

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROFLORESTAIS (CASCA DE PINHÃO)
UTILIZANDO PLASMA COMO ALTERNATIVA ECOLÓGICA PARA REFORÇO DE
POLÍMEROS**DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.8.25.1-025>**Cíntia Shi Yong Wu** (Universidade Federal do Paraná, cintia.shiyong@gmail.com), **Christopher P Gretter**, **Tainá Klein**, **Kelvin Techera Barbosa**, **Andrey P Acosta****RESUMO**

Este estudo teve como objetivo utilizar o tratamento por plasma para compatibilizar partículas de casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*) com matrizes de poliéster insaturado, visando transformar esse resíduo agroindustrial em um reforço funcional e sustentável. As cascas foram secas, moídas e submetidas a plasma não térmico em atmosfera de argônio. Microcompósitos foram produzidos com 2,5%, 5% e 10% de partículas tratadas e não tratadas, e caracterizados quanto à densidade, propriedades dinâmico-mecânicas e resistência ao impacto. Observou-se que a adição de 5% de partículas tratadas resultou na maior densidade aparente (1,52 g/cm³), aumento de 28% no módulo de armazenamento (E') e elevação de 944% na resistência ao impacto (5,04 KJ/m²) em relação ao compósito com carga não tratada, evidenciando melhor adesão interfacial e eficiência na transferência de tensões. Por outro lado, a incorporação de 10% de carga tratada levou à aglomeração de partículas, reduzindo o desempenho mecânico. Pode-se concluir que o tratamento por plasma é eficaz na compatibilização de partículas de casca de pinhão com poliéster, especialmente em concentrações intermediárias, promovendo o desenvolvimento de compósitos sustentáveis e de alto desempenho.

PALAVRAS-CHAVE: Compatibilização, microcompósitos, biomassa agroflorestal.**ABSTRACT**

The aim of this study was to use plasma treatment to make pine seed shell (*Araucaria angustifolia*) particles compatible with unsaturated polyester matrices, with the aim of transforming this agro-industrial waste into a functional and sustainable reinforcement. The shells were dried, ground and subjected to non-thermal plasma in an argon atmosphere. Microcomposites were produced with 2.5%, 5% and 10% of treated and untreated particles, and characterized in terms of density, dynamic-mechanical properties and impact resistance. It was observed that the addition of 5% treated particles resulted in the highest apparent density (1.52 g/cm³), a 28% increase in storage modulus (E') and a 944% increase in impact resistance (5.04 KJ/m²) compared to the composite with untreated filler, showing better interfacial adhesion and efficiency in stress transfer. On the other hand, incorporating 10% treated filler led to particle agglomeration, reducing mechanical performance. It can be concluded that plasma treatment is effective in making pine seed shell particles compatible with polyester, especially at intermediate concentrations, promoting the development of sustainable, high-performance composites.

KEYWORDS: Compatibility, microcomposites, agroforestry biomass.**INTRODUÇÃO**

A utilização do tratamento por plasma surgiu como uma abordagem promissora para ultrapassar os desafios da compatibilidade entre reforços naturais, como o pinhão, e matrizes poliméricas, como o poliéster. A incompatibilidade interfacial, comum nestes sistemas, resulta frequentemente em propriedades mecânicas insatisfatórias, limitando a aplicação destes materiais [1]. O tratamento por plasma, uma técnica não química e amiga do ambiente, permite a modificação da superfície das fibras naturais, introduzindo grupos funcionais que melhoram a adesão com inúmeras matrizes poliméricas. Estudos preliminares mostram que este método pode aumentar significativamente a resistência ao impacto dos compósitos, indicando uma melhoria na transferência de tensões na interface reforço-matriz [2]. Além disso, o plasma preserva a integridade estrutural das fibras, mantendo as suas propriedades intrínsecas e promovendo uma interação mais eficiente com o polímero. Portanto, o uso do plasma não só possibilita a aplicação de resíduos

agroindustriais como reforço, mas também contribui para o desenvolvimento de materiais compósitos sustentáveis e de alto desempenho.

OBJETIVO

Este trabalho propõe a utilização do tratamento por plasma, uma técnica sustentável e isenta de produtos químicos agressivos, para compatibilizar a casca do pinhão - um resíduo agroindustrial de baixo valor agregado - com a matriz de poliésteres insaturados, com o objetivo de transformá-lo num reforço funcional de elevado desempenho.

