area of the particles to receive the adhesive. Similar to the extracts, the ash content observed in the cocoa waste was higher than wood. Probably, the difference is related to the place of planting and diverse situations in the handling (such as presence of soil particles), since they are minerals. The presence of high amounts of minerals can affect the pH thus impairing the adhesive bonding reflecting the quality of the bonding and the mechanical performance of the panels (Iwakiri et al., 2012).

Regarding the janka hardness, it was observed a decrease of 0.23% to every 1% of cocoa waste inserted. The linear regression was the better representative of the relation between the property and the percentage of cocoa in the panel. The minimum janka hardness required by NBR 14.810-2 (ABNT, 2013) is 1.0 MPa, as seen, all treatments meet the norm. This test gives the strength of the material with the full penetration of another body (steel half sphere). For MDP panels, as the faces have thinner thicknesses, the penetration reaches the core and the characteristics of these layers must be taken into account.

As previously discussed, increasing the number of residue particles in the core causes a scarcity in the adhesive content. This may have been the factor that caused the reduction of this property considering that Bianche et al., 2012 found a direct relationship between the adhesive content and janka hardness for eucalyptus, parica and broom panels. The authors found an increase of 3 MPa on that property when the adhesive content was increased by 2%. The insertion of little percentages of cocoa waste in the core layer of the panels would not hamper their mechanical properties, which is a positive factor for these wastes destination. To become possible this alternative, logistics and management are required to find the better way for waste preparation and transport to the panels production sites.

For MOR and MOE in static bending, the increase of cocoa waste in the core layer, in order of 1%, results in reduction of 0.14 and 18.32 MPa, respectively (Figure 5). The linear regression was adopted to explain the relation between the both mentioned properties and the percentage of cocoa in the panel.

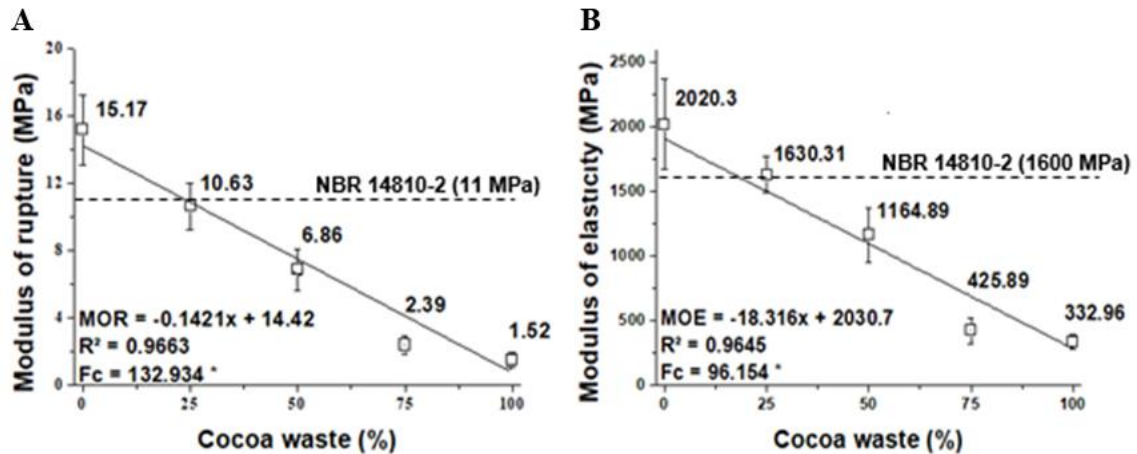


Figure 5. (A) MOR and (B) MOE in static bending of the panels. * Significant ($p \leq 0.05$).

The standard NBR 14810-2 (ABNT, 2013) stipulates a minimum of 11 MPa for MOR and 1600 MPa for MOE. Replacing these values in the linear regressions obtained, we have that the maximum percentage of waste at being inserted in the panels to reach the standardization is approximately 24% for MOR and 23% for MOE. The decreasing trend of MOR and MOE values due to the addition of lignocellulosic waste in the panels has already been reported in the literature. Guimarães Junior et al. (2017), studying grain sorghum waste for production of particleboards, obtained values from 6.324 to 3.534 MPa for MOR and from 1234.48 to 823.86 MPa for MOE. The same occurred to Soares et al. (2017), evaluating particleboards composed by sugarcane bagasse, obtaining values from 8 to 4 MPa for MOR and 700 to 200 MPa for MOE.

Differences between the layers of MDP panels are known to give different responses when bent, as any material composed by layers. This occurs due to several factors such as the type of raw material used, the density, the interaction between core and faces, the amount of adhesive, the presence of pores, among others (Chen et al., 2015; Pazetto et al., 2015; Zhang et al., 2013).

The shear phenomenon suffered by the core is due to its crushing or cracking due to compression of the panel upper layer and tensile forces in the lower layer, leading to failure

and final rupture (Zhang et al., 2013). Thus, some intrinsic aspects of the core may reduce this flexural strength of materials, leading to faster failure. Chen et al. (2015), found that an increase in the porosity coefficient as well as the difference in their distribution leads to a decrease in the critical buckling load of the material subjected to bending, which indicates that the internal pores decrease its stiffness.

Also, according to Li et al. (2016), the amount and suitable distribution of the adhesive also have direct influence on the material strength and provides better interfacial stress transfer when subjected to loads, increasing strength and preventing premature failure. The SEM images corroborate with this information as it was observed an uneven distribution of the adhesive and increase of porosity with the increase of the waste compared to the panel composed only by pine wood (Figure 6). It was possible to observe in detail (Figure 6D) that the waste particles have different structures and have greater porosity from those found for pine. In this sense, it can be said that the structure of the raw material itself coupled with the low adhesive interaction and clutter between the particles impaired the performance of the panels reducing the mechanical strength.

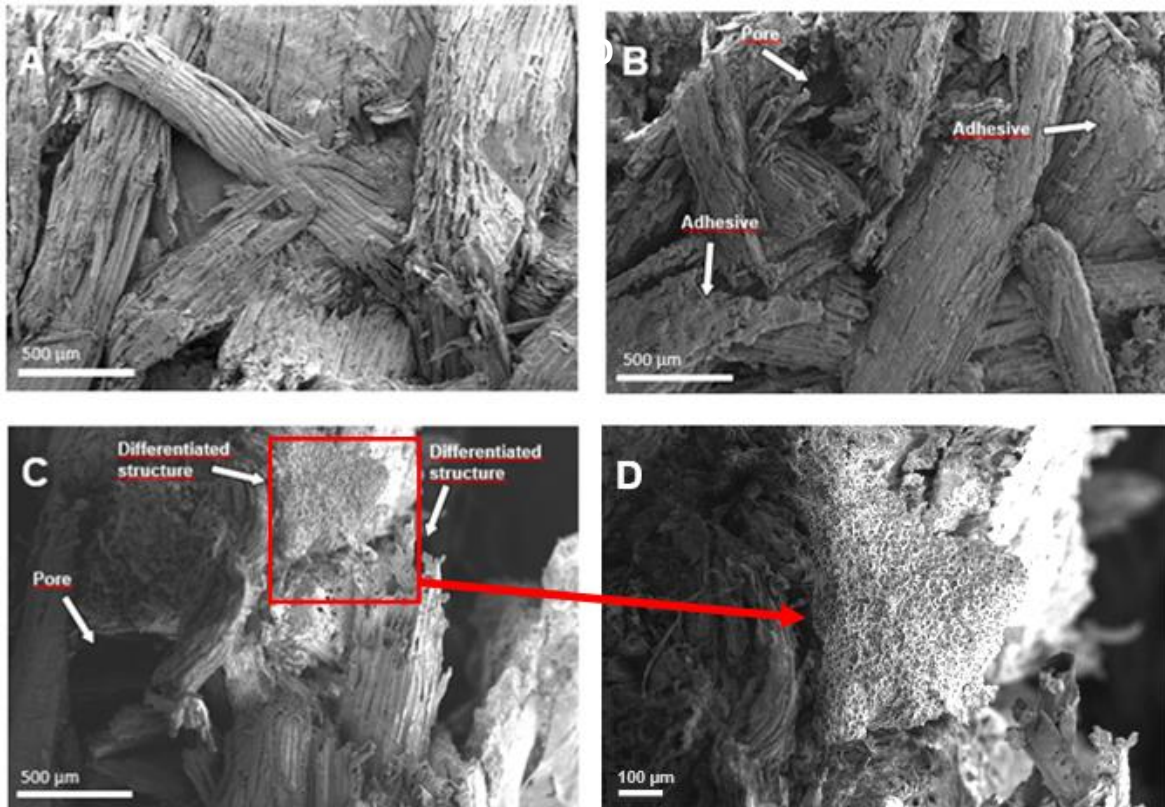


Figure 6. Scanning electron microscopy images of the panels (A) Pin100, (B) Pin50_cw50 and (C) Cw100 with (D) detail.

The results obtained in this research enable waste management from the processing of the cocoa, considering environmentally rational patterns associated with Brazilian agroindustry. These observations are in accordance to the 2030 Agenda for sustainable development, especially Goal 9 (build resilient infrastructure, promote inclusive and sustainable industrialization and foster innovation) and Goal 12 (ensure sustainable consumption and production patterns). Thus, enhanced insight is required into ways of improving the efficiency of cocoa production chain, reducing residual biomass wastage and helping the agroindustry to address growing environmental challenges of the 21st century. This research indicated is feasibility of insertion of cocoa almond husk waste for production of medium density particleboards. The applications of these biomass wastes for production of

materials with higher added value for contribute to reduce environmental problems and generate economic benefits in Brazilian agroindustry.

Conclusions

MDP panels were produced replacing the wood particles with cocoa wastes in the core layer and had their physical and mechanical properties evaluated aiming to check the suitability of applying agricultural wastes for production high-value added materials. High extractive contents were observed for the waste, being potential detrimental of the panel's properties. All compositions were classified as medium density and the compression ratio increased as the cocoa waste was introduced.

Thus, in general, it was found that the inclusion of cocoa waste influenced significantly the physical and mechanical properties of the panels. There was increasing the hygroscopicity and reduction in internal bonding (0.54 to 0.06 MPa), modulus of rupture (15.17 to 1.52 MPa) and modulus of elasticity (2020.3 to 332.96 MPa).

Scanning electron microscopy images showed poor adhesive distribution and increased porosity throughout treatments. Also, the waste particles showed porous structure, which may have contributed to the decreasing resistances and increased water absorption.

Nevertheless, considering the analyzed variables, it can be concluded that inclusion of up to 23% of cocoa waste in substitution of pine wood in the core of the panels meet the normalization of all physical and mechanical properties of MDP panels for internal use, being the suitable quantity at being applied for technical feasibility of the product.

Acknowledgment

The authors thank the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais FAPEMIG, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior - CAPES,

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Brazilian Research Network in Lignocellulosic Composites and Nanocomposites - RELIGAR. Special thanks to the Program of post-graduate in biomaterials engineering (PPGBIOMAT). The authors also thank to Professor Mara Lúcia Agostini Vale from Federal University of the South of Bahia, by donation of the cocoa wastes.

References

- Adegoke, K.A., Bello, O.S., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resour. Ind.* 12, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>
- American Society For Testing And Materials, 2012. ASTM D1037-12: Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials. West Conshohocken.
- Arlorio, M., Coisson, J.D., Restani, P., Martelli, A., 2001. Characterization of Pectins and Some Secondary Compounds from Theobroma cacao Hulls. *J. Food Sci.* 66, 653–656. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb04616.x>
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2013. ABNT NBR 14810: Medium density wood panels. Part 2: requisites and test methods. Rio de Janeiro 69 p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010. ABNT NBR 14853: Wood - Determination of soluble matter in ethanol-toluene and in dichloromethane and in acetone. Rio de Janeiro 3 p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003a. ABNT NBR 11941: Wood - Determination of basic density. Rio de Janeiro 6 p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003b. ABNT NBR 13999: Paper, board, pulps and wood — Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C. Rio de Janeiro 4 p.

- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010. ABNT. NBR 7989: Pulp and wood - Determination of acid-insoluble lignin. Rio de Janeiro 6 p.
- Badiyani, B.K., Kumar, A., Bhat, P.K., Sarkar, S., 2013. Chocolate Disinfectant: Effectiveness of Cocoa Bean Husk Extract on *Streptococcus mutans* in Used Toothbrushes. *IJOCR* 1, 7–10.
- Battistelle, R.A.G., Marcilio, C., Lahr, F.A.R., 2009. Use of sugar cane bagasse (*Saccharum officinarum*) and bamboo stem leaves of the species *Dendrocalamus giganteus* in the production of particleboards. *Minerva* 5, 297–305.
- Bianche, J.J., Carneiro, A. de C.O., Vital, B.R., Pereira, F.A., Santos, R.C. dos, Soratto, D.N., 2012. Properties of particleboards fabricated with eucalyptus (*Eucalyptus urophylla*), parica (*Schizolobium amazonicum*) and vassoura (*Sida* spp.) particles. *CERNE* 18, 623–630. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602012000400012>
- Browning, B.L., 1964. The chemistry of wood. Interscience, New York 689. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020442>
- Bufalino, L., Protásio, T. de P., Couto, A.M., Nassur, O.A.C., Sá, V.A. de, Trugilho, P.F., Mendes, L.M., 2012. Chemical and energetic characterization for utilization of thinning and slab wood from Australian red cedar. *Pesqui. Florest. Bras.* 32, 13–21. <https://doi.org/10.4336/2012.pfb.32.70.13>
- Carvalho, A.G., de Andrade, B.G., Cabral, C.P.T., Vital, B.R., 2015. Effect of adding yerba mate pruning residues in particleboard panels. *Rev. Arvore* 39, 209–214. <https://doi.org/10.1590/0100-67622015000100020>
- César, A.A.D.S., Bufalino, L., Mendes, L.M., Mesquita, R.G.D.A., Protásio, T.D.P., Mendes, R.F., Andrade, L.M.F., 2017. Transforming rice husk into a high-added value product:

potential for particleboard production. *Cienc. Florest.* 27, 303–313.

<https://doi.org/10.5902/1980509826468>

Chen, D., Yang, J., Kitipornchai, S., 2015. Elastic buckling and static bending of shear deformable functionally graded porous beam. *Compos. Struct.* 133, 54–61.

<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.07.052>

da Silva César, A.A., Bufalino, L., de Macedo, L.B., de Almeida Mesquita, R.G., de Paula Protásio, T., Mendes, L.M., 2014. Use of Coffee Plant Stem in the Production of Conventional Particleboards. *Key Eng. Mater.* 600, 703–708.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.600.703>

De Souza, J.T., De Menezes, W.M., Haselein, C.R., Baldin, T., Azambuja, R.D.R., Morais, W.W.C., 2017. Evaluation of physical and mechanical properties of rice husk panels glued with tannin-formaldehyde. *Cienc. Florest.* 27, 1003–1015.

<https://doi.org/10.5902/1980509828674>

Estival, K.G., Santana, Teixeira, L.R., Teotonio, A.N., Araujo, Correa, S.R.S., 2014. From the Cocoa Colonels' Policies to the Space of Politics Participation: Case Study of Sectional Board of Supervisors of Cocoa in Brazil. *Rev. Cienc. Gerenc.* 18, 43–52.

<https://doi.org/10.17921 / 1415-6571>

FAO, 2019. Food and Agriculture Organization of the United Nations [WWW Document].

URL <http://www.fao.org/home/en/> (accessed 9.23.19).

Ferreira, D.F., 2019. SISVAR: A computer analysis system to fixed effects split plot type designs. *Rev. Bras. Biometria* 37, 529. <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.450>

Fiorelli, J., Lahar, F.A.R., Nascimento, M.F. do, Savastano Junior, H., Rossignolo, J.A., 2011. Particle boards based on sugarcane bagasse and castor resin: production and properties.

- Acta Sci. Technol. 33, 401–406. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v33i4.9615>
- Fioresi, F., Vieillard, J., Bargougui, R., Bouazizi, N., Fotsing, P.N., Woumfo, E.D., Brun, N., Mofaddel, N., Le Derf, F., 2017. Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts. *J. Colloid Interface Sci.* 494, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.069>
- Freire, C. de S., Silva, D.W., Scatolino, M.V., César, A.A. da S., Bufalino, L., Mendes, L.M., 2011. Physical Properties of Commercial Particle-boards Made of Sugarcane Bagasse and Wood. *Floresta e Ambient.* 18, 178–185. <https://doi.org/10.4322/floram.2011.036>
- Guimarães, B.M.R., Mendes, L.M., Tonoli, G.H.D., Bufalino, L., Mendes, R.F., Guimarães Junior, J.B., 2014. Chemical treatment of banana tree pseudostem particles aiming the production of particleboards. *Cienc. e Agrotecnologia* 38, 43–49. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542014000100005>
- Guimarães, I.L., Veloso, M.C.R.A., Lisboa, F.J.N., Mendes, R.F., Mendes, L.M., Farrapo, C.L., Guimarães Junior, J.B., 2019. Use of soybean hulls for the production of conventional panels of low density agglomerates. *Rev. Bras. Ciências Agrárias - Brazilian J. Agric. Sci.* 14, 1–6. <https://doi.org/10.5039/agraria.v14i2a5643>
- Guimarães Junior, J.B., Xavier, M.M., Santos, T.S., Protásio, T.D.P., Mendes, R.F., Mendes, L.M., 2017. Addition of sorghum culture waste in eucalyptus particleboards. *Pesqui. Florest. Bras.* 36, 435. <https://doi.org/10.4336/2016.pfb.36.88.1036>
- Iwakiri, S., Andrade, A.S. De, 2005. Production of high density particleboard using melamine-urea-formaldehyde resin. *Cerne* 11, 323–328.
- Iwakiri, S., Vianez, B.F., Weber, C., Trianoski, R., Almeida, V.C., 2012. Evaluation of the properties of particleboard made from sawmill waste of nine tropical wood species of

- Amazon. *Acta Amaz.* 42, 59–64. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672012000100007>
- Klock, U., Muñiz, G.I.B., Anzaldo, J.H., Andrade, A., 2005. Wood chemistry. Fed. Univ. Parana 86 p.
- Li, J., Hunt, J.F., Gong, S., Cai, Z., 2016. Improved fatigue performance for wood-based structural panels using slot and tab construction. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 82, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.017>
- Maloney, T.M., 1993. Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing. San Fr. M. Free. 689 p.
- Martins, E.H., Vilela, A.P., Mendes, R.F., Mendes, L.M., Vaz, L.E.V. de S.B., Guimarães Junior, J.B., 2018. Soybean waste in particleboard production. *Cienc. e Agrotecnologia* 42, 186–194. <https://doi.org/10.1590/1413-70542018422015817>
- Mendes, L.M., Mendes, R.F., Protásio, T. de P., Oliveira, S.L., Mesquita, R.G. de A., 2014. Equilibrium moisture content of OSB panels produced with veneer inclusion and different types of adhesive. *Cerne* 20, 123–138. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602014000100016>
- Mendes, R.F., Mendes, L.M., Guimarães Júnior, J.B., Santos, R.C. dos, César, A.A. da S., 2012. Association effect of sugar cane bagasse, type and levels of adhesive on particleboard production. *Ciência Florest.* 22, 161–170. <https://doi.org/10.5902/198050985088>
- Nogueira, I.M.D.S., Lahr, F.A.R., Giacon, V.M., 2018. Development and characterization of particleboards manufactured with the residue of Brazilian nut fruit and castor oil polyurethane resin. *Rev. Mater.* 23, 11 p. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0321>

Normem Fur Holzfaserplatten Spanplatten Sperrholz, 1982. DIN 52362: testing of wood chipboards bending test, determination of bending strength. Berlin 40.

Oliveira, S.L., Mendes, R.F., Mendes, L.M., Narciso, C.R.P., Ribeiro, D.P., 2017.

Nondestructive evaluation of medium density particleboard by Stress Wave Timer method. *Pesqui. Florest. Bras.* 37, 243. <https://doi.org/10.4336/2017.pfb.37.91.1071>

Pazetto, V.M. de F., Del Menezzi, C.H.S., Gonçalves, J.C., 2015. Effect of thickness and span in bending deformation of wood panels. *Cerne* 21, 617–624.

<https://doi.org/10.1590/01047760201521041873>

Pinheiro, I.R., Silva, R.O., 2017. Reuse of Solid Waste from Cocoa Industry, in: *Blucher Proceedings: V Week of Chemical Engineering UFES*. pp. 95–99.

<https://doi.org/10.5151/sequfes2016-022>

Protásio, T. de P., Bufalino, L., Tonoli, G.H.D., Guimarães Junior, M.G., Trugilho, P.F., Mendes, L.M., 2013. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: Characterization and comparison with fossil fuels. *BioResources* 8, 1166–1185.

<https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1166-1185>

<https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1166-1185>

Protásio, T. de P., Mendes, R.F., Scatolino, M.V., Mendes, L.M., Trugilho, P.F., de Melo, I.C.N.A., 2015. Thermal stability of particleboards of sugar cane bagasse and *Pinus* spp.

Sci. For. Sci. 43, 683–691.

Sato, M.K., de Lima, H.V., Costa, A.N., Rodrigues, S., Pedroso, A.J.S., de Freitas Maia,

C.M.B., 2019. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions.

Waste Manag. 96, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.022>

Scatolino, M.V., Costa, A. de O., Guimarães Júnior, J.B., Protásio, T. de P., Mendes, R.F.,

Mendes, L.M., 2017. Eucalyptus wood and coffee parchment for particleboard

- production: Physical and mechanical properties. *Cienc. e Agrotecnologia* 41, 139–146.
<https://doi.org/10.1590/1413-70542017412038616>
- Scatolino, M.V., Protásio, T. de P., Mendes, R.F., Mendes, L.M., 2015. Thermal stability of *Pinus oocarpa* and maize cob particleboards. *Ciência e Agrotecnologia* 39, 348–354.
<https://doi.org/10.1590/S1413-70542015000400005>
- Scatolino, M.V., Protásio, T. de P., Souza, V.M., Farrapo, C.L., Guimarães Junior, J.B., Soratto, D., Mendes, R.F., Mendes, L.M., 2019. Does the Addition of Cotton Wastes Affect the Properties of Particleboards? *Floresta e Ambient.* 26.
<https://doi.org/10.1590/2179-8087.030017>
- Scatolino, M.V., Silva, D.W., Mendes, R.F., Mendes, L.M., 2013. Use of Maize Cop for Production of Particleboard. *Cienc. e Agrotecnologia* 37, 330–337.
<https://doi.org/10.1590/S1413-70542013000400006>
- Silva, D.W., Farrapo, C.L., Ribeiro, D.P., Mendes, R.F., Mendes, L.M., Scolforo, J.R.S., 2015. MDP with particles of eucalyptus and corn straw. *Sci. For.* 43, 853–862.
<https://doi.org/10.18671/scifor.v43n108.10>
- Silva, D.W., Scatolino, M.V., do Prado, N.R.T., Mendes, R.F., Mendes, L.M., 2018. Addition of Different Proportions of Castor Husk and Pine Wood in Particleboards. *Waste and Biomass Valorization* 9, 139–145. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9742-7>
- Silva, R.B., Fontes, C.M.A., Lima, P.R.L., Gomes, O. da F.M., Lima, L.G.L.M., Moura, R.C. de A., Toledo Filho, R.D., 2015. Biomass ash from cocoa agroindustry: characterization and use as a cement substitute. *Ambient. Construído* 15, 321–334.
<https://doi.org/10.1590/s1678-86212015000400053>
- Soares, S.S., Guimarães Júnior, J.B., Mendes, L.M., Mendes, R.F., Protásio, T. de P., Lisboa,

- F.N., 2017. Valorization of sugarcane bagasse for production of low density particleboards. *Rev. Ciência da Madeira - RCM* 8, 64–73. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n2p64-73>
- Soratto, D.N., Cunha, A.B., Vital, B.R., Carneiro, A.C.O., Costa, F.R., 2013. Effects of the addition of splinter shell in quality of mdp panels produced with eucalyptus sp. *Rev. Ciência da Madeira* 4, 46–59. <https://doi.org/10.12953/2177-6830.v04n01a04>
- Trugilho, P.F., Lima, J.T., Mendes, L.M., 1996. Influence of age on the physical-chemical and anatomical characteristics of the wood of eucalyptus saligna. *Rev. Cern. nd.*, 1–15.
- United Nations Organization, 2015. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development [WWW Document]. URL <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld> (accessed 3.30.20).
- Zau, M.D.L., Vasconcelos, R.P. de, Giacon, V.M., Lahr, F.A.R., 2014. Chemical, Physical and Mechanical Properties of Particleboard Produced with Amazon Wood Waste - Cumaru (*Dipteryx Odorata*) - and Castor Oil Based Polyurethane Adhesive. *Polímeros* 24, 726–732. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1594>
- Zhang, F., Mohmmed, R., Sun, B., Gu, B., 2013. Damage behaviors of foam sandwiched composite materials under quasi-static three-point bending. *Appl. Compos. Mater.* 20, 1231–1246. <https://doi.org/10.1007/s10443-013-9329-4>

**ARTIGO 2 - CHALLENGES ON THE USE OF RECYCLED LOW-DENSITY
POLYETHYLENE AND COCOA AGROINDUSTRY WASTE FOR COMPOSITES
PRODUCTION: OPPORTUNITY FOR SUSTAINABLE VALORIZATION OF BIOMASS
AND INDUSTRIAL WASTES**

(Submetido no periódico Resources, Conservation and Recycling – Versão preliminar)

Challenges on the use of recycled low-density polyethylene and cocoa agroindustry waste for composites production: opportunity for sustainable valorization of biomass and industrial wastes

Maria Cecília Ramos de Araújo Veloso^{a*}, Mario Vanoli Scatolino^a, Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves^b, Mara Lúcia Agostini Valle^c, Thiago de Paula Protásio^d, Lourival Marin Mendes^a, José Benedito Guimarães Junior^e

^a Department of Forest Sciences – DCF, Federal University of Lavras – UFLA, University Campus, Doutor Sylvio Menicucci Av., Lavras, MG, Brazil

^b Department of Biomass Science and Technology - Faculty of Science and Technology, UNL, Quinta da Torre, Monte da Caparica, Portugal

^c Department of Forest Engineering - Federal University of Southern Bahia – Itabuna, BA, Brazil

^d Federal Rural University of the Amazon-UFRA, Campus Parauapebas, Parauapebas, Pará, Brazil

^e Engineering Department – DEG, Federal University of Lavras – UFLA, University Campus, Doutor Sylvio Menicucci Av., Lavras, MG, Brazil

*corresponding author: mariacraveloso@outlook.com

+55 038 9 8422 6972

Abstract

The development of products from wastes such as plastic and lignocellulosic materials brings great advantages from an economic and sustainable point of view. It helps in changing

production patterns and prevents major environmental problems. This research investigated the inclusion of different levels of cocoa waste particles on the properties of composites with recycled low-density polyethylene matrix. The composites were produced by extrusion with proportions: 0%; 10%; 20%; 30% and 40% of cocoa waste reinforcement in the polymer matrix. The composites became less dense (from 0.81 to 0.61 g/cm³) with the addition of the waste in the matrix. There was an increase hygroscopicity, however, at considerably low levels (0.17 to 2.68 %). For mechanical properties, there was a decrease in strength and elongation, making the material more rigid. The use of the cocoa waste for composites production is feasible to use since it can be adapted to the required application and still incorporate additives necessary for specific purposes. This research demonstrated that is possible the combination of recycled low-density polyethylene by lignocellulosic wastes for production of materials with high added value.

Keywords: recycling, agricultural waste, composite, matrix-reinforcement interaction, mechanical properties.

1 Introduction

The excessive production of plastic materials is focus of constant concern due to the inadequate disposal, usually destined to the oceans, and the non-biodegradability of these materials, which accumulate exorbitantly in the environment. Understanding this situation, many countries in Europe have abolished the use of plastic bags in shops and are associated with projects involving the production of materials with a more sustainable character. The world has produced 8.9 billion t of plastic since 1950, of which only 2.6 billion are still in use and the other 6.3 billion have been discarded (Geyer et al., 2017). Also, the growing discussions involving global warming combined with the problem related to the death of marine organisms has led to increased awareness of plastic disposal (difficulties and high cost of recycling, environmental costs) (Kaza et al., 2018; Wright et al., 2013).

Brazil is the 4th largest generator of plastic waste in the world with 11.3 million tons in 2016 and only 1.28% of this total was sent for recycling, being one of the lowest indexes in the world and well below the global average, which is 9% (Kaza et al., 2018). The low-density polyethylene (LDPE) leads the world disposal ranking and its production in Brazil grows in accelerated pace due to its several applications such as industrial and agricultural packaging, films for food packaging, toys, housewares and wire coating (Geyer et al., 2017). It is wide used due to a unique combination of properties such as tenacity, good processability and stability, high flexibility, high impact resistance and good electrical properties (Coutinho et al., 2003).

The large volume of discarded plastics requires strategies to improve the sustainability of production processes and products, that includes the valorization of the waste generated after consumption in order to minimize environmental, social and economic impacts. It should also be noted that these actions are part of the objectives of the National Solid Waste Policy,

Law N°. 12,305, of August 2, 2010 (Brasil, 2010). One of the strategies for recycling these wastes is the possibility of using residual polymers, included the polyethylene, as a matrix in composites with wide use in the industry, bringing several benefits, since there is a costs reduction when recycled plastic is used instead of virgin material (Keskisaari and Kärki, 2018).

In this context, the interest in the use of innovative and sustainable materials in the automotive, aeronautics, furniture and civil construction industries has made polymeric composites, with virgin or recycled matrix, and that make use of plant biomass (specifically wood) as reinforcement or filler (Najafi, 2013; Shah, 2014; Teuber et al., 2015). In this way, the wood-plastic composite offers notable improvements over the raw materials usually used for the production of materials, bearing in mind, for example, of the low rigidity of some polymeric materials and the high susceptibility to water absorption and microbiological attacks of the wood (Mertens et al., 2017; Poletto, 2017; Wolcott and Englund, 1999).

Since the appearance of the first plastic wood projects, more and more progress has been made on the topic, looking for materials with better properties with the incorporation of matrices and reinforcements or varied loads. Within this field, there is a wide range of variations and techniques that can be applied to produce the wood-plastic composite in order to meet the required purpose (Spear et al., 2015) combining plastic material with lignocellulosic material.

This combination for production of polymeric composites has increased and shows high potential to develop a sustainable material with good mechanical properties. Is the literature reports production of composites with polypropylene matrix with coffee waste (García-García et al., 2015), LDPE with banana pseudo stem fiber (Jordan and Chester, 2017), polystyrene with unfolding waste (Talgatti et al., 2017), polypropylene with wood waste (Correa et al., 2003), LDPE with eucalyptus wastes, corn cob and grains (Georgopoulos

et al., 2005), high impact polystyrene with green coconut fibers (Pereira et al., 2017), polyester with cork waste (De Oliveira et al., 2017), among others.

The cocoa industry in Brazil is a potential waste generator. Its harvested area in 2019 was greater than 590,000 ha with a total production of 252,540 t (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas - IBGE, 2020). Among the main wastes generated, there is the cocoa almond husk, more specifically the forehead, which corresponds to the part that surrounds the almond. According to Silva et al. (2015), one ton of almonds with 7% moisture can generate from 80 kg to 120 kg of cocoa almond husk after processing.

As usually occurs in agroindustries, these wastes generated are mostly discarded, used for burning in boilers or sold as agricultural cover. The inappropriate disposal of agro-industrial waste, for example: cocoa in South of Bahia in Brazil, can cause health risks to the population due to environmental contamination or the proliferation of disease agents (Sato et al., 2019). Thus, giving a better purpose to these wastes, in addition to adding economic value, guarantees the health of the environment as a whole.

Some studies show the potential of the cocoa almond husk, with its extracted and treated constituents, for use in food (Arlorio et al., 2001), as an antimicrobial potential (Badiyani et al., 2013) and environmental decontamination (Fioresi et al., 2017). On the other hand, some studies have already proposed the use of cocoa wastes (specifically the cocoa pod husk) as reinforcements in polymeric composites (Chun et al., 2015, 2013; Imoisili et al., 2013). In this context, the use of cocoa almond husk as filler for polymers would possibly be considered since these studies are still superficial.

Joining two potentially prejudicial of the environment as a whole wastes to create a new and more sustainable material contributes to the fulfillment of the goals of the ONU Agenda 2030 (United Nations Organization, 2015), especially N° 9, which deals, among other things, with inclusive and sustainable industrialization, and N° 12, which provides for

standards of sustainable production and consumption. Thus, the aim of research was to investigate the inclusion of different levels of cocoa waste particles on the properties of composites with recycled low-density polyethylene matrix and analyze the physical and mechanical properties of the composites produced.

2 Material and methods

2.1 Obtainment and preparation of material

The cocoa waste was obtained from the cocoa industry in southern Bahia – Brazil. The waste was ground in a hammer mill and classified in overlapping sieves of 12 (1.68 mm) and 20 mesh (0.841 mm), using only the particles retained in the 20 mesh sieve. LPDE, on the other hand, was obtained from a recycling industry located in Lavras, State of Minas Gerais, Brazil. The material, composed mainly of plastic bags has already been ground and particulate so that there was no need of pre-treatment (Figure 1A and 1B).

2.2 Characterization of the lignocellulosic waste

The basic density of the cocoa waste particles was carried out following the procedures described in standard NBR 11941 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003) with adaptation in the volume measurement. The particles were immersed in water until the saturation, to determine the volume of water displaced (immersion method), subsequently, the particles were taken to an oven at 105 ± 2 °C, where they remained until reaching a constant mass, in order to determine the dry mass (Martins et al., 2018). Basic density was obtained by the division of dry mass by saturated volume.

For the chemical analysis of the cocoa waste, the particles were ground in a Willey mill, later classified into 40 (0.420 mm) and 60 mesh (0.250 mm) sieves and stored in environment with $65 \pm 3\%$ relative humidity and temperature of 20 ± 2 °C. The determination

of total extractives was performed using toluene-ethanol followed by ethanol according to the methodology described in NBR 14853 (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010a). The klason lignin was determined by acid hydrolysis methodology described in NBR 7989 (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010b). Ash contents were determined according to the NBR 13999 (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2003). The holocellulose content was determined by Browning method (Browning, 1964).

2.3 Production of the composites

Composites were made with the gradual mass replacement of the polyethylene by the cocoa waste, with a total of five compositions (Table 1). A mass of 500g of the mixtures per treatment was calculated and processed in a twin-screw extruder (Figure 1C), with temperature zones of 110 to 140 °C, for homogenization and production of a “continuous cord”. Subsequently, the product obtained from the extruder was cut in the form of pellets.

Table 1. Different compositions of the composites produced (% of mass).

Treatment	Compositions	
	LDPE (%)	Cocoa waste (%)
*Pol100	100	0
Pol90_**cw10	90	10
Pol80_cw20	80	20
Pol70_cw30	70	30
Pol60_cw40	60	40

* Polymer (LPDE); ** Cocoa waste

The pellets were positioned in a metallic mold with dimensions 12 x 1.2 x 0.3 cm (length, width, and thickness, respectively). The pellets were arranged in the mold in order to fill their area to prevent the formation of empty spaces in the samples (Figure 1D). The filled molds were sent to a press with temperature 130 °C, for 15 minutes, so that the faces superior

and inferior of the mold were in contact with the press plates. Temperature and time were determined empirically to ensure uniform melting of the polymer.