METODOLOGIA

As cascas de pinhão (*Araucaria angustifolia*) foram adquiridas no comércio local do estado do Paraná/Brasil. As cascas recolhidas após o consumo foram secas numa estufa (a 100 °C até atingirem uma massa constante) e moídas num moinho Wiley acoplado a uma peneira de 60 mesh (<250 µm). Para tratar as cascas de pinhão micronizadas, via plasma, foi utilizada uma fonte de alta tensão personalizada, concebida para gerar plasma não térmico num sistema de descarga por barreira dielétrica volumétrica (VDBD). A fonte funciona em condições controladas, com uma tensão de 7-8 kV e uma frequência de 120 kHz, consumindo uma potência de 18 W. O reator utilizado consistiu num balão de vidro de 100 mL, equipado com entradas e saídas para o fluxo de gás, cheio com argônio a um caudal de 2 L/min. Amostras de 0,5 a 2 g de cascas de pinhão micronizadas foram tratadas no interior do balão. O frasco foi posicionado sobre um eletrodo plano ativo, responsável pela geração da descarga por barreira dielétrica (DBD). Cada tratamento durou 30 segundos, com leve agitação para garantir a homogeneidade, e foram realizadas três bateladas por amostra para garantir a uniformidade do processo.

Os microcompósitos foram fabricados utilizando três percentagens diferentes de reforço numa matriz de polímero de poliéster insaturado. Foram selecionados 3 percentuais: 2,5%, 5% e 10% de cascas de pinhão, tanto tratadas com plasma (aqui designadas por 2,5% de plasma, 5% de plasma e 10% de plasma) como não tratadas (aqui designadas por 2,5% de casca de pinhão, 5% de casca de pinhão e 10% de casca de pinhão), como material de reforço. A mistura foi preparada adicionando as partículas de casca de pinhão à resina de poliéster insaturada e homogeneizada num agitador mecânico a aproximadamente 1000 RPM durante 60 s, assegurando uma dispersão uniforme do reforço na matriz. O microcompósito foi então moldado pelo processo de casting, utilizando um molde de silicone. O material permaneceu no molde por 24 h a ~24 °C para a cura inicial da resina. Após esse período, as amostras foram submetidas a tratamento térmico em estufa de laboratório com circulação de ar a 70 °C por 2 h.

Os microcompósitos foram caracterizados em termos da sua densidade e o volume de cada grupo de amostras foi determinado utilizando um paquímetro digital Mitutoyo com uma resolução de 0,02 mm. A massa das amostras foi medida numa balança analítica digital com uma precisão de 0,001 g. A densidade dos materiais foi calculada através da razão entre a massa (g) e o volume (cm³), seguindo o princípio da densidade volumétrica. As propriedades dinâmico-mecânicas foram avaliadas por meio de um Analisador Mecânico Dinâmico (DMA) modelo 2980. As análises foram realizadas no modo double-cantilever e uma frequência de 1 Hz. As amostras foram submetidas a uma gama de temperaturas que variou de ~30 °C a 180 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O ensaio de impacto Izod foi efectuado utilizando uma máquina de impacto CEAST, de acordo com a norma ASTM D256-10. Foram preparadas amostras não entalhadas para o ensaio. Após a fratura, os espécimes foram submetidos a uma análise morfológica da interface entre a resina e as fibras, utilizando um microscópio eletrónico TESCAN com uma resolução de 15kV.

Os dados relativos à densidade e ao impacto foram submetidos a testes ANOVA (Análise de Variância). Quando a hipótese nula foi rejeitada, foi aplicado o teste LSD Fisher para comparar as médias (nível de significância de 5%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade aparente do poliéster puro (~1,25 g/cm³) só aumentou significativamente a partir do grupo da casca de pinhão tratada com plasma a 2,5%, atingindo ~1,4 g/cm³ (plasma a 2,5%, +11%), ~1,70 g/cm³ (plasma a 5%, +30%) e ~1,5 g/cm³ (plasma a 10%, +22%). Este aumento está diretamente associado à incorporação eficiente das partículas funcionalizadas, cuja adesão interfacial potencializada pelo plasma minimizou a formação de vazios, mantendo o volume das amostras estatisticamente invariável [3]. Os resultados confirmam que o plasma atua como um agente compatibilizante, permitindo elevadas cargas de reforço sem comprometer a homogeneidade estrutural [4].