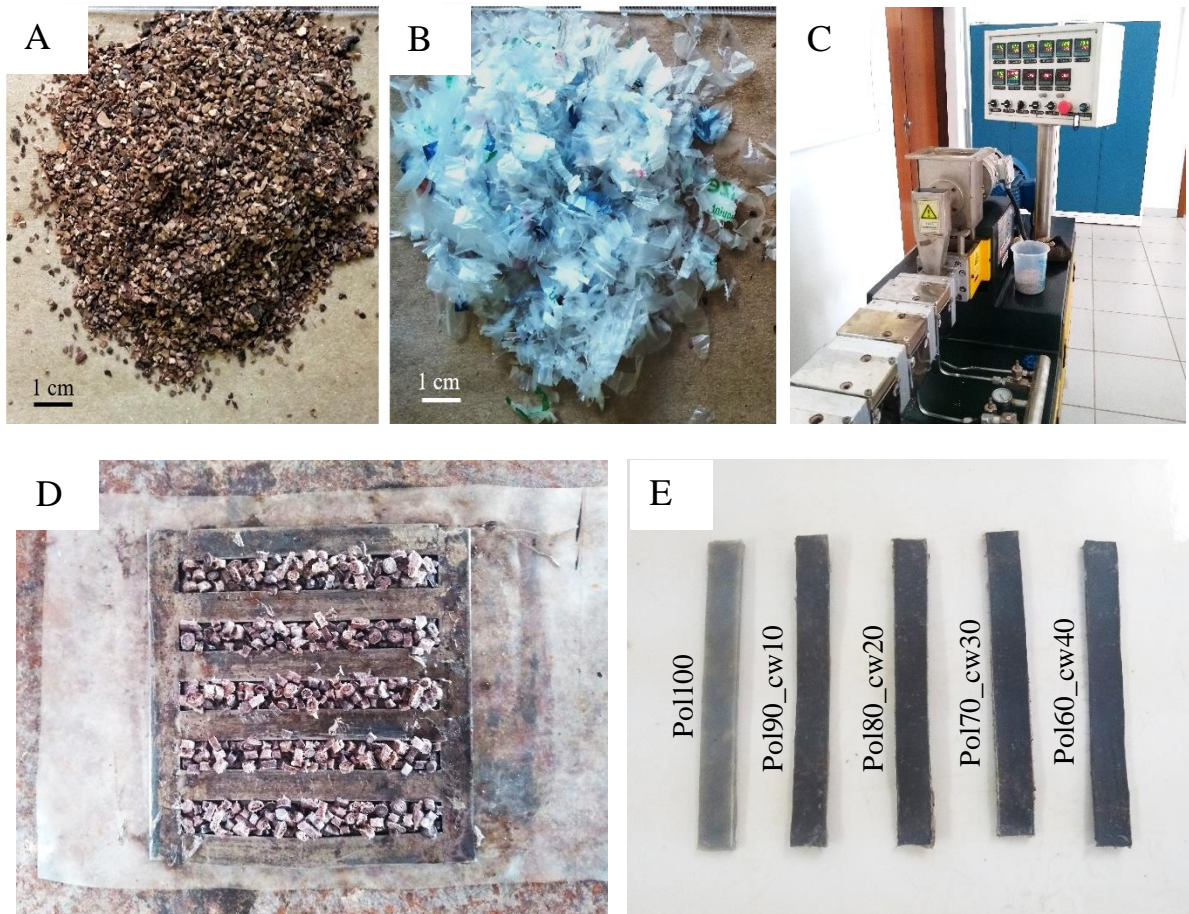


Figure 1. A) Cocoa waste. B) Recycled LDPE. C) Twin-screw extruder. D) Molds for production of the samples filled with extruded pellets. E) Samples demoulded for the physical tests.

Fifteen samples were produced for each treatment. After complete casting and cooling of the samples, they were removed from the molds (Figure 1E) and placed in a dry and weather-free environment. Before performing the tests, they were kept for seven days in a climatized room at temperature 22 ± 2 °C and a relative humidity 65 ± 5 % for curing and

moisture stabilization. To meet normative physical and mechanical tests, the composites were obtained and later cut according to the standards.

2.4 Evaluation of the physical and mechanical properties of the composites

To determine the moisture on the dry basis, the samples were weighed and subsequently sent to the stove at 105 ± 5 °C where they remained until reaching a constant mass. The apparent density was measured by simple division of the mass by the volume of each sample. A water absorption test was carried out based on the ASTM D-570 (American Society For Testing And Materials, 1995) standard, so that samples remained submerged in water for 24 hours.

Regarding the mechanical properties, a tensile test was performed on a universal testing machine. The parameters used in the test were based on an adaptation made in the ASTM D638-01 (American Society for Testing and Materials, 2002) standard with a 2000 Kgf load cell, a test speed of 5 mm/min and distance between the claws 9.76 cm. From this test it was possible to determine the following properties: modulus of elasticity (MOE), tensile strength (Ts), tenacity (Ut) and specific elongation (δ).

After tensile testing, the composites were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The samples were glued to aluminum sample holder (stubs) with a double-sided carbon tape and covered with gold before the analysis. The micrographs were obtained by a JMS 6510 (JEOL®) scanning electron microscope with a voltage of 10 kV. The micrographs showed the fracture occurred in order to verify differences between the structures, elongation, such as the presence of pores, interaction between matrix and reinforcement, evaluating how the composites behaved in the traction.

2.5 Statistical analysis

The results were evaluated in a completely randomized design. As the objective of this study was to verify variations in results of physical and mechanical properties according to the increasing percentage of cocoa almond husk wastes in the LDPE matrix, the data were subjected to ANOVA and analysis of regression, both at 5% of significance with the Sisvar 5.6 Software (Ferreira, 2019).

3 Results and discussion

3.1 Physical and chemical analysis of the waste

The cocoa waste showed a density of 0.215 g/cm³. Lignocellulosic waste has low density as a characteristic, when compared to wood as, for example, 0.436 – 0.668 g/cm³ for *Eucalyptus* spp. (Ribeiro and Zani Filho, 1993). Thus, other wastes that have been reported in the literature also have low values and are close to those found here, such as 0.203 g/cm³ for soybean pod (Lisboa et al., 2018), 0.120 g/cm³ for sugarcane bagasse (Soares et al., 2017) and 0.167 g/cm³ for corn straw (Silva et al., 2015). The low density present in lignocellulosic waste may be unfavorable and hinder its use in some applications, however, when it comes to the production of composites, this is one of the most interesting factors since the inclusion of these materials will add lightness to the final product, considering that, matrices generally have higher densities (Poletto, 2017; Protásio et al., 2015).

For the chemical composition, the content of extractives found was 34.82 % ± 0.13, being considered high when compared with other lignocellulosic wastes such as sugar cane bagasse (16.59 %), waste from the corn harvest (17.50 %) and coffee processing (8.60 %) (Protásio et al., 2012). This constituent can negatively affect the interaction between matrix and reinforcement and the curing of polymeric composites (Sheshmani et al., 2012) therefore, it becomes a challenge for the valorization of agroindustrial wastes in the polymers composites production.

The insoluble lignin content was $35.15 \% \pm 0.16$ also being considered high when observing the sugarcane bagasse (average of 21.5 %) and rice straw (18 %) described by Bajpai (2017). In this case, the high amount of lignin is interesting because it can act as a natural lubricant for the particles and facilitating their dispersion in the polymeric matrix (Georgopoulos et al., 2005) in addition to giving rigidity to the material.

The ash content, which refers to the mineral constituents of the waste, was $3.70 \% \pm 0.63$ being lower than the average values found in the wastes studied by Protásio et al. (2012) which were 4.92 %, 6.83 % and 16.78 % for coffee, corn harvest and rice husk, respectively. For some applications, such as particle boards, the ashes interferes negatively in the interaction between the raw-materials, however, according to Fernandes et al. (2014), this constituent has inert characteristics for polymeric materials, can then act as a charge in composites, not significantly interfering in their properties.

The content of holocellulose found was $30.05 \% \pm 1.14$ being considerably lower in relation to other wastes such as sugarcane bagasse (71.11 %) (Protásio et al., 2015) and corncob (76.7 %) (Scatolino et al., 2013). The main characteristic of this constituent is that it is highly hydrophilic, may restrict the use of lignocellulosic materials in various applications since promotes greater absorption of moisture in the materials that have them in its constitution. Thus, in this case, low levels of holocellulose are favorable. However, as one of its constituents is cellulose, the low content may imply the inefficiency of the waste particles as a reinforcement in the polymer matrix, considering that cellulose fibers are important for providing excellent mechanical properties to the material in which they are applied (De Oliveira et al., 2017).

It should be noted that making a parallel between the cocoa waste and other lignocellulosic waste, serves only for comparison purposes. This is because each species

presents variations in its composition, which depend, for example, on the type of cultivation and harvest, and can influence the properties of the composites (Kim et al., 2009).

Another important aspect about these chemical constituents is that, when exposed to high temperatures, they undergo degradation, altering their contents and being able to reflect on the properties of the composite. Thus, for the production of composites that needs to be subjected to temperatures, as in the case of this work, this must be previously observed in order to better choose the raw materials and the applied process. As the temperatures applied here did not exceed 140 °C, they did not affect the chemical constituents since the degradation starts at 160 °C, being effective, in fact, in the range of 220 to 280 °C for hemicellulose and cellulose and from 280 to 300 °C for lignin (Georgopoulos et al., 2005).

However, it should be noted that lignin, as an amorphous polymer, undergoes glass transition (or softening) at temperatures of 135 to 190 °C and that this temperature decreases with the increase in the moisture content of the material (Klock et al., 2005). Thus, as the thermoplastic characteristic of lignin will vary directly according to temperature and moisture, one can assume its possible performance as a polymeric matrix in the composite.

3.2 Physical properties of the composites

The most important indicator of the composite's performance is density, as can it affects all its properties (Rahman et al., 2013). A reduction of this property was observed with the addition of waste in the order of 0.0045 g/cm³ for each 1 % that was inserted in the composites (Figure 2A). Virgin LDPE has a density between 0.912 and 0.925 g/cm³ (Coutinho et al., 2003). It is observed that this value is higher than that found in the treatment produced with 100 % polymer (0.81 g/cm³). As the LDPE studied here is a mixture of packaging from recycling, one cannot be sure about the origin, life span or industrial

processes that were previously submitted. Factors that can influence the characteristics of polymers (Caraschi and Leão, 2002).

Regarding treatments, the downward trend was expected considering that the cocoa waste has a density significantly lower than the polymer (0.215 g/cm³). In addition, the inclusion of the waste may have caused the presence of pores causing the density to be reduced (Pereira et al., 2019). The decrease in density is favorable when analyzing the use of composites. In civil construction, for example, using lighter materials, compared to sawn wood that is widely used, makes the process and handling easier. The inclusion of lignocellulosic materials, then, allows to further improve this property of these materials, becoming one of the production purposes.

On the other hand, it is necessary to note that certain levels of inclusion of reinforcements can interfere with the mechanical properties of composites. This is related to the fact that very light materials generally have large amounts of air and this makes it difficult to plasticize the polymer (Mertens et al., 2017). Thus, the authors observed that the inclusion of more than 65% of the reinforcement made the process unfeasible.

The answer about decrease of the density in wood-polymer composites also is reported in others works. Talgatti et al. (2017) when including particles of three different types of wood in a polymeric matrix, they observed a reduction of up to 28% in density in relation to the pure polymer. Rahman et al. (2013) included 40 to 70 % sawdust in their composites and obtained a reduction of 1.05 to 0.86 g/cm³. In both works, the authors affirm the influence of density on the mechanical properties of their composites.

The moisture of the composites represents the balance between the relative humidity and the ambient air temperature and can be influenced by the applied processes, such as temperature, and also by the constituents of the material. Thus, it was observed that for each 1

% of waste inserted in the composites, a linear increase of this property was caused in the order of 0.0147 % (Figure 2B).

The moisture of the polymers varies in relation to its structure, polarity, types of processing of the material, among other factors. LDPE is highly resistant to water and some aqueous solutions, compared to other polymers, including at high temperatures (Coutinho et al., 2003). As an example, in the literature, 0.4 % moisture is reported for LDPE blends (Miranda and Carvalho, 2011) and close to 0.2 % for polypropylene (García-García et al., 2015). These values are higher than those found here for Pol100 (0.03 %) and affirm the variability that occurs in relation to this property due to the structure of the polymers and the processing method.

Thus, the increase in moisture caused by the inclusion of lignocellulosic waste is related to its superior ability to absorb moisture, in relation to LDPE. Although the waste had a low content of holocellulose and high levels of hydrophobic components (approximately 70%), low percentages of inclusion were already sufficient to provide an increase in these properties, in view of the high impermeability of the matrix (Wolcott and Englund, 1999). This same reasoning is applied for water absorption in 24h of immersion, in which the addition of cocoa wastes in the order of 1 % caused an increase of 0.057 % (Figure 2C).

In addition to the interference of the intrinsic hydrophilicity of lignocellulosic materials, it is important to note that one of the characteristics of the cocoa almond husk is its high adsorption capacity and high degree of porosity (Adegoke and Bello, 2015). Besides that, there may have been formation of pores and channels in the matrix-reinforcement interface in the composite with the inclusion of waste facilitating the absorption of water by capillarity (Dias et al., 2015; Güven et al., 2016).

The absorption caused by the inclusion of lignocellulosic materials in composites can cause problems such as dimensional variation, which can result in element ripples and

pressure on adjacent components; reduction of mechanical resistance; and proliferation of microorganisms on the material (Azwa et al., 2013). However, although this phenomenon occurs for all lignocellulosic materials, the degree of absorption will vary according to its properties and applied procedures.

In this sense, compared to other studies, it was found that wastes that have higher levels of holocellulose generally provide composites with greater absorption capacities, for example: Pereira et al. (2019) when producing polymeric composites with up to 30 % eucalyptus fiber, they obtained values from 0.40 to 1.72 %, higher than those found in this research. This observed difference was due to the high content of holocellulose observed by the authors in eucalyptus fibers (68.11 %). García-García et al. (2015) included 20 % coffee waste in polymeric matrix and observed a significant increase in water absorption (1.6 %), also attributing to the hydrophilic components of the material and this was proven when pre-treating the wastes, as they observed a reduction of up to 0.8 % in the degree of absorption due to the formation of a hydrophobic layer in the particles.

Thus, although there was an increase in water absorption in the composites of this work, the values were lower than other studies, probably due to the properties of the cocoa waste. This is a positive result in view of the possibility of expanding the use of the composite and also reducing possible costs with additives and pre-treatment. Low hygroscopicity is perhaps the main advantage, from a technical point of view, in replacing sawn wood and wood products in general, such as panels, with wood-plastic composites for external use such as decks, benches and structural elements exposed to the weather (Poletto, 2017; Wolcott and Englund, 1999).

Gallio et al. (2018) studied the hygroscopicity of three wood species, finding an average moisture content of 10.5% and values close to 80% of water absorption and claim that these high values, combined with attacks by biological agents, cause dimensional

variations, such as warping and cracks, and cause damage to the material, compromising its characteristics and sometimes making its use unfeasible. Pre-treatment methods are generally used to increase water resistance and reduce wood swelling, but their effectiveness is limited (Wolcott and Englund, 1999). In this sense, wood-plastic composites are a viable and sustainable option to address deficiencies related to the physical properties of wood products. In any case, authors advise to use a limited fiber content in composites to minimize the effects of moisture absorption and increase the durability of materials (Azwa et al., 2013; Dias et al., 2015; Jordan and Chester, 2017).

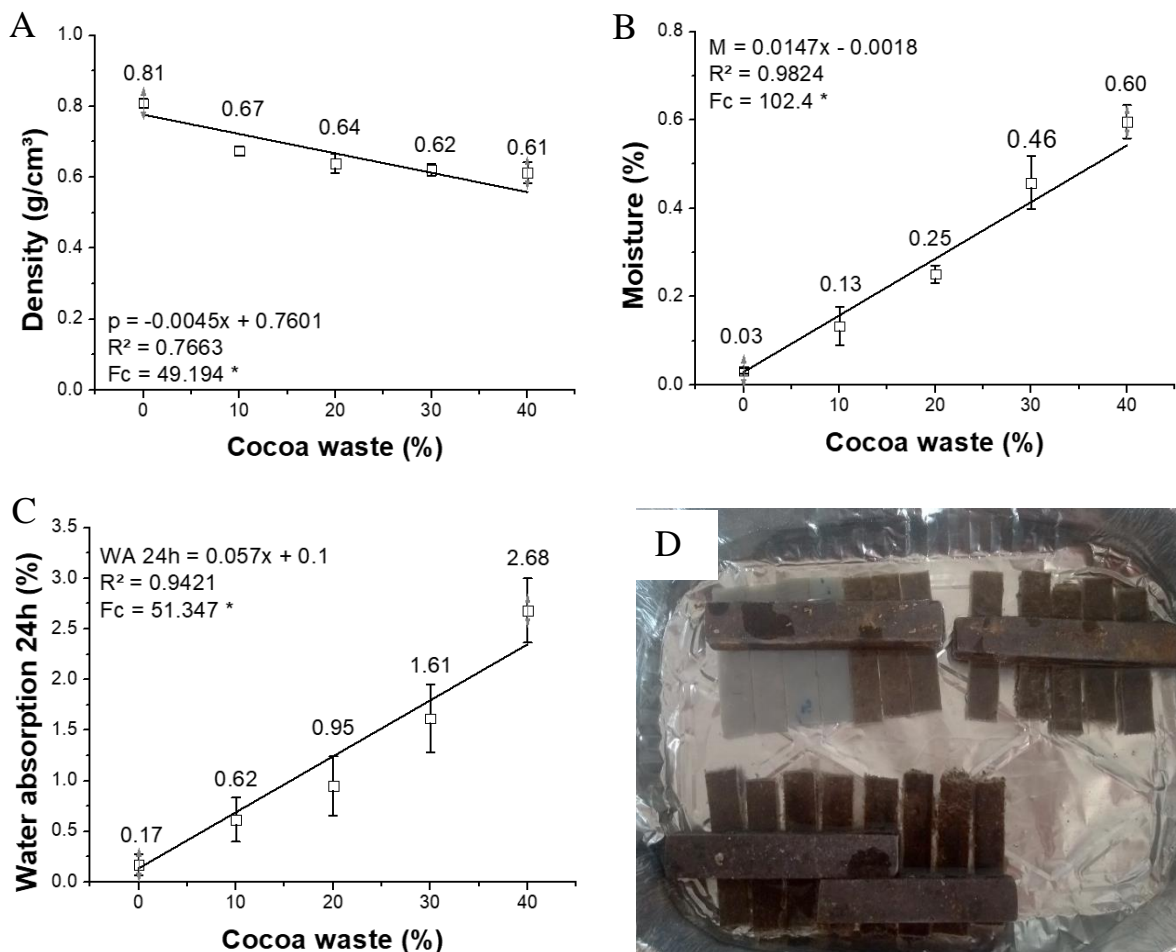


Figure 2. Effect of adding cocoa waste on A) density, B) moisture and C) water absorption of composites produced with low density polyethylene. D) Water absorption test photograph * = Significant.

3.3 Mechanical properties of the composites

For the MOE, it is noted that the insertion of cocoa wastes led to a small increase in values, but there was no significant difference (Figure 3A) which also indicates that the decrease in density did not significantly interfere in this property as was expected. The virgin LDPE elastic module is in the range of 102 to 240 MPa (Coutinho et al., 2003). It has been observed in the literature, variations in response to the modulus of elasticity in relation to the addition of lignocellulosic materials in polymeric composites. These variations are mainly due to structural and chemical differences between the materials used and the type of matrix used (virgin or recycled) extending to the other mechanical properties (Al-Oqla and Sapuan, 2014; Caraschi and Leão, 2002; Poletto, 2017) as will be discussed below.

Georgopoulos et al. (2005) obtained increased values for MOE with the increase of particles of eucalyptus and corncob in their composites with LDPE (115 to 145 MPa and 110 to 150 MPa respectively). However, when grain wastes were included, there was no significant difference between treatments and the values obtained were below the other wastes used (105 to 120 MPa). The authors attributed this result to the low cellulose content of the grain waste compared to that found for eucalyptus and corncob.

Pereira et al. (2019) found no significant difference in their composites with up to 30% eucalyptus fibers in a polyester matrix, as they obtained irregular variations between treatments, and attributed the fact to the short length of their lignocellulosic material. Kim et al. (2009) analyzed the inclusion of 50% of different types of wood in a polypropylene matrix and observed varying values of elastic modulus, confirming that differences in species composition can cause changes in interfacial adhesion.

Thus, there is a great variation of response for the modulus of elasticity that varies according to the type of particles or fibers and their characteristics. However, it appears that

there is a tendency to increase the modulus of elasticity and decrease in tensile strength with the increase in plant load mainly due to the low interaction between fiber and matrix (Dias et al., 2015; Mertens et al., 2017). This trend can be dealt with here, since the slight increase in the elasticity module resulted in a decrease in tensile strength (Figure 3B). It is important to note that the increase in the modulus of elasticity due to the inclusion of load is due to the increase in the stiffness of the composites, which minimizes elongation.

The relationship of tensile strength with the different percentages of cocoa waste was best represented by the polynomial regression (grade 2) with a significant decrease in values (Figure 3B). The tensile strength of virgin LDPE ranges from 6.9 to 16 MPa (Coutinho et al., 2003). The lignocellulosic fibers, seen in a single way, have superior tensile strengths, reaching 175 MPa for coconut and 230 MPa for bamboo (Céline et al., 2014) for example.

However, when including them as reinforcement in the polymeric matrices, a tendency to decrease the strength of the composites is observed and this is already reported in the literature. The main factors indicated as causing this response are: poor adhesion or inefficient connection between the load and the matrix (due to anatomical and chemical factors), degradation of the fiber-matrix interface (associated with the intrinsic biodegradability of the lignocellulosic material) and the processing conditions (high strength values are achieved by using injection molding in contrast to extrusion, that can destroy the fiber) (Azwa et al., 2013; Georgopoulos et al., 2005; Güven et al., 2016; Jordan and Chester, 2017; Mertens et al., 2017).

The low interfacial adhesion between the lignocellulosic reinforcement and the polymeric matrix is already expected because it is mainly due to the polar nature of the vegetable fibers and the non-polar influence of the thermoplastics, which requires coupling agents or surface activation methods to promote adhesion (Wolcott and Englund, 1999). Besides the influence of the polarity of the lignocellulosic material, the high content of

extractives in the cocoa waste (34.82 %) may have hindered the interaction with the matrix, causing poor bonding and pores formation (Sheshmani et al., 2012).

Furthermore, the probable low cellulose content, which is the main component in relation to tensile strength, was not sufficient to act as a reinforcement in the matrix. Another aspect, which can be observed in the SEM images of the place where the samples suffered a fracture, is that the particles were not evenly distributed throughout the matrix, forming small agglomerations and weak points (Figure 4). It is known that the stress transfer is reduced with the presence of pores (both of the raw material and in the matrix-reinforcement interfaces) and with imperfections, such as agglomerates, that do not contribute at all in the strengths of the composites (Mertens et al., 2017).

Pereira et al. (2019) when included 0 to 30% of eucalyptus fibers in their composites, they observed a reduction in tensile strength, being more significant in the first treatment (5 % of fiber). The same can be observed here with the greatest reduction occurring with 10 % of cocoa waste (reduction of 6.5 MPa in relation to the pure polymer). The authors explain this result with the disorientation of the fibers in the matrix and the formation of voids in the samples. Spear et al. (2015) discuss the influence of particle size on the tensile strength of composites. According to the authors, particles of smaller sizes (classified in sieves of 60 or 80 mesh, for example) would form composites with higher resistance in comparison with larger particles.

Huang and Zhang (2009) obtained improvements in the mechanical properties of their high density polyethylene composites reinforced with wood particles when they included a compatibilizing agent, observing smaller particle-particle interactions as a consequence of the formation of agglomerates. Sheshmani et al. (2012) also observed a significant improvement in the tensile strength when removing the extracts from the wood flour and attributed this type

of behavior to the possible improvement of the interfacial adhesion between the matrix and the reinforcement.

In any case, it is noteworthy that, even with the insertion of coupling agents, several studies have observed that the tensile strength has a significant improvement with the inclusion of up to 40 - 50% by weight of fiber. Above that, the responses are no longer linear and reach an asymptote, indicating weak dispersion of the fiber due to the formation of agglomerates and a decrease in the viscosity of the melt, which makes molding difficult (Mertens et al., 2017; Woodhams et al., 1984).

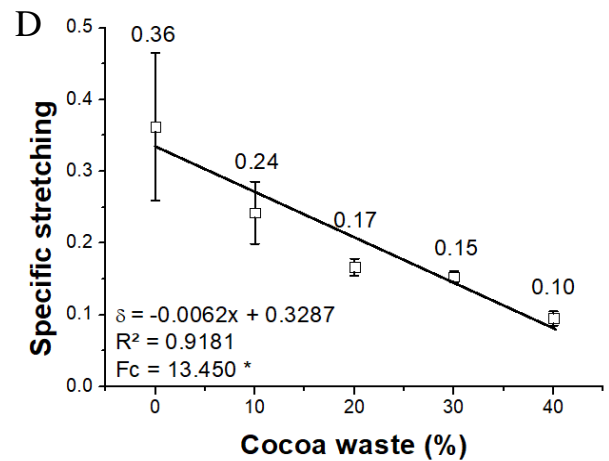
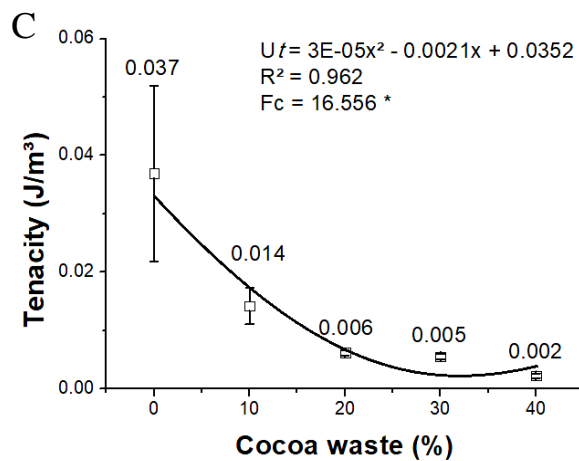
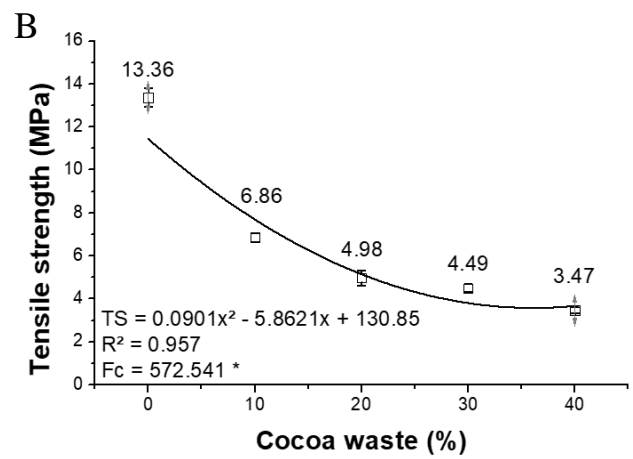
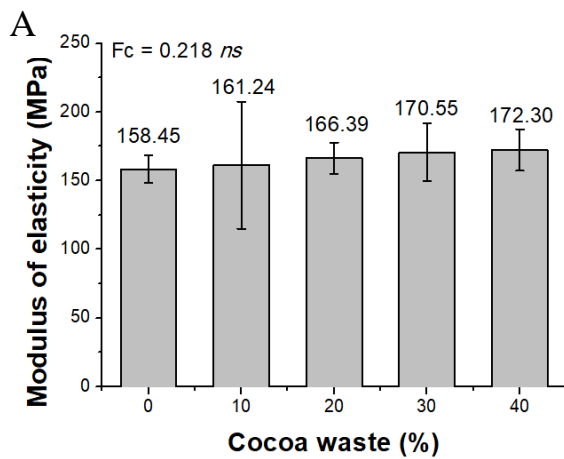


Figure 3. Effect of adding cocoa waste on (A) MOE, (B) tensile strength, (C) tenacity (U_t) and (D) specific stretching (δ) of composites produced with low density polyethylene. *ns* = Non-significant. * = Significant.

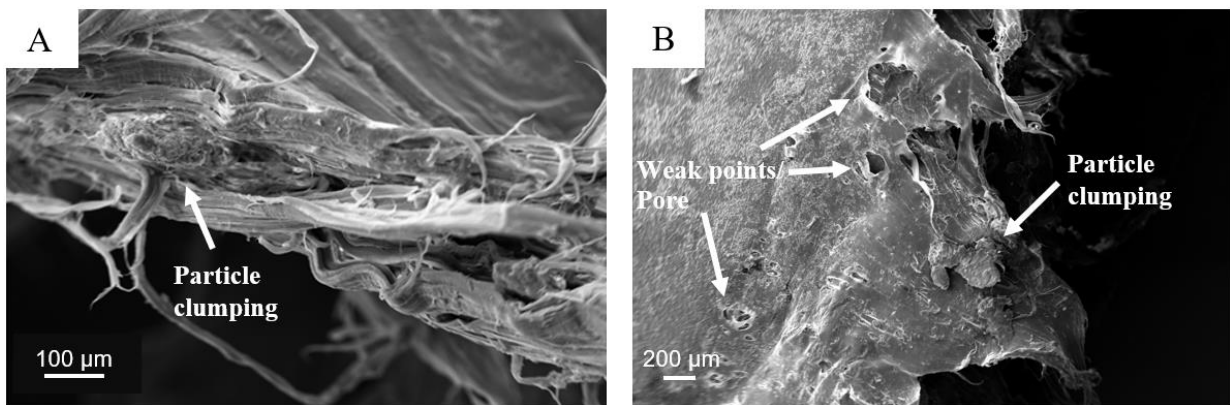


Figure 4. SEM image of the fracture of composites Pol80_cw20 (A) and Pol70_cw30 (B).

The tenacity of a material corresponds to its ability to absorb energy until fracture occurs. When including the cocoa waste in the polymer, there was a significant reduction in this property, with the polynomial regression (grade 2) being the one that best represented its relationship with the different percentages of waste (Figure 3C).

LDPE has good tenacity (Coutinho et al., 2003) however, when dealing with composites with lignocellulosic materials, this property is reduced by factors intrinsic to the material and by the interaction between matrix and reinforcement. The data on tenacity are a complement to tensile strength and follow the same trend as they indicate that, as the percentage of waste increased, there was an easier, faster rupture and without the action of great forces. Thus, the reduction in strength of polymeric composites has been treated in the literature as a cause for the decrease in their tenacity as in the work of Pereira et al. (2017) who, when characterizing high impact polystyrene composites (HIPS) reinforced with green coconut shell fibers, observed a reduction in both properties.

Specific stretching, also known as average linear deformation, represents the deformation that occurred at the fracture. It is observed that for each 1% of waste inserted in the composites, there was a decrease in this property by 0.0062 (Figure 3D). This result was expected considering that LDPE has considerably longer elongation than lignocellulosic materials (Coutinho et al., 2003; Komal et al., 2019).

However, as already discussed, the main factor that may have caused this result is that, when adding the waste weak points were formed causing faster fractures and without action of great forces. Also, the high content of lignin in the waste (35.15 %) may have “joined” with LDPE due to the glass transition behaving like a matrix and caused greater rigidity in the composites. In addition, it should be noted that lignin has less polarity, compared to other chemical constituents, making it more compatible with polymeric matrices (Mertens et al., 2017) enabling this union even more.

This “blend” of a large part of the material can also be inferred when analyzing the SEM images since it is not observed, in addition to the presence of granules, interaction between matrix and reinforcement (Figure 5). It is noteworthy that the gain in rigidity is one of the main objectives for the realization of plastic wood composites, since the high ductility and flexibility are characteristics of LDPE (Coutinho et al., 2003) and sometimes limit its use. From the difference between stretches shown in the SEM images, there is a clear change of these properties as the waste is inserted, making the composites increasingly rigid.

Other studies also report this trend. Lemos and Martins (2014) when developing composites based on poly (lactic acid) and natural fibers observed a dramatic decrease in elongation at break and attributed this result to the greater stiffness caused by the inclusion of fibers. Likewise, Gomes et al. (2014) obtained a reduction of up to 62.2% of the elongation in their polyester resin composites and joinery wastes.

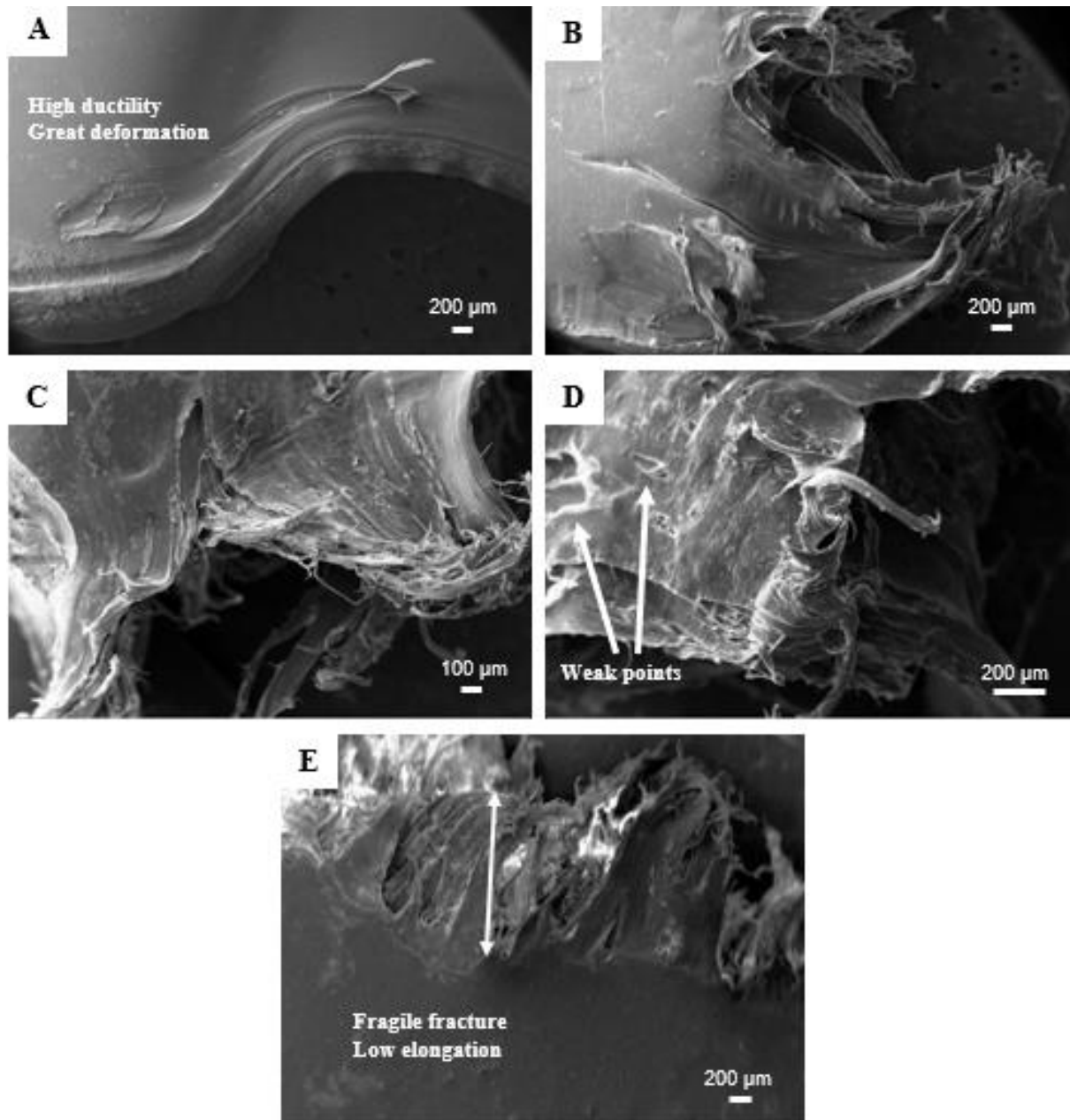


Figure 5. SEM images showing the fracture elongation of composites with (A) 0 %, (B) 10 %, (C) 20 %, (D) 30 % and (E) 40 % of waste.

It is worth remembering that, when it comes to the production of WPC from recyclable materials, there is a great variation of response in the various mechanical properties and this can be seen in the work of Keskiisaari and Kärki (2018). When comparing the strengths of composites produced with virgin and recycled polymers, the authors observed

that, for certain properties, virgin WPCs obtained better results, however, for other properties, such as impact resistance, recycled WPCs stood out in addition to having the lowest material cost and one of the lowest production costs. In addition, factors such as the contents of the constituents of the WPC alter their properties even in the case of virgin polymers.

This variability is interesting because it expands the possibilities of using the composite, since its production can be done aiming at adapting the required application, which ranges from domestic artifacts (which do not require as much resistance) to elements of civil construction (greater requirements). In addition, the power to choose lower-cost materials that, even so, corresponds to needs is fundamental as a strategy to drive more and more the development of wood-plastic composites from waste.