A Figura 1 mostra os resultados obtidos para o módulo de perda (A) e módulo de armazenamento (B), energia absorvida (C) e resistência ao impacto (D) obtidos para a resina pura, bem como para os microcompósitos tratados com plasma e não tratados. Verifica-se que a adição de cascas de sementes de pinheiro, tanto tratadas com plasma como não tratadas, influenciou significativamente as propriedades viscoelásticas dos compósitos de poliéster. Em comparação com o poliéster puro, a adição de 2,5% de cascas de sementes de pinheiro não tratadas resultou numa diminuição de ~16% no módulo de armazenamento (E') à temperatura ambiente, indicando uma redução na rigidez devido à fraca dispersão e falta de adesão interfacial [3].

Para a amostra com 5% de cascas de pinhão sem tratamento, o módulo de armazenamento diminuiu cerca de 15% em comparação com o poliéster puro, provavelmente devido à maior concentração de partículas e aglomerados. Com o tratamento por plasma, E' aumentou ~10% em comparação com o microcompósito com apenas 5% de cascas de pinhão, indicando uma melhoria significativa na rigidez do material após o tratamento. Por outro lado, a amostra com 10% de cascas de pinhão não tratada apresentou uma diminuição de ~15% em E', refletindo os efeitos negativos da elevada concentração de partículas. Mesmo com o tratamento com plasma, E' continuou a diminuir mais ~5% em comparação com o poliéster puro, sugerindo que a elevada concentração de reforço continua a afetar a rigidez, possivelmente devido à aglomeração de partículas [4].

Em relação ao módulo de perda (E''), que reflete a capacidade de dissipação de energia, a adição de 2,5% de cascas de sementes de pinheiro não tratadas resultou num aumento de ~12% em comparação com o poliéster puro, indicando uma maior dissipação de energia devido à interface pobre [3].

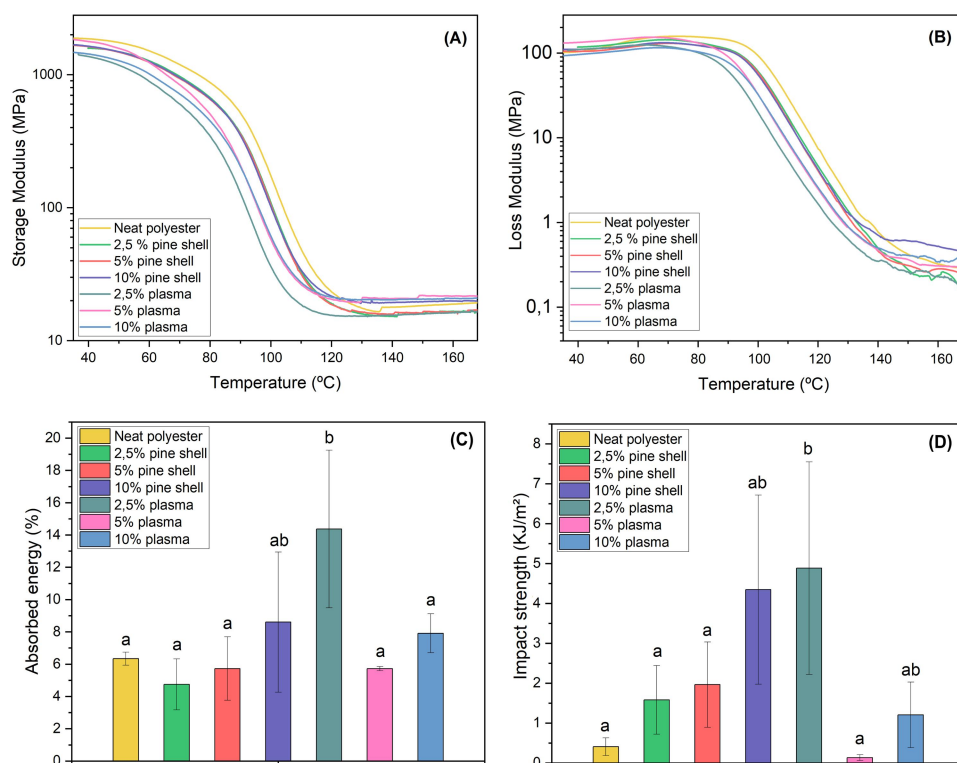


Figura 1 – Análises dinâmico-mecânicas (A e B) e resultados do impacto (C e D) para cada grupo estudado.