In this way, the results found in this study may support the changes in production and consumption patterns, making processes increasingly sustainable and innovative. Still, the proof that it is possible to replace the use of primary resources with renewable materials, based on the valorization of urban waste, makes the idea of sustainability increasingly closer in all areas of society.

4 Conclusions

The purpose of this study was to evaluate the influence of cocoa wastes addition on the composites properties produced of recycled low-density polyethylene. According to the results of the study, the addition of cocoa waste in the recycled LDPE matrix resulted in a lighter final product, which is beneficial for applications, mainly in civil construction. There was an increase in moisture and water absorption throughout the inclusion of the waste, however at considerably low levels, compared to wood, which also indicates its potential for use in civil construction instead of these.

For mechanical properties, there was a decrease in tensile strength and elongation, indicating increased stiffness and less deformation in composites. It can then be used to produce materials that require these characteristics, replacing the virgin polymer. The changes suffered in the properties of the composite were caused mainly by the chemical properties of the waste, mainly extractive and lignin, affecting the interaction between matrix and reinforcement.

As has been seen, the improvement of property cards can be made from the inclusion of compatibilizing agents, however, it can be concluded that the production and use of the composite with cocoa wastes is already shown to be viable, since its formulation can be adapted to meet the needs of the required application.

Acknowledgment

The authors thank the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais FAPEMIG, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior – CAPES (finance code 001), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq. Special thanks to the Program of Post-graduate in Biomaterials Engineering (PPGBIOMAT – UFLA - Brazil).

References

- Adegoke, K.A., Bello, O.S., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resour. Ind.* 12, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>
- Al-Oqla, F.M., Sapuan, S.M., 2014. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *J. Clean. Prod.* 66, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.050>
- American Society for Testing and Materials, 2002. ASTM D638-01: Standard Test Method

- for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken:
American Society For Testing And Materials, 1995. ASTM 570: Standard test method for
water absorption of plastics. Philadelphia:
- Arlorio, M., Coisson, J.D., Restani, P., Martelli, A., 2001. Characterization of Pectins and
Some Secondary Compounds from Theobroma cacao Hulls. *J. Food Sci.* 66, 653–656.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb04616.x>
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003. ABNT NBR 11941: Wood - Determination
of basic density. Rio de Janeiro 6 p.
- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010a. ABNT. NBR 14853:
Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona.
Rio de Janeiro:
- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010b. ABNT. NBR 7989: Pulp and wood
- Determination of acid-insoluble lignin. Rio de Janeiro 6 p.
- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2003. ABNT. NBR 13999: Papel, tábua,
polpas e madeira — determinação de resíduo (cinzas) na ignição a 525 °C. Rio de
janeiro:
- Azwa, Z.N., Yousif, B.F., Manalo, A.C., Karunasena, W., 2013. A review on the
degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater. Des.*
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>
- Badiyani, B.K., Kumar, A., Bhat, P.K., Sarkar, S., 2013. Chocolate Disinfectant:
Effectiveness of Cocoa Bean Husk Extract on *Streptococcus mutans* in Used
Toothbrushes. *IJOCR* 1, 7–10.
- Bajpai, P., 2017. General Considerations on the Use of Lignocellulosic Residues, in: *Single
Cell Protein Production from Lignocellulosic Biomass.* pp. 11–16.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-5873-8_2

Brasil, 2010. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Brasília.

Browning, B.L., 1964. The chemistry of wood. Interscience, New York 689.

<https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020442>

Caraschi, J.C., Leão, A.L., 2002. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. *Acta Sci. Technol.* 24, 1599–1602.

<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v24i0.2462>

Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F., Casari, P., 2014. The hygroscopic behavior of plant fibers: A review. *Front. Chem.* 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00043>

Chun, K.S., Husseinsyah, S., Osman, H., 2015. Utilization of cocoa pod husk as filler in polypropylene biocomposites: Effect of maleated polypropylene. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 28, 1507–1521. <https://doi.org/10.1177/0892705713513291>

<https://doi.org/10.1177/0892705713513291>

Chun, K.S., Husseinsyah, S., Osman, H., 2013. Modified Cocoa Pod Husk-Filled Polypropylene Composites by Using Methacrylic Acid. *BioResources* 8, 3260–3275.

<https://doi.org/10.15376/biores.8.3.3260-3275>

Correa, C.A., Fonseca, C.N.P., Neves, S., Razzino, C.A., Hage, Jr., E., 2003. Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros* 13, 154–165. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000300005>

Coutinho, F.M.B., Mello, I.L., de Santa Maria, L.C., 2003. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros* 13, 1–13.

De Oliveira, H., Yoon, B., Michaud, V., Nam, J. Do, Suhr, J., 2017. All natural cork composites with suberin-based polyester and lignocellulosic residue. *Ind. Crops Prod.* 109, 843–849. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.044>

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.044>

Dias, B.Z., Calmon, J.L., de Alvarez, C.E., 2015. Atributos de compósitos termoplásticos com detritos plásticos e vegetais. *Proc. EURO ELECS* 503–512.

Fernandes, I.J., Calheiro, D., Dos Santos, E.C.A., Oliveira, R., Rocha, T.L.A.C., Moraes,

- C.A.M., 2014. Comparação de cinza de casca de arroz e sílica comercial como carga em compósitos poliméricos.
- Ferreira, D.F., 2019. SISVAR: A computer analysis system to fixed effects split plot type designs. *Rev. Bras. Biometria* 37, 529. <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.450>
- Fioresi, F., Vieillard, J., Bargougui, R., Bouazizi, N., Fotsing, P.N., Woumfo, E.D., Brun, N., Mofaddel, N., Le Derf, F., 2017. Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts. *J. Colloid Interface Sci.* 494, 92–97.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.069>
- Gallio, E., Zanatta, P., Ribes, D.D., Beltrame, R., Gatto, D.A., 2018. Higroscopicidade da madeira de três espécies florestais deterioradas por térmitas *Nasutitermes*. *Pesqui. Florest. Bras.* 38. <https://doi.org/10.4336/2018.pfb.38e201701528>
- García-García, D., Carbonell, A., Samper, M.D., García-Sanoguera, D., Balart, R., 2015. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Compos. Part B Eng.* 78, 256–265.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.080>
- Georgopoulos, S.T., Tarantili, P.A., Avgerinos, E., Andreopoulos, A.G., Koukios, E.G., 2005. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polym. Degrad. Stab.* 90, 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.020>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gomes, J.W., Santana, E.S., da Silva, C.R.R., de Souza, L.G.M., de Spuza, L.G.V.M., COSTA, L.K.F., 2014. Compósito polimérico a partir de resíduos de marcenaria para fabricação de um forno solar tipo caixa para assamento de alimentos. *Congr. Bras. Eng. e Ciência dos Mater.* 3680–3687.
- Güven, O., Monteiro, S.N., Moura, E.A.B., Drelich, J.W., 2016. Re-Emerging Field of

- Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation. *Polym. Rev.* 56, 702–736. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1176037>
- Huang, H.-X., Zhang, J.-J., 2009. Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 2806–2812. <https://doi.org/10.1002/app.29336>
- Imoisili, P., Ezenwafor, T.C., AttahDaniel, B.E., Olusunle, S.O.O., 2013. Mechanical Properties of Cocoa-Pod/Epoxy Composite; Effect of Filler Fraction. *Am. Chem. Sci. J.* 3, 526–531. <https://doi.org/10.9734/ACSJ/2013/5526>
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas - IBGE, 2020. Levantamento sistemático da produção agrícola [WWW Document].
- Jordan, W., Chester, P., 2017. Improving the Properties of Banana Fiber Reinforced Polymeric Composites by Treating the Fibers, in: *Procedia Engineering*. Elsevier Ltd, pp. 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.040>
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., Van Woerden, F., 2018. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Washington.
- Keskisaari, A., Kärki, T., 2018. The use of waste materials in wood-plastic composites and their impact on the profitability of the product. *Resour. Conserv. Recycl.* 134, 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.03.023>
- Kim, J.-W., Harper, D.P., Taylor, A.M., 2009. Effect of wood species on the mechanical and thermal properties of wood-plastic composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 1378–1385. <https://doi.org/10.1002/app.29522>
- Klock, U., Muñiz, G.I.B., Anzaldo, J.H., Andrade, A., 2005. *Wood chemistry*. Fed. Univ. Parana 86 p.
- Komal, U.K., Sharma, H., Singh, I., 2019. *Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Challenges, and Opportunities*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13->

6019-0_2

- Lemos, A.L. de, Martins, R.M. de, 2014. Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli(Ácido Lático) e Fibras Naturais. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 24, 190–197. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.047>
- Lisboa, F.J.N., Scatolino, M.V., de Paula Protásio, T., Júnior, J.B.G., Marconcini, J.M., Mendes, L.M., 2018. Lignocellulosic Materials for Production of Cement Composites: Valorization of the Alkali Treated Soybean Pod and Eucalyptus Wood Particles to Obtain Higher Value-Added Products. *Waste and Biomass Valorization.* <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0488-2>
- Martins, E.H., Vilela, A.P., Mendes, R.F., Mendes, L.M., Vaz, L.E.V. de S.B., Guimarães Junior, J.B., 2018. Soybean waste in particleboard production. *Cienc. e Agrotecnologia* 42, 186–194. <https://doi.org/10.1590/1413-70542018422015817>
- Mertens, O., Gurr, J., Krause, A., 2017. The utilization of thermomechanical pulp fibers in WPC: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 45161. <https://doi.org/10.1002/app.45161>
- Miranda, V.R., Carvalho, A.J.F., 2011. Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico. *Polimeros* 21, 353–360. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000067>
- Najafi, S.K., 2013. Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review. *WASTE Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.017>
- Pereira, G.B., Pereira, G.C., Benini, K.C.C. de C., Bandeira, C.F., Montoro, S.R., 2017. Caracterização de compósitos de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) reforçados com fibras de coco verde para eventual aplicação na indústria automobilística. *Cad. UniFOA* 15–22.
- Pereira, T.G.T., Mendes, J.F., Oliveira, J.E., Marconcini, J.M., Mendes, R.F., 2019. Effect of reinforcement percentage of eucalyptus fibers on physico-mechanical properties of

- composite hand lay-up with polyester thermosetting matrix. *J. Nat. Fibers* 16, 806–816.
<https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1439426>
- Poletto, M., 2017. Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão. *Rev. Interdiscip. Ciência Apl.* 2, 42–48.
- Protásio, T. de P., Mendes, R.F., Scatolino, M.V., Mendes, L.M., Trugilho, P.F., de Melo, I.C.N.A., 2015. Thermal stability of particleboards of sugar cane bagasse and *Pinus* spp. *Sci. For. Sci.* 43, 683–691.
- Protásio, T. de P., Tonoli, G.H.D., Guimarães, M., Bufalino, L., Couto, A.M., Trugilho, P.F., 2012. Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos. *Cerne* 18, 433–439. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602012000300010>
- Protásio, T.D.P., Trugilho, P.F., De Siqueira, H.F., De Melo, I.C.N.A., Andrade, C.R., Guimarães Junior, J.B., 2015. Caracterização energética de pellets in natura e torreficados produzidos com madeira residual de *Pinus*. *Pesqui. Florest. Bras.* 35, 435.
<https://doi.org/10.4336/2015.pfb.35.84.843>
- Rahman, K.-S., Islam, M., Rahman, M., Hannan, M., Dungani, R., Khalil, H., 2013. Flat-pressed wood plastic composites from sawdust and recycled polyethylene terephthalate (PET): physical and mechanical properties. *Springerplus* 2, 629.
<https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-629>
- Ribeiro, F.D.A., Zani Filho, J., 1993. Variação da densidade básica da madeira em espécies/procedências de *Eucalyptus* spp. *Inst. Pesqui. e Estud. Florestais* 46, 76–85.
- Sato, M.K., de Lima, H.V., Costa, A.N., Rodrigues, S., Pedroso, A.J.S., de Freitas Maia, C.M.B., 2019. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. *Waste Manag.* 96, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.022>
- Scatolino, M.V., Silva, D.W., Mendes, R.F., Mendes, L.M., 2013. Use of Maize Cop for

- Production of Particleboard. *Cienc. e Agrotecnologia* 37, 330–337.
<https://doi.org/10.1590/S1413-70542013000400006>
- Shah, D.U., 2014. Natural fibre composites : Comprehensive Ashby-type materials. *J. Mater.*
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.002>
- Sheshmani, S., Ashori, A., Farhani, F., 2012. Effect of extractives on the performance properties of wood flour-polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 123, 1563–1567. <https://doi.org/10.1002/app.34745>
- Silva, D.W., Farrapo, C.L., Ribeiro, D.P., Mendes, R.F., Mendes, L.M., Scolforo, J.R.S., 2015. MDP com partículas de eucalipto e palha de milho. *Sci. For.* 43, 853–862.
<https://doi.org/10.18671/scifor.v43n108.10>
- Silva, R.B., Fontes, C.M.A., Lima, P.R.L., Gomes, O. da F.M., Lima, L.G.L.M., Moura, R.C. de A., Toledo Filho, R.D., 2015. Biomass ash from cocoa agroindustry: characterization and use as a cement substitute. *Ambient. Construído* 15, 321–334.
<https://doi.org/10.1590/s1678-86212015000400053>
- Soares, S.S., Guimarães Júnior, J.B., Mendes, L.M., Mendes, R.F., Protásio, T. de P., Lisboa, F.N., 2017. Valorization of sugarcane bagasse for production of low density particleboards. *Rev. Ciência da Madeira - RCM* 8, 64–73. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n2p64-73>
- Spear, M.J., Eder, A., Carus, M., 2015. Wood polymer composites, *Wood Composites*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-454-3.00010-X>
- Talgatti, M., Baldin, T., Silveira, A.G. da, Santini, E.J., Vidrano, B.R.A., 2017. Compósito madeira-plástico a partir de resíduos de três espécies florestais. *Pesqui. Florest. Bras.* 37, 277. <https://doi.org/10.4336/2017.pfb.37.91.1385>
- Teuber, L., Osburg, V., Toporowski, W., Militz, H., Krause, A., 2015. Wood polymer composites and their contribution to cascading utilisation. *J. Clean. Prod.*

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.009>

United Nations Organization, 2015. Transforming Our World: The 2030 Agenda for

Sustainable Development [WWW Document]. URL

<https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld> (accessed 3.30.20).

Wolcott, M.P., Englund, K., 1999. A technology review of wood-plastic composites. 33rd Int.

Part. Mater. Symp. 103–111.

Woodhams, R.T., Thomas, G., Rodgers, D.K., 1984. Wood fibers as reinforcing fillers for

polyolefins. *Polym. Eng. Sci.* 24, 1166–1171. <https://doi.org/10.1002/pen.760241504>

Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics

on marine organisms: a review. *Environ. Pollut.* 178, 483–492.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>

**ARTIGO 3 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE
GESSO REFORÇADO COM PARTÍCULAS DE RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DO
CACAU**

(Submetido no periódico Revista Matéria – Versão preliminar)

Produção e caracterização de compósitos à base de gesso reforçado com partículas de resíduo da agroindústria do cacau

Production and characterization of gypsum-based composites reinforced with cocoa agroindustry waste particles

Maria Cecília Ramos de Araújo Veloso¹, Luciana Silva Villela², Laércio Mesquita Júnior³, Mara Lúcia Agostini Valle⁴, Lourival Marin Mendes⁵, José Benedito Guimarães Júnior⁶

^{1,3} Mestranda(o) em Engenharia de Biomateriais - Departamento de Ciências Florestais - Universidade Federal de Lavras - Cx. P. 3037 - 37200-000 - Lavras, MG

e-mail: mariacraveloso@outlook.com e laerciomjr@gmail.com

² Doutoranda em Engenharia de Biomateriais - Departamento de Ciências Florestais - Universidade Federal de Lavras - Cx. P. 3037 - 37200-000 - Lavras, MG

e-mail: lucianavillela_3@hotmail.com

⁴ Professora Doutora do Departamento de Engenharia Florestal - Universidade Federal do Sul da Bahia - Cx. P. 45602031 - 45613-204 - Itabuna, BA

e-mail: maraagostini@ufsb.edu.br

⁵ Professor Doutor do Departamento de Engenharia Florestal - Universidade Federal de Lavras - Cx. P. 3037 - 37200-000 - Lavras, MG

e-mail: lourival@dcf.ufla.br

⁶ Professor Doutor do Departamento de Engenharia - Universidade Federal de Lavras - Cx. P. 3037 - 37200-000 - Lavras, MG

e-mail: jose.guimaraes@deg.ufla.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo produzir compósitos de matriz de gesso com a substituição deste material cerâmico por diferentes porcentagens de partículas de resíduo de cacau a fim de avaliar suas propriedades. Para a produção dos compósitos foram utilizados gesso fino para fundição e partículas de resíduo de cacau. As proporções de reforço foram de 0,0%; 2,5%; 5,0%; 7,5% e 10,0% em substituição a massa de gesso. Para a produção dos compósitos foram utilizadas fôrmas de madeira com dimensões de 40 x 40 x 160 mm. Foi determinada a composição química do resíduo de cacau, avaliando extrativos totais, cinzas, lignina e holocelulose. Os compósitos foram avaliados nos ensaios físicos, mecânicos, térmico e acústico. Constatou-se que, houve melhorias nas propriedades físicas com o acréscimo de reforço, tornando o material mais leve e proporcionando a diminuição da absorção de água de 18,37 para 5,28%. Da mesma forma, a resistência térmica aumentou gradativamente ao longo dos tratamentos com valores de 1,90 a 2,41 K.m/W e o isolamento acústico foi maior nos compósitos em comparação com o gesso puro. Já para as propriedades mecânicas, houve diminuição de valores de modo que, para atendimento normativo, a inclusão de até 8,15% de resíduo de cacau como reforço é viável para produção e comercialização.

Palavras-chave: Reforço lignocelulósico, absorção de água, resistência térmica, materiais compósitos.

ABSTRACT

This work proposed to produce plaster matrix composites with the replacement of this ceramic material by different percentages of cocoa waste particles in order to evaluate its properties. For the production of the composites it was used thin plaster for casting and particles of cocoa waste. The reinforcement proportions were 0.0%; 2.5%; 5.0%; 7.5% and 10.0% replacing plaster mass. For the production of composites, wooden molds with dimensions of 40 x 40 x 160 mm were used. The chemical composition of the cocoa waste was determined, evaluating total extracts, ash, lignin and holocellulose. The composites were evaluated in physical, mechanical, thermal and acoustic tests. It was found that there were improvements in physical

properties with the addition of reinforcement, making the material lighter and proportioning a decrease in water absorption from 18.37 to 5.28%. Likewise, the thermal resistance gradually increased over the treatments with values from 1.90 to 2.41 K.m/W and the acoustic insulation was higher in composites compared to pure plaster. As for the mechanical properties, there was a decrease in values so that, for regulatory compliance, the inclusion of up to 8.15% cocoa waste as reinforcement is viable for production and commercialization.

Keywords: Lignocellulosic reinforcement, water absorption, thermal resistance, composite materials.

1. INTRODUÇÃO

O gesso está entre os materiais de construção mais antigos que se tem conhecimento. No Brasil, sua utilização é ampla abrangendo forros, revestimentos, blocos, placas acartonadas e ornamentos pré-moldados, como molduras, faixas, placas decorativas e florões, dentre outros. De acordo com Pinto *et al.* [1], o consumo desse material tem apresentado crescimento principalmente devido à facilidade e a rapidez da instalação das chapas, facilidade de moldagem e excelente acabamento e decoração.

Atualmente, a busca pelo desenvolvimento de materiais inovadores e sustentáveis é cada vez mais crescente e isso inclui os materiais utilizados na construção civil. Uma das alternativas para esse propósito é a incorporação de subprodutos industriais, buscando-se obter materiais menos agressivos ao ambiente, mais econômicos, duráveis e resistentes. Ainda, estudos sobre a reutilização de materiais são de grande interesse do ponto de vista ambiental e econômico, já que com a destinação correta do resíduo o impacto ambiental é reduzido e economiza-se com tratamento ou eliminação dos mesmos.

Nessa temática, o compósito é uma alternativa tanto para criação de novos materiais quanto para o aproveitamento de resíduos já que se trata da mistura de dois ou mais constituintes, sendo duas fases distintas. Uma dessas fases é contínua (matriz) e a outra é dispersa (reforço) [2]. A agroindústria brasileira apresenta inúmeros resíduos lignocelulósicos com potencialidades de utilização, seja em forma de fibras ou partículas, por se tratar de um material renovável, abundante e com boas propriedades mecânicas.

Dessa forma, compósitos com matriz de gesso e reforço lignocelulósico já vem sendo estudados apresentando resultados interessantes como o aumento da leveza do material e melhoria de propriedades do próprio gesso como a resistência mecânica, a absorção de água e o comportamento térmico e acústico [3]. Dentre estes trabalhos, está a utilização de fibras de palmeira [4], fibras de abaca [5] e fibras de banana e de sisal [6], por exemplo.

A indústria do cacau no Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas [7], ultrapassa 700.000 ha de área colhida. Com essa produção em larga escala, é gerado um grande volume de resíduos sendo um destes, o tegumento da amêndoa do cacau (TAC), mais especificamente a testa, que corresponde à parte que envolve a amêndoa. De acordo com Silva *et al.* [8], uma tonelada de amêndoas com 7% de umidade pode gerar de 80 kg a 120 kg de tegumento após o processamento. Devido ao elevado volume de geração, os resíduos são mais utilizados para queima nas próprias indústrias, vendidos como cobertura agrícola ou simplesmente descartados no solo [8], [9].

Alguns estudos já mostram o potencial do TAC, com pré-tratamento por extração ou bioconversão, para utilização na alimentação [10], como potencial antimicrobiano [11], descontaminação ambiental [12], dentre outros. Porém, não há muitos estudos relacionados ao aproveitamento desse resíduo *in natura*, principalmente em compósitos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar a qualidade do compósito à base de gesso reforçado com partículas de resíduo da cultura de cacau a fim de verificar sua viabilidade de uso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparação do material

O resíduo do cacau foi obtido através de indústria cacauceira do sul da Bahia e enviado à Unidade Experimental em Painéis de Madeira da Universidade Federal de Lavras, onde foi moído e peneirado em peneiras sobrepostas de 12 mesh (1,68 mm) e 20 mesh (0,841 mm), tendo sido utilizadas somente as partículas que ficaram retidas na peneira de 20 mesh. Já o gesso fino foi obtido através de comércio local, sem necessidade de pré tratamento (Figura 1).



Figura 1: Matéria prima utilizada para produção dos compósitos. A) resíduo do cacau moído e peneirado e B) gesso fino comercial.

2.2 Análise do resíduo lignocelulósico

Para a determinação da densidade básica do resíduo de cacau, as partículas foram saturadas em água para determinar o volume de água deslocada (método de imersão). Posteriormente, foram levadas para um forno a 105 ° C, onde permaneceram até atingir massa constante, a fim de verificar a massa seca. A densidade básica, então, foi obtida pela relação entre massa absolutamente seca e volume de massa saturada [13].

Para análise química do resíduo de cacau, as partículas foram moídas em um moinho tipo Willey e peneiradas, sendo utilizadas as que ficaram retidas entre as peneiras de 40 mesh (0,420 mm) e 60 mesh (0,250 mm). Posteriormente foram acondicionadas em ambiente com $65 \pm 3\%$ de umidade relativa e temperatura de 20 ± 2 °C. A determinação dos extrativos totais foi realizada com tolueno-etanol e etanol, seguindo a metodologia descrita na NBR 14853 [14]. Para lignina insolúvel, o H₂SO₄ foi utilizado conforme descrito na NBR 7989 [15], o teor de cinzas foi determinado de acordo com a NBR 13999 [16] utilizando um forno tipo mufla. Já o teor de holocelulose foi determinado pelo método de Browning [17].

Foi realizada ainda, microscopia eletrônica de varredura – MEV do resíduo para fins de caracterização estrutural das partículas. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura JMS 6510 (JEOL®) com uma voltagem de 10 kV.

2.3 Produção dos compósitos

Foram confeccionados seis compósitos de cada composição, em substituição a massa de gesso, totalizando trinta corpos de prova (Tabela 1). A relação água/gesso utilizada para a produção dos compósitos foi de 0,6 sendo escolhida através da observação de uma melhor maleabilidade da mistura com o acréscimo das partículas, ficando homogênea, não escorrendo nos moldes e não secando rápido demais.

Tabela 1: Diferentes composições dos compósitos produzidos (relação massa/massa).

TRATAMENTO	COMPOSIÇÕES	
	Gesso (%)	Resíduo (%)
T1	100	0,0
T2	97,5	2,5
T3	95,0	5,0
T4	92,5	7,5
T5	90,0	10,0

Os corpos de prova foram confeccionados com o auxílio de uma forma feita de MDF, fabricada com fundo em madeira (Figura 2a), de forma a garantir que suas dimensões fossem de 40x40x160 mm, conforme especificações da EN 13279-2 [18]. Após o período de 24 horas, eles foram retirados dos moldes e colocados em local ventilado e livre da ação de intempéries. Durante seis dias eles foram reorientados diariamente a fim de garantir uma secagem uniforme. No sexto dia, foram pesados e colocados em estufa, a 40°C, até atingir a massa constante. No sétimo dia realizaram-se os ensaios (Figura 2b).

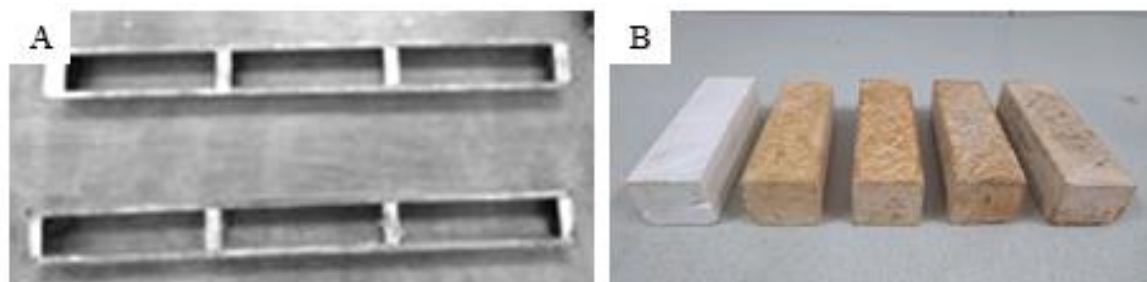


Figura 2: A) Moldes para confecção dos corpos de prova. B) Corpos de prova utilizados para ensaios (T1 ao T5 da esquerda para a direita).

2.4 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas

Para determinação da umidade na base seca foi seguida a NBR 7190 [19] com aferição da massa inicial e final dos corpos de prova. Já a densidade aparente foi determinada pelas diretrizes da NBR 45 [20], a partir da aferição do volume e massa dos corpos de prova. Foi realizado ensaio de absorção de água por capilaridade, em 2h de contato, tomando como base as especificações da EN 1015-18 [21].

Em relação às propriedades mecânicas, foi feito ensaio de flexão e compressão em máquina universal de ensaios de acordo com a norma EN 13279-2 [18]. Os corpos de prova para flexão tinham dimensões de 40x40x160 mm, a distância entre os apoios foi de 100 mm e a carga foi aplicada no centro dos mesmos até a ruptura (Figura 3a). Com esse ensaio foi determinada a resistência de ruptura à flexão (MOR) e a rigidez dos corpos de prova (MOE). Já para o ensaio de compressão, as dimensões dos corpos de prova foram de 40x40x40 mm sendo, também, a carga aplicada até sua ruptura (Figura 3b). A partir desse ensaio, obteve-se resultados quanto a resistência à compressão (R_c), a rigidez (MOE) e a tenacidade dos corpos de prova.

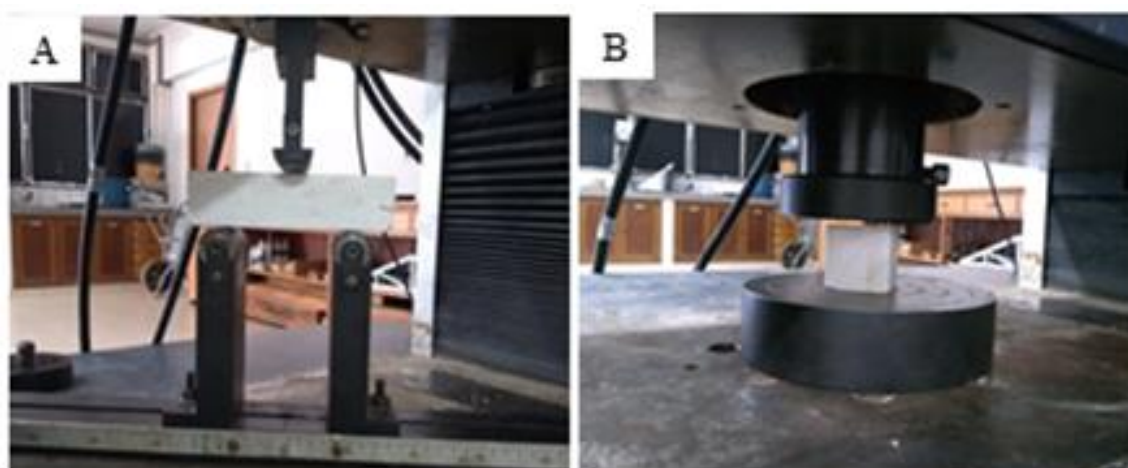


Figura 3: A) Ensaio de flexão e B) ensaio de compressão dos corpos de prova.

2.5 Avaliação das propriedades acústicas e térmicas

Para determinação do isolamento acústico, utilizou-se duas câmaras, seguindo a metodologia de Toutonge [22]. Os corpos de prova com dimensões de 40x40x160 mm foram posicionados entre as câmaras de emissão

(equipada de fonte sonora) e de recepção, separando-as. As medições das intensidades sonoras foram feitas através de um microfone para captação de ruído, nas seguintes frequências: 120, 200, 500, 1000, 2000 e 4000 Hz.

O ensaio para determinação da resistência térmica foi realizado seguindo o mesmo princípio da metodologia de Toutonge [22], utilizando duas câmaras, porém dessa vez térmicas. As câmaras eram equipadas com divisória de modo que os corpos de prova de 40x40x160 mm às separassem. A fonte de calor foi posicionada na câmara emissora (equipada de termômetro) e as diferenças de temperaturas foram analisadas com o auxílio de um segundo termômetro posicionado na câmara receptora. O ensaio teve duração de 15 min para cada corpo de prova, obtendo temperatura constante na fonte receptora. As temperaturas foram registradas a cada três minutos nas duas câmaras.

2.6 Análise dos resultados

Os resultados das análises físicas, mecânicas e térmicas foram avaliados utilizando delineamento inteiramente casualizado e submetidos à análise de variância e regressão, a 5% de significância. Já a análise do ensaio acústico foi feita a partir da comparação entre a curva de nível sonoro das câmaras sem divisória e das câmaras com cada compósito testado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise física e química do resíduo

O resíduo de cacau apresentou densidade de 0,215 g/cm³. Este valor é considerado baixo e é característico em resíduos lignocelulósicos como, por exemplo, 0,121 g/cm³ para bagaço de cana de açúcar [23] e 0,203 g/cm³ para vagem de soja [24]. O fato de os resíduos lignocelulósicos possuírem baixa densidade é interessante para a utilização em compósitos, pois agregam leveza ao produto final já que, geralmente, a densidade da matriz é maior, como no caso do gesso aqui estudado (0,8 g/cm³) [25].

Em relação às propriedades químicas do resíduo, os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Composição química do resíduo do cacau.

COMPONENTES	TEORES (%)
Extrativos totais	34,82 ± 0,13
Lignina	35,15 ± 0,16
Holocelulose	28,33 ± 3,51
Cinzas	3,70 ± 0,63

Observa-se que o teor de extrativos foi alto quando comparado com outros resíduos lignocelulósicos como bagaço de cana de açúcar (16,59%), resíduo da colheita do milho (17,50%) e do processamento de café (8,60%) estudados por Protásio *et al.* [26]. O teor de lignina também foi superior a resíduos como casca de arroz (20,15%) e tronco de palma (19,15%) estudados por Selamat *et al.* [27]. Altos conteúdos desses constituintes podem retardar o endurecimento do compósito devido ao abrandamento da cinética de hidratação do gesso e gerar uma incompatibilidade entre matriz e reforço [28].

Em relação ao teor de holocelulose, o valor encontrado é consideravelmente baixo quando visto o bagaço de cana de açúcar (71,11%) [30], casca de arroz (48,39%) [27] e madeiras em geral (66,08% e 69,23% para espécies de eucalipto) [31]. Neste caso, por se tratar de um constituinte higroscópico, baixos valores são interessantes para evitar alta absorção de umidade nos compósitos [32]. Já para o teor de cinzas, o valor encontrado foi menor que os resíduos estudados por Protásio *et al.* [26], sendo 4,92%, 6,83% e 16,78% para café, colheita do milho e casca de arroz respectivamente. Por se tratar de sílica e outros resíduos minerais, as cinzas auxiliam no retardamento da chama em compósitos de gesso, sendo inerte às outras propriedades [27].

Importante ressaltar que, tratando-se de resíduos lignocelulósicos, os teores dos constituintes químicos sofrem grande variação em relação a espécie, condições de plantio da cultura, condições climáticas, tipo de solo, dentre outros. Dessa forma, explorar as diferenças entre estes serve apenas para fins de comparação

com outros materiais que têm potencial de serem utilizados em compósitos. Porém, de modo geral, de acordo com Trugilho; Lima e Mendes [33], há uma correlação inversa entre a lignina, a holocelulose e a densidade de forma que quanto maior for o teor de lignina, menor será o teor de holocelulose e, conseqüentemente, menor será a densidade do material. Essa relação foi claramente observada aqui tendo em vista o baixo teor de holocelulose encontrado no material e sua baixa densidade.

3.2 Propriedades físicas dos compósitos

Para a umidade, o ajuste da regressão quadrática foi significativo ($F_c = 7,318$), indicando que existe relação decrescente dessa propriedade a medida em que se acresce resíduo de cacau nos compósitos (Figura 4).

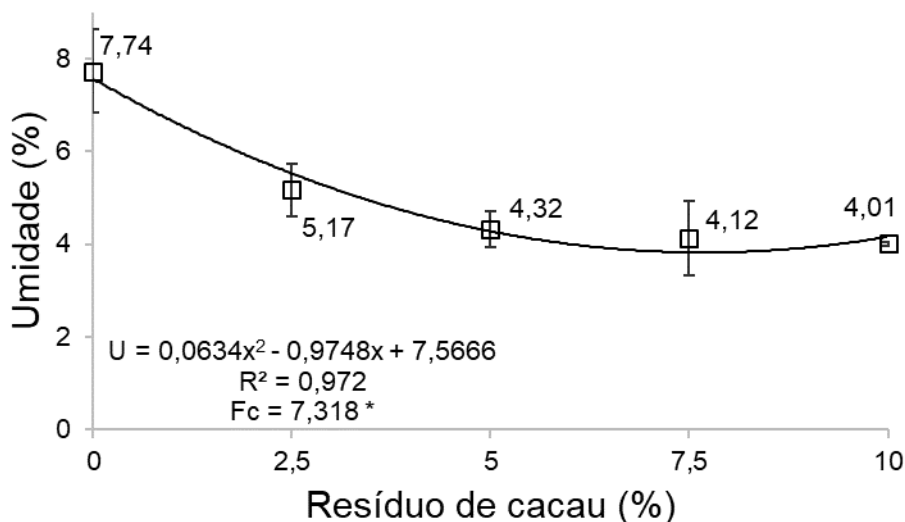


Figura 4: Umidade dos compósitos. * = Significativo.

Têm-se encontrado na literatura, compósitos reforçados com materiais lignocelulósicos em que a umidade é aumentada com a inserção dos mesmos. Chinta; Katkar e Jafer [34] por exemplo, obtiveram valores de 0,48 a 1,46% para compósitos de gesso com fibras de coco, juta, lã, algodão e banana. Essa diferença de tendência é explicada pelas propriedades químicas do material. O conjunto holocelulose (celulose e hemicelulose), por ter caráter higroscópico, faz com que os materiais que tenham alto teor destes constituintes sejam mais propensos a adsorverem umidade, o que foi apontado pelos autores e que é normalmente encontrado nos trabalhos. O contrário ocorreu aqui pois os altos teores de lignina e extrativos no resíduo de cacau (aproximadamente 70% ao todo), que são hidrofóbicos, podem ter inibido essa propriedade. Jankowsky & Galvão [35] afirmam que o aumento de extrativos no material lignocelulósico tem influência direta com a diminuição da umidade.