Os valores percentuais de energia absorvida durante o ensaio de impacto Izod para os compósitos de poliéster reforçados com cascas de pinhão mostram que o poliéster puro apresentou uma energia absorvida de ~6,3%, enquanto que a adição de 2,5% de cascas de pinhão não tratada resultou numa redução significativa para ~4,2% (diminuição de ~34%), indicando que a ausência de compatibilidade interfacial transformou as partículas em locais de concentração de tensão, enfraquecendo a matriz. Após o tratamento com plasma, a energia absorvida aumentou para ~5,3% (um aumento de ~26% em comparação com a amostra não tratada), sugerindo que a funcionalização da superfície melhorou a adesão reforço-matriz.

Para a concentração de 5% de casca de pinhão não tratada, registou-se um aumento da energia absorvida para ~9,8% (um aumento de ~55% em comparação com o poliéster puro), possivelmente associado à formação inicial de uma rede de partículas parcialmente dispersas. Após o tratamento com plasma, o valor atingiu ~25,2% (um aumento de ~300%), indicando que a funcionalização da superfície promoveu uma interação sinérgica entre a matriz e o reforço, ultrapassando o limiar de percolação e estabelecendo uma estrutura coesa capaz de dissipar energia de forma eficiente. Este salto sugere que, em concentrações intermédias, o plasma transforma a casca da semente de pinheiro num reforço eficaz, otimizando a transferência de carga.

A resistência ao impacto do poliéster puro (~0,5 KJ/m²) foi significativamente influenciada pela incorporação de casca de pinhão. A adição de 2,5% de reforço não tratado resultou num aumento de ~300% (~1,5 KJ/m²), indicando uma dispersão inicial das partículas capaz de dissipar energia. Para a amostra com 5% de reforço não tratado, a resistência ao impacto atingiu ~4,3 KJ/m² (+760% em comparação com o poliéster puro), refletindo uma rede de partículas mais contínua. Após o tratamento com plasma, o valor aumentou para ~5,0 KJ/m² (+900% em comparação com o poliéster puro), mostrando uma interação sinérgica entre a matriz e o reforço, com uma dispersão homogênea e uma transferência de tensão eficiente.

A Figura 2 mostra a morfologia dos compósitos contendo 5% de casca de pinhão não tratada (A) e tratada com plasma (B). Na amostra não tratada (A), verifica-se uma elevada densidade de vazios (assinalados por círculos vermelhos) e descontinuidades na interface reforço-matriz, indicando uma fraca adesão entre as partículas de casca de pinhão e o poliéster. Estes defeitos morfológicos estão associados à incompatibilidade superficial do reforço natural, que limita a transferência de tensões e favorece a nucleação de fissuras sob carga mecânica. Em contrapartida, na amostra tratada com plasma (B), a interface é significativamente otimizada, com uma redução drástica dos vazios e uma maior homogeneidade estrutural. Esta melhoria é atribuída à ação do plasma, que gera radicais livres e grupos funcionais polarizados (tais como -OH, -COOH e -C=O) na superfície das partículas, promovendo interações químicas e físicas mais eficazes com a matriz de poliéster [5]. O plasma aumenta a rugosidade da superfície das fibras, facilitando a ancoragem mecânica e a dissipação de energia. A redução dos vazios sugere que o tratamento não só reforça a adesão interfacial, como também minimiza os concentradores de tensão, que comprometem a integridade do material. Embora o DMA tenha indicado um aumento da ductilidade da matriz à temperatura ambiente (possivelmente devido à redistribuição de tensões pela interface melhorada), a redução dos defeitos estruturais permitiu uma maior dissipação de energia durante o impacto, sem comprometer a rigidez global. Em concentrações intermédias (5%), o plasma atua como um agente compatibilizante crítico, como esperado e sugerido por [4], equilibrando a tenacidade e a resistência, enquanto que em cargas elevadas (10%), mesmo com tratamento, a aglomeração persiste, limitando os benefícios.

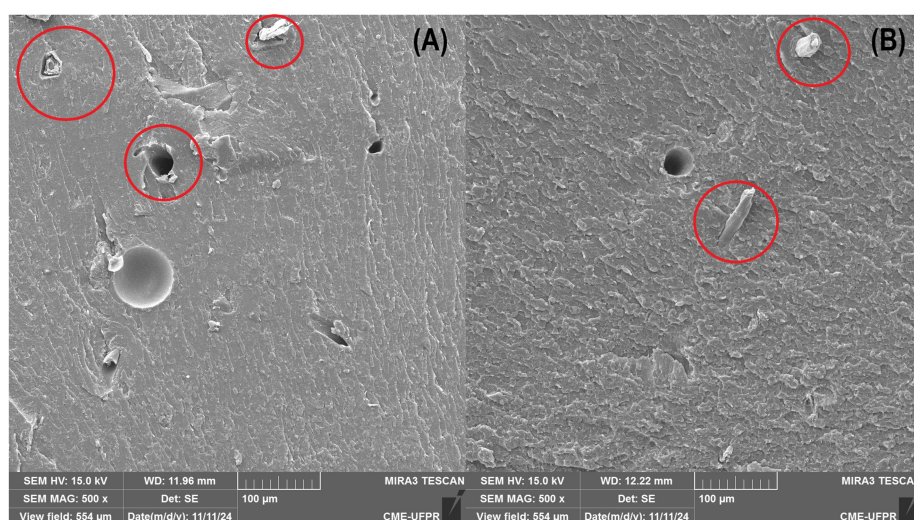


Figura 2 - Morfologia do grupo tratado com casca de pinhão 5% (A) e morfologia do grupo tratado com plasma a 5% (B).

CONCLUSÃO

O estudo demonstra que o tratamento por plasma é uma estratégia eficaz para compatibilizar cascas de pinhão (*Araucaria angustifolia*) com matrizes de poliéster insaturado, transformando resíduos agro-industriais em um reforço funcional e sustentável. Em concentrações intermediárias (5% de plasma), foram observadas melhorias significativas: aumento de ~30% na densidade aparente (1,70 g/cm³), melhor dispersão das partículas, aumento de ~10% no módulo de armazenamento (E') e aumento de ~900% na resistência ao impacto (5,0 KJ/m²) devido à otimização da adesão química e mecânica promovida pelo tratamento a plasma. A absorção de energia também aumentou em ~300%, com ~25,2% de dissipação. Entretanto, em altas concentrações (10%), a aglomeração de partículas reduziu os benefícios do tratamento, limitando a resistência ao impacto e a absorção de energia, indicando um limite crítico de carga (~5%). A análise morfológica confirmou estes resultados, mostrando interfaces homogêneas e menos porosas nas amostras tratadas com 5% de reforço, em contraste com as descontinuidades observadas nas amostras não tratadas ou com 10% de reforço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. P. Acosta, A. Kairyte, S. Czionka, K. Miedzinska, A. B. Aramburu, K. T. Barbosa, S. C. Amico, R. A. Delucis. Rigid Polyurethane Biofoms Filled with Pine seed Shell and Yerba Mate Wastes. *Polymers*. 15 (2023), 1 - 15. <https://doi.org/10.3390/polym15092194>.
2. M. Varma, S. Chandran. The effect of glow discharge air plasma surface treatment on mechanical properties of natural fiber reinforced-epoxy sustainable biocomposites. *Composites Interfaces*. 1 (2025). <https://doi.org/10.1080/09276440.2025.2460340>.
3. M. J. P. Macedo, G. S. Silva, M. C. Feitor, T. H. C. Costa, E. N. Ito, J. D. D. Melo. Composites from recycle polyethylene and plasma treated kapok fibers. *Cellulose*. 27 (2020) 2115-2134. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02946-4>.
4. H. Krump, I. Hudec, M. Jasso, E. Dayss, A. S. Luyt. Physical-morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix. *Applied Surface Science*. 252 (2006) 4264-4278. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.003>.
5. E. Brunengo, L. Conzatti, R. Utzeri, S. Vicini, M. Scatto, E. V. Falzacappa, M. Castellano, P. Stagnaro. Chemical Modification of hemp fibers by plasma treatment for eco-composites based on biodegradable polyester. *Journal of Materials Science*. 54 (2019) 14367-14377. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-019-03932-8>.