Em relação à densidade aparente, foi observado decréscimo de valores do tratamento com 100% de gesso ao tratamento com maior porcentagem de resíduo de modo que a cada 1% que este era inserido, foi diminuído aproximadamente 4,87% dessa propriedade (Figura 5).

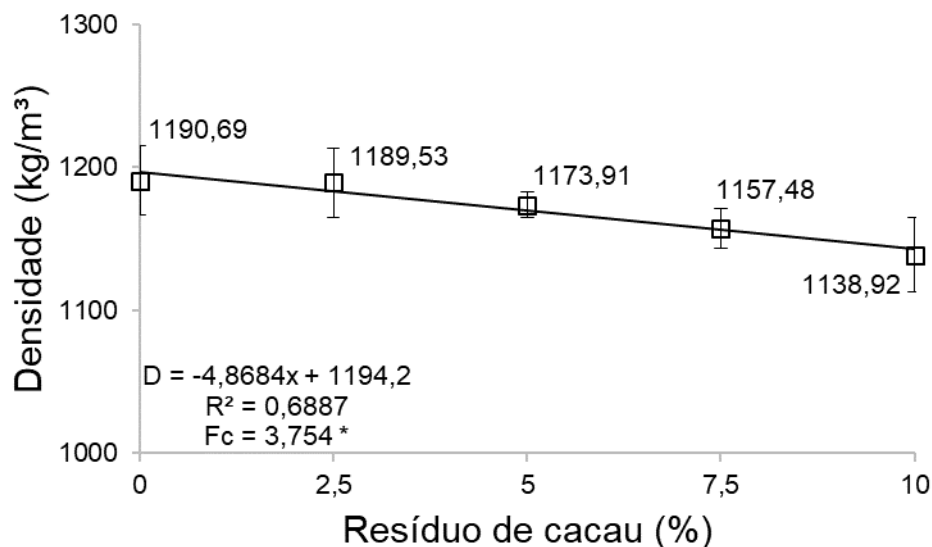


Figura 5: Densidade dos compósitos. * = Significativo.

Tendo em vista que a densidade do resíduo é menor que a do gesso, a tendência de diminuição dessa propriedade com a inserção do resíduo é esperada. Braiek *et al.* [4] por exemplo, estudando compósitos de gesso reforçados com diferentes porcentagens de fibra de palmeira, concluíram que a densidade diminuía consideravelmente quando aumentava o volume das fibras (de 1.322 para 736 kg/m³).

Ainda, de acordo com Ribeiro *et al.* [36], a densidade de um material pode ser alterada quando é modificada sua massa (em relação ao número de poros) ou seu volume. Dessa forma, ressalta-se que o tegumento da amêndoa do cacau tem como característica um alto grau de porosidade [37] o que pode auxiliar na implicação da sua baixa densidade. Na imagem de microscopia eletrônica de varredura – MEV pode ser observada a estrutura porosa do resíduo (Figura 6). Assim, pode-se dizer que houve aumento de vazios nos compósitos, devido a característica intrínseca do resíduo e provavelmente nas interfaces reforço-matriz, tornando-os mais leves. A baixa densidade dos materiais lignocelulósicos é uma das justificativas de se fazer a inclusão na matriz de gesso [3] já que facilita a utilização, principalmente na construção civil como instalações de chapas e revestimentos.

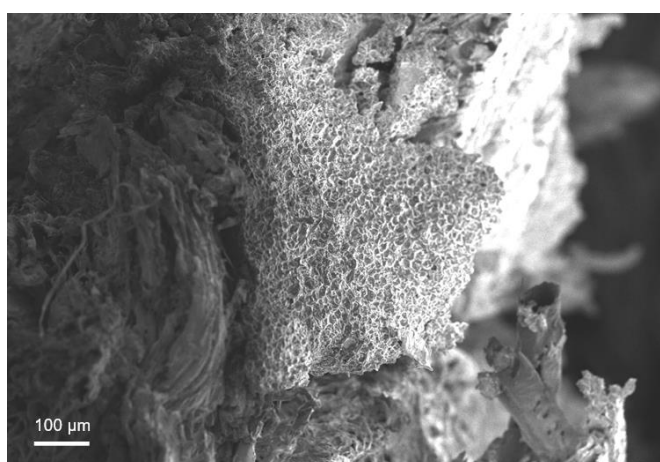


Figura 6: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de cacau.

Para a absorção de água, o ajuste da regressão foi significativo ($F_c = 18,303$), indicando que existe relação quadrática decrescente a medida em que se acresce resíduo de cacau (Figura 7).

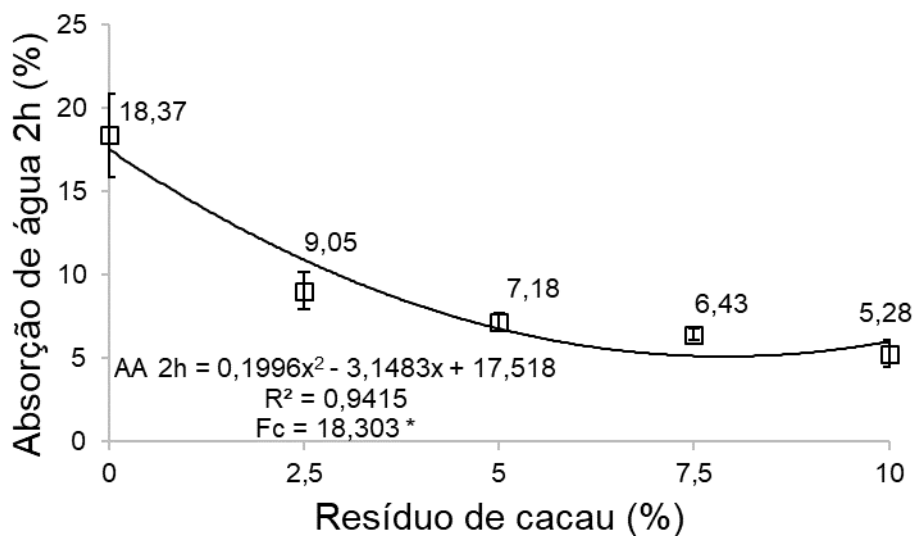


Figura 7: Absorção de água dos compósitos. * = Significativo.

A diminuição da absorção de água nos compósitos pode ser explicada por meio da análise química seguindo a mesma lógica aplicada à umidade. O resíduo do cacau apresentou alto teor de lignina que, de acordo com Bhatia; Johri e Ahmad [38], por ter caráter hidrofóbico, confere impermeabilidade ao material. Assim, pode-se dizer que o aumento dessa propriedade no compósito causou uma maior dificuldade do mesmo em absorver água.

Uma das maiores deficiências do gesso como material de construção é sua suscetibilidade à água [1], o que restringe seu uso à ambientes secos. A diminuição dessa propriedade com a inserção do resíduo se mostra benéfica no sentido de reduzir tal restrição e ampliar a utilização do gesso quando compósito. Ainda, com o intuito de diminuir os fenômenos de degradação dos materiais pretende-se que os corpos de prova tenham menores coeficientes de absorção e que esse fenômeno ocorra de forma lenta [36].

3.3 Propriedades mecânicas dos compósitos

Para o ensaio de flexão estática, os resultados encontrados para a resistência de ruptura à flexão (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) mostram que os compósitos sem adição de resíduo apresentaram maiores resistências diminuindo gradativamente nos demais tratamentos (Figura 8). Os valores sofreram diminuição de 0,2706 e 197,09% a cada 1% de resíduo inserido, para MOR e MOE respectivamente.

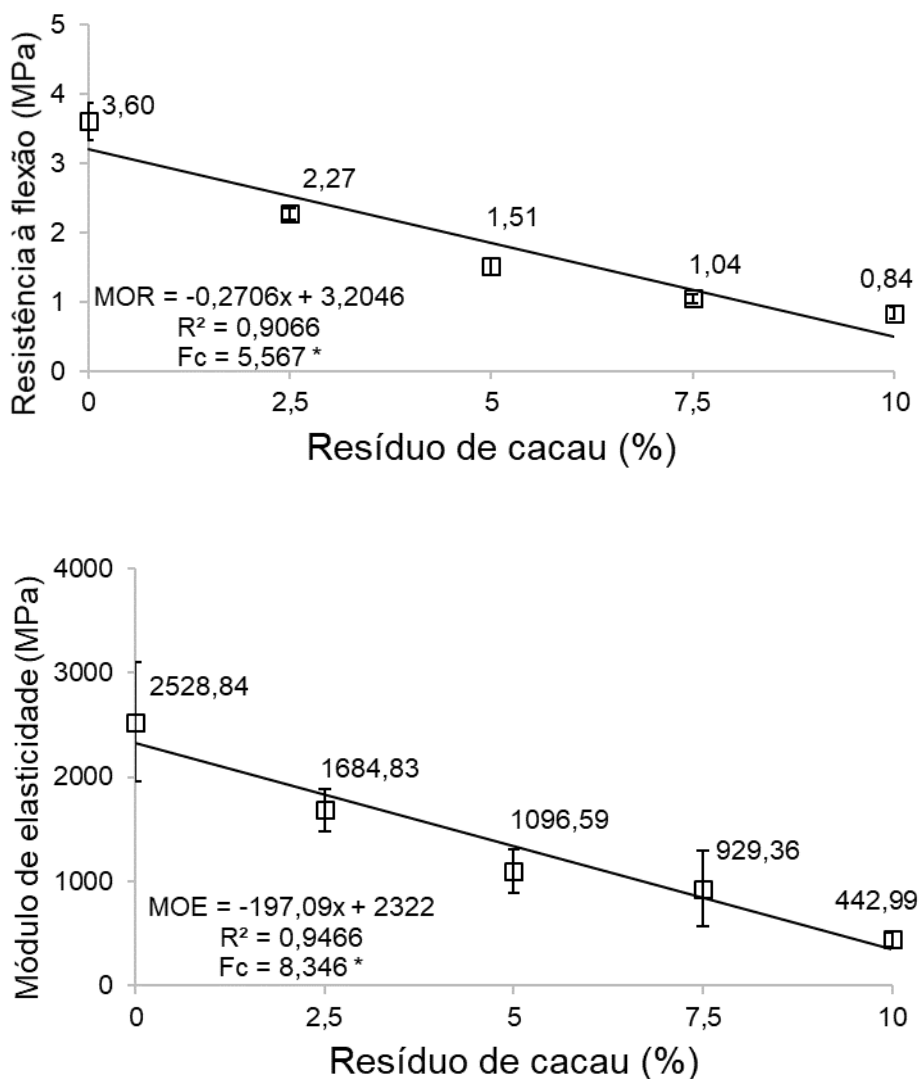


Figura 8: Resistência de ruptura à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos. * = Significativo.

A norma EN 13279-1 [39], preconiza valor de 1 MPa para a resistência de ruptura à flexão. Dessa forma, observando a tendência de redução, pode-se fazer inclusão de até 8,15% de resíduo para atendimento da mesma.

Para testes de flexão em compósitos, a interação entre matriz e reforço é de grande importância pois espera-se que haja uma transmissão uniforme de cargas entre os constituintes. A exemplo disso, Iucolano *et al.* [5] estudando compósitos de gesso com fibras de abacá, obtiveram baixos valores de resistência à flexão e remetem a uma fraca adesão entre as fibras brutas e o gesso. Já ao realizarem tratamento prévio das fibras, maiores valores foram encontrados pois houve aumento do intertravamento fibra-matriz. Dessa forma, alguns constituintes químicos do resíduo do cacau, como os extrativos, podem ser indicados como causadores da fraca interação entre as fases do compósito.

Antunes *et al.* [40] também observaram diminuição de valores na resistência à flexão em seus compósitos a medida em que aumentavam o teor de casca de arroz e analisando outros trabalhos em que o contrário ocorreu, os autores apontam que pode haver um teor ideal de fibra, variando de acordo com o seu tipo e a formulação do compósito para que a resistência mecânica seja otimizada.

Em relação ao ensaio de compressão, os resultados mostram que o aumento da porcentagem de reforço resultou na diminuição progressiva do módulo de elasticidade e da resistência à compressão, tendo

relação de 109,43 MPa e 0,29 MPa para cada 1% de resíduo inserido, respectivamente (Figura 9).

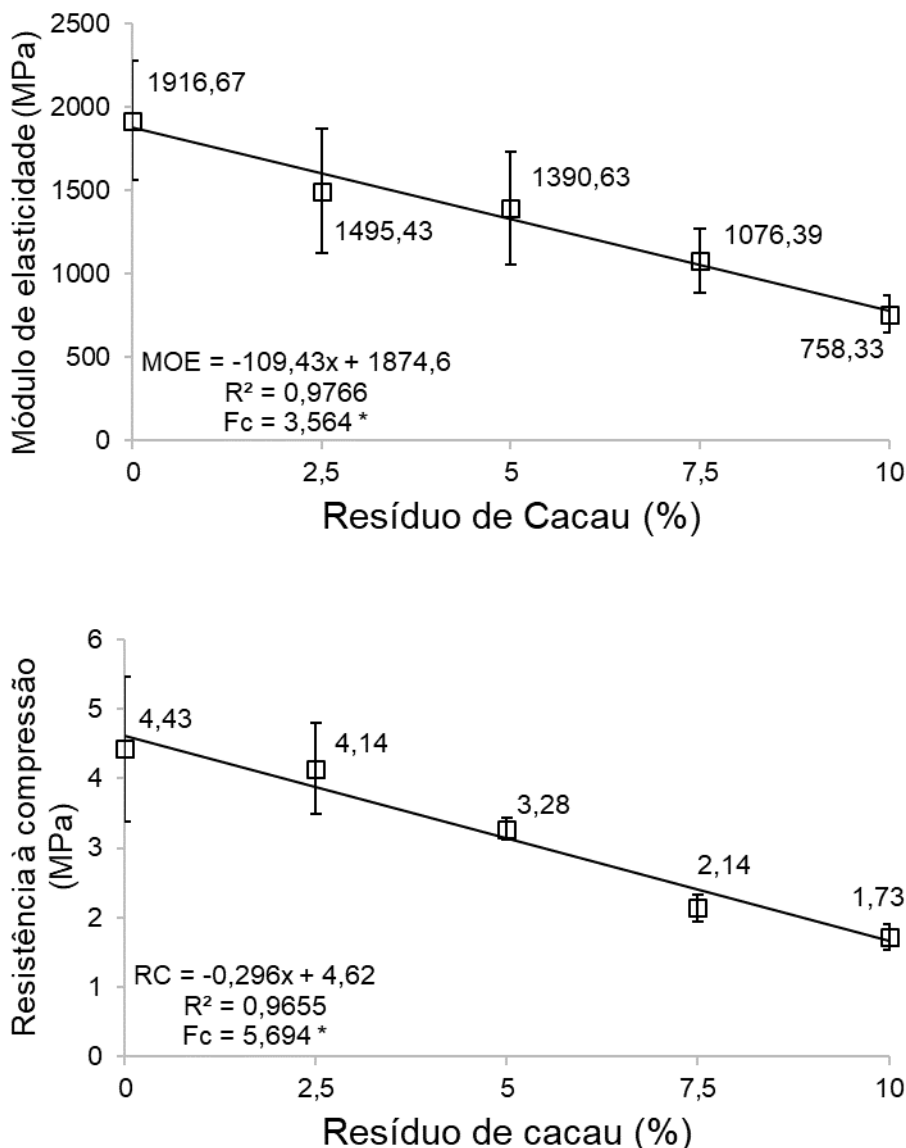


Figura 9: Módulo de elasticidade e resistência à compressão dos compósitos. * = Significativo.

Com base nas diretrizes da EN 13279-1 [39], o valor mínimo da resistência à compressão para viabilidade de produção é de 2 MPa. Dessa forma, calcula-se que a inclusão de até 8,85% de resíduo de cacau na matriz de gesso torna o compósito apto para atendimento da norma.

Savastano Júnior; Agopyan; Oliveira [41] afirmam que o módulo de elasticidade das fibras varia diretamente com o teor de celulose. Observando as reduções dos módulos de elasticidade tanto na flexão quanto na compressão, aliado ao baixo teor de holocelulose do resíduo, entende-se que pode ter havido relação entre esses dados.

Khalil *et al.* [42] produziram compósitos de gesso com acréscimo de casca de arroz e observaram que a inclusão de até 0,4% de resíduo trazia melhoria à força de compressão. Porém, nos demais tratamentos, com níveis maiores de inclusão do resíduo (até 10%), os valores decresceram continuamente. Além de atribuírem esse resultado à porosidade dos compósitos, que aumentou de forma gradativa, também citaram o

formato das partículas utilizadas (longas) que poderiam ter provocado heterogeneidade e segregação em áreas do compósito.

De modo geral, entende-se que a diminuição de valores encontrada para as propriedades mecânicas ocorre devido a vários fatores referentes a interação entre reforço e matriz, mas também a alta porosidade do resíduo. Segundo Marwardt & Wilson [43], o número de cavidades e poros do material lignocelulósico é altamente correlato com sua resistência mecânica de modo que, quanto mais poroso for o material, menores resistências mecânicas este apresentará. Ainda, a escolha de utilização de fibras ou partículas, bem como suas dimensões e tipos sempre são apontados como influenciadores da qualidade de um compósito com matriz de gesso.

3.3 Resistência térmica dos compósitos

A partir dos resultados obtidos para a resistência térmica dos compósitos, percebe-se que a inclusão de 1% de resíduo de cacau acarreta melhoria térmica da ordem de 0,0466 K*m/W (Figura 10).

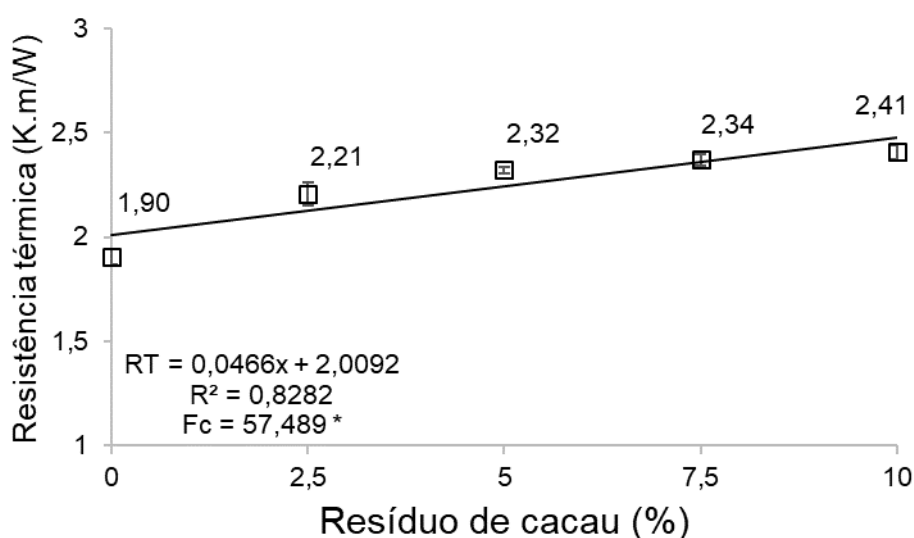


Figura 10: Resistência térmica dos compósitos. * = Significativo.

A resistência térmica de um material mede a sua capacidade de reduzir a troca de calor entre ambientes. Assim, quanto maior for essa resistência do material, melhor é a sua capacidade de isolamento térmica [44]. O aumento observado pode ser explicado pelo fato de os materiais lignocelulósicos apresentarem coeficientes de condutibilidade inferiores ao do gesso, já que essa é inversamente proporcional à resistência térmica. Segundo a NBR 15220-2 [45], a condutividade térmica do gesso é de 0,5 W/m.K, enquanto a de materiais lignocelulósicos varia de 0,12 a 0,29 W/m.K. Dessa forma, pode-se dizer também que a condutibilidade térmica dos compósitos foi reduzida com a inserção do resíduo.

Outro fator apontado por Antunes *et al.* [40] é a influência da densidade. Os autores demonstram que compósitos com menores densidades, ou seja, maior número de vazios, tendem a ter condutividades térmicas mais baixas devido à baixa propagação do calor no espaço. Isso pode ser relacionado aqui, ao observar o aumento da porosidade do resíduo, ao longo dos tratamentos.

Resultados parecidos foram encontrados por Binici *et al.* [46] ao produzirem compósitos de gesso com hastes de girassol e resíduos têxteis. A condutividade térmica encontrada foi de 0,1642 W/m.K enquanto a resistência térmica foi de 0,650 K.m/W. Da mesma forma, Kocaman; Sisman e Gezer [47] observaram que a resistência térmica aumentava à medida em que era incluído hastes de girassol trituradas e casca de arroz em seus compósitos à base de gesso.

3.4 Isolamento acústico dos compósitos

Quanto ao isolamento acústico, em termos de comparação com as câmaras sem divisória, nota-se que os compósitos reduziram o ruído em todas as frequências analisadas (Figura 11).

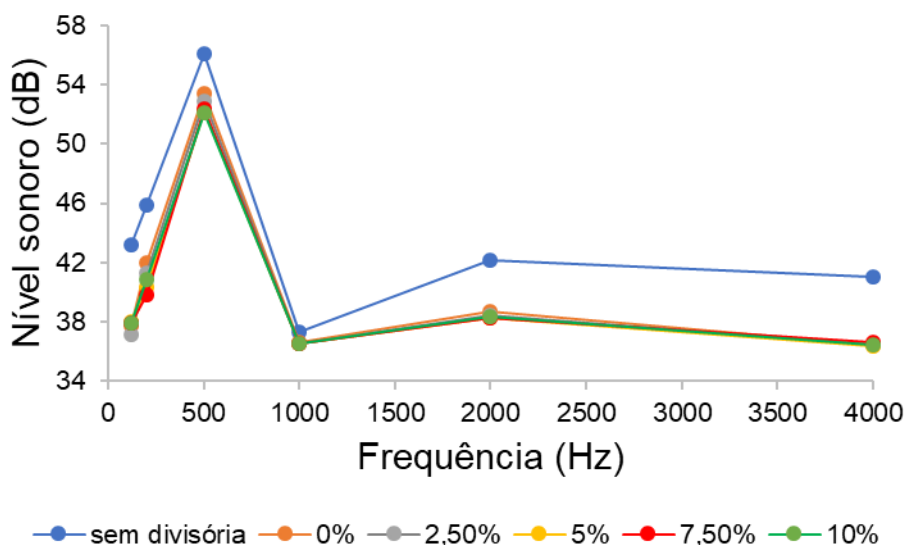


Figura 11: Isolamento acústico dos compósitos.

A capacidade de um material permitir ou não absorção sonora está relacionada com sua porosidade. A típica tendência de materiais porosos expostos ao som é de ocorrer vibração das moléculas de ar dentro dos poros, transformando energia em calor [48]. Ainda, observa-se na figura que as maiores reduções ocorreram a partir de 2000Hz e isso pode ser explicado pelo fato de que, em baixas frequências as perdas de energia são isotérmicas e, portanto, limitadas, enquanto que nas altas frequências são adiabáticas e geralmente mais significativas.

Dessa forma, a melhoria na absorção sonora de compósitos a base de gesso e resíduos lignocelulósicos é relatada na literatura como resposta ao aumento de poros devido a interação do reforço com a matriz, que deixa vazios nas interfaces e/ou cavidades interconectadas [48], [49].

Observando a figura, não é notada diferença significativa de decréscimo entre tratamentos. Porém, os valores encontrados entre os compósitos para todas as frequências indicam diminuição de ruído na faixa de 0,78 a 2,43%. Essas pequenas reduções demonstram a influência da porosidade no interior dos compósitos ocasionada pelo resíduo e sua interação com a matriz, mesmo que sem linearidade. Isso indica que, independente da porcentagem de resíduo inserido, houve melhoria na capacidade de absorção sonora em todas as frequências analisadas.

4. CONCLUSÕES

Os reforços adicionados aos compósitos resultaram em um produto final mais leve o que é atrativo para a construção civil já que diminui os esforços nas vigas, pilares e fundações. Da mesma forma, a umidade e absorção de água diminuíram ao longo da inclusão do resíduo sendo um ótimo resultado tendo em vista o alto caráter hidrofílico do gesso puro e que restringe seu uso.

Para as propriedades mecânicas, houve diminuição de valores de modo que, para atendimento normativo, a inclusão de até 8,15% do resíduo de cacau como reforço tem viabilidade de ser utilizado.

A resistência térmica dos compósitos foi melhorada, o que traz vantagens na utilização, por exemplo, em placas de gesso para vedação ou forro, pois garantirá maior conforto térmico para a edificação. Da mesma forma, o isolamento acústico apresentou melhorias nos compósitos em relação ao gesso puro, principalmente para isolamento de sons agudos.

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, CAPES, CNPq e a FAPEMIG, que colaboraram para a realização deste

estudo.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] N. A. Pinto, C. F. Fioriti, J. P. Bernabeu, and J. L. Akasaki, "Avaliação de matriz de gesso com incorporação de borracha de pneus para utilização na construção civil," *Rev. Tecnológica*, vol. 25, no. 1, pp. 103–117, 2016.
- [2] D. G. Callister Junior, W. D. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 2016.
- [3] M. J. Morales-Conde, C. Rodríguez-Liñán, and M. A. Pedreño-Rojas, "Physical and mechanical properties of wood-gypsum composites from demolition material in rehabilitation works," *Constr. Build. Mater.*, vol. 114, no. 2016, pp. 6–14, 2016.
- [4] A. Braiek, M. Karkri, A. Adili, L. Ibos, and S. Ben Nasrallah, "Estimation of the thermophysical properties of date palm fibers/gypsum composite for use as insulating materials in building," *Energy Build.*, vol. 140, pp. 268–279, 2017.
- [5] F. Iucolano, D. Caputo, F. Leboffe, and B. Liguori, "Mechanical behavior of plaster reinforced with abaca fibers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 99, pp. 184–191, 2015.
- [6] L. SILVA and et al., "Material compósito à base de gesso reforçado com fibras: caracterização mecânica," *Univ. do Minho*, 2014.
- [7] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas - IBGE, "Levantamento sistemático da produção agrícola," 2018. .
- [8] R. B. Silva, C. M. A. Fontes, P. R. L. Lima, O. da F. M. Gomes, L. G. L. M. Lima, R. C. de A. Moura, and R. D. Toledo Filho, "Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento," *Ambient. Construído*, vol. 15, no. 4, pp. 321–334, Dec. 2015.
- [9] Z. S. Vásquez, D. P. de Carvalho Neto, G. V. M. Pereira, L. P. S. Vandenberghe, P. Z. de Oliveira, P. B. Tiburcio, H. L. G. Rogez, A. Góes Neto, and C. R. Soccol, "Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review," *Waste Manag.*, vol. 90, pp. 72–83, 2019.
- [10] M. Arlorio, J. D. Coisson, P. Restani, and A. Martelli, "Characterization of Pectins and Some Secondary Compounds from Theobroma cacao Hulls," *J. Food Sci.*, vol. 66, no. 5, pp. 653–656, Jun. 2001.
- [11] B. K. Badiyani, A. Kumar, P. K. Bhat, and S. Sarkar, "Chocolate Disinfectant: Effectiveness of Cocoa Bean Husk Extract on Streptococcus mutans in Used Toothbrushes," *IJOCR*, vol. 1, no. 1, pp. 7–10, 2013.
- [12] F. Fioresi, J. Vieillard, R. Bargougui, N. Bouazizi, P. N. Fotsing, E. D. Woumfo, N. Brun, N. Mofaddel, and F. Le Derf, "Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 494, pp. 92–97, May 2017.
- [13] E. H. Martins, A. P. Vilela, R. F. Mendes, L. M. Mendes, L. E. V. de S. B. Vaz, and J. B. Guimarães Junior, "Soybean waste in particleboard production," *Cienc. e Agrotecnologia*, vol. 42, no. 2, pp. 186–194, Mar. 2018.
- [14] Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, "ABNT. NBR 14853: Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro:" p. 3, 2010.
- [15] Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, "ABNT. NBR 7989: Determinação da Lignina Insolúvel em Ácido. Rio de Janeiro:" p. 6, 2010.
- [16] Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, "ABNT. NBR 13999: Papel, tábua, polpas e madeira — determinação de resíduo (cinzas) na ignição a 525 °C. Rio de Janeiro:" 2003.
- [17] B. L. Browning, *The chemistry of wood*. 1963.
- [18] European comitte of Standardization (CEN), "EN 13279-2. Gypsum binders and gypsum plasters; Part 2: Test methods. Bruxelas:" 2006.
- [19] Associação Brasileira de Normas Técnicas, "ABNT. NBR 7190: Projetos de estruturas de madeira. Rio de Janeiro,." 1997.
- [20] Associação Brasileira de Normas Técnicas, "ABNT. NBR NM 45 – Agregados - Determinação da

- massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, ” 2006.
- [21] European Committee for Standardization (CEN), “EN 1015-18.) Methods of test for mortar for masonry - Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar. Brussels, ” 2002.
- [22] J. A. TOUTONGE, “Projeto e construção de câmaras reverberantes em escala reduzida para o estudo das características de perda de transmissão de divisórias confeccionadas a partir de materiais regionais, ” Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.
- [23] S. S. Soares, J. B. Guimarães Júnior, L. M. Mendes, R. F. Mendes, T. de P. Protásio, and F. N. Lisboa, “Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade, ” *Rev. Ciência da Madeira - RCM*, vol. 8, no. 2, pp. 64–73, May 2017.
- [24] F. J. N. Lisboa, M. V. Scatolino, T. de Paula Protásio, J. B. G. Júnior, J. M. Marconcini, and L. M. Mendes, “Lignocellulosic Materials for Production of Cement Composites: Valorization of the Alkali Treated Soybean Pod and Eucalyptus Wood Particles to Obtain Higher Value-Added Products, ” *Waste and Biomass Valorization*, 2018.
- [25] Associação Brasileira de Normas Técnicas, “NBR 13207. gesso para construção civil: especificações. Rio de Janeiro, ” 1994.
- [26] T. de P. Protásio, G. H. D. Tonoli, M. Guimarães, L. Bufalino, A. M. Couto, and P. F. Trugilho, “Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos, ” *Cerne*, vol. 18, no. 3, pp. 433–439, 2012.
- [27] M. E. Selamat, R. Hashim, O. Sulaiman, M. H. M. Kassim, N. I. Saharudin, and O. F. A. Taiwo, “Comparative study of oil palm trunk and rice husk as fillers in gypsum composite for building material, ” *Constr. Build. Mater.*, vol. 197, pp. 526–532, 2019.
- [28] L. Shiroma, G. Camarini, and A. L. Beraldo, “Effect of wood particle treatment on the properties of gypsum plaster pastes and composites, ” *Rev. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 1032–1044, Oct. 2016.
- [29] A. M. Weber, L. Cechin, and R. B. Tokarski, “Análise da influência do traço nas propriedades do compósito cimento-madeira, ” *Rev. Principia*, vol. 1, no. 36, pp. 50–59, 2017.
- [30] T. de P. Protásio, R. F. Mendes, M. V. Scatolino, L. M. Mendes, P. F. Trugilho, and I. C. N. A. de Melo, “Thermal stability of particleboards of sugar cane bagasse and Pinus spp. Wood, ” *Sci. For. Sci.*, vol. 43, no. 107, pp. 683–691, 2015.
- [31] R. L. BRAZ and et al., “Caracterização anatômica, física e química da madeira de clones de Eucalyptus cultivados em áreas sujeitas à ação de ventos, ” *Ciência da Madeira*, vol. 5, pp. 127–137, 2014.
- [32] J. B. Guimarães Junior, M. M. Xavier, T. S. Santos, T. D. P. Protásio, R. F. Mendes, and L. M. Mendes, “Inclusão de resíduo da cultura de sorgo em painéis aglomerados de eucalipto, ” *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 36, no. 88, p. 435, Jan. 2017.
- [33] P. F. TRUGILHO, J. T. LIMA, and L. M. MENDES, “Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de Eucalyptus saligna. ” 1996.
- [34] S. K. CHINTA, P. M. KATKAR, and M. M. JAFER, “Natural fibres reinforced gypsum composites, ” *Int. J. Eng. Manag. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 318–325, 2013.
- [35] I. P. JANKOWSKY and A. P. M. GALVÃO, “Influência do teor de extrativos na umidade de equilíbrio da madeira, ” *IPEF*, no. 18, pp. 1–33, 1979.
- [36] S. Ribeiro, J. C. Vald, U. Federal, and T. Recebido, “Compósitos Obtidos de Resíduos de Papel , Reforçados com Pó de Serragem e de Gesso Composites Obtained from Waste Paper and Reinforced Sawdust and Plaster, ” vol. 2, pp. 1–9, 2014.
- [37] K. A. Adegoke and O. S. Bello, “Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents, ” *Water Resour. Ind.*, vol. 12, pp. 8–24, Dec. 2015.
- [38] L. Bhatia, S. Johri, and R. Ahmad, “An economic and ecological perspective of ethanol production from renewable agro waste: a review, ” *AMB Express*, vol. 2, no. 1, p. 65, 2012.
- [39] European Committee for Standardization (CEN), “EN 13279-1. Gesso e produtos à base de gesso para a construção; Parte 1: Definições e requisitos. Bruxelas: ” 2008.

- [40] A. Antunes, P. Faria, V. Silva, and A. Brás, “Rice husk-earth based composites: A novel bio-based panel for buildings refurbishment,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 221, no. October, pp. 99–108, 2019.
- [41] H. SAVASTANO JÚNIOR, V. AGOPYAN, and L. OLIVEIRA, “Estudo da microestrutura das fibras vegetais e de suas implicações sobre o desempenho de compósitos cimentícios,” *Rev. Eng. Agrícola*, vol. 17, no. 1, pp. 113–124, 1997.
- [42] A. A. Khalil, A. Tawfik, A. A. Hegazy, and M. F. El-Shahat, “Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 68, pp. 580–586, 2014.
- [43] L. J. MARWARDT and T. R. C. WILSON, “Strength and related properties of woods grown in the United States. Washington: USDA. (Technical Bulletin, 479),” p. 67 pMARWARDT, L. J., WILSON, T. R. C. (1935). St, 1935.
- [44] A. P. A. ADAMY, F. S. ROSA, and L. C. ROSA, “Desempenho térmico de compósitos à base de talos de girassol em componentes de edificações,” *Espacios*, vol. 37, no. 15, 2016.
- [45] Associação Brasileira de Normas Técnicas, “NBR 15220. Desempenho térmico de edificações Parte 2: Métodos de cálculo da transmitância térmica, da capacidade térmica, do atraso térmico e do fator solar de elementos e componentes de edificações. Rio de Janeiro:” p. 8 p, 2005.
- [46] H. Binici, M. Eken, M. Dolaz, O. Aksogan, and M. Kara, “An environmentally friendly thermal insulation material from sunflower stalk, textile waste and stubble fibres,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 51, pp. 24–33, 2014.
- [47] I. Kocaman, C. B. Sisman, and E. Gezer, “Investigation the using possibilities of some mineral-bound organic composites as thermal insulation material in rural buildings,” *Sci. Res. Essays*, vol. 6, no. 7, pp. 1673–1680, 2011.
- [48] E. Moretti, E. Belloni, and F. Agosti, “Innovative mineral fiber insulation panels for buildings: Thermal and acoustic characterization,” *Appl. Energy*, vol. 169, pp. 421–432, 2016.
- [49] M. Lahouioui, R. Ben Arfi, M. Fois, L. Ibos, and A. Ghorbal, “Investigation of Fiber Surface Treatment Effect on Thermal, Mechanical and Acoustical Properties of Date Palm Fiber-Reinforced Cementitious Composites,” *Waste and Biomass Valorization*, no. 123456789, 2019.

ORCID

Maria Cecillia Ramos de Araújo Veloso	https://orcid.org/0000-0002-8053-180X
Luciana Silva Villela	https://orcid.org/0000-0002-9246-9476
Laércio Mesquita Júnior	https://orcid.org/0000-0002-4122-1390
José Benedito Guimarães Júnior	https://orcid.org/0000-0002-9066-1069
Mara Lúcia Agostini Valle	https://orcid.org/0000-0003-2121-5281
Lourival Marin Mendes	https://orcid.org/0000-0001-8713-405X