



Investigação preliminar das propriedades químicas dos resíduos do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raio-X por energia dispersiva

Natan de Azevedo Padilha¹, Tatielle dos Santos Brigido¹, Camila de Freitas Cardozo^{1*},
Luciene Freitas Fernandes¹, Andreia da Silva de Oliveira¹, Julio Cesar Pinho Mattos²,
Nathocley Mendes Venâncio²

¹Engenheiro Ambiental e Sanitarista pelo Centro Universitário Estácio Unimeta, Rio Branco, Acre, Brasil, ²Engenheira Ambiental e Sanitarista pelo Centro Universitário Estácio Unimeta, Rio Branco, Acre, Brasil. ²Professor do Centro Universitário Estácio Unimeta Rio Branco, Acre, Brasil,
*camilinhaped@gmail.com

Recebido em: 14/01/2021

Aceito em: 18/02/2021

Publicado em: 20/03/2021

RESUMO

O presente trabalho investigou preliminarmente propriedades químicas dos resíduos sólidos industriais (RSI's) das cascas do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e possíveis oportunidades. Foi utilizada a técnica de espectroscopia de fluorescência de raio x por energia dispersiva (EDX) para investigar preliminarmente os elementos químicos identificados. O experimento utilizou-se de 10 unidades de cupuaçu, onde foram extraídas 3 amostras de cada uma das cascas dessas unidades do fruto do cupuaçu, com área de 3cm² por 3cm² totalizando 30 amostras, foram adotados para a análise dos resultados a estatística descritiva simples (média, desvio padrão e coeficiente de variação, boxplot com percentis) o Teste T de *Student* ($t > 0,05$), com o intuito de comparar as médias amostrais de elementos químicos distintos. Os resultados obtidos apontaram o elemento encontrado com maior percentual nas cascas foi o Potássio (K) 75,3 %, seguido de Cálcio (Ca) 13,8%, Fósforo (P) 6,4%, Enxofre (S) 2,6 %. Diante disso, baseando-se em outros estudos, concluiu-se que os resíduos sólidos industriais das cascas do cupuaçu podem ser reutilizados para a agricultura e com potencialidades para a reciclagem através fabricação de briquetes.

Palavras-chave: Cupuaçu. *Theobroma grandiflorum*. Propriedades químicas. EDX.

Preliminary investigation of the chemical properties of cupuaçu waste (*Theobroma grandiflorum*) through the dispersive energy x-ray fluorescence spectroscopic technique

ABSTRACT

The presente work investigate preliminary chemical properties of industrial solid waste (RSI's) of cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) shells and possible opportunities. The dispersive energy fluorescence spectroscopy (EDX) was used to investigate preliminary the chemical elements identified. The experiment used 10 cupuaçu units, where 3 samples were extracted from each of the shells of these cupuaçu fruit units, with an area of 3cm² by 3cm² totaling 30 samples, simple descriptive statistics (mean, standard deviation and coefficient of variation, boxplot with percentiles) were adopted for the analysis of the results the Student's T Test ($t > 0.05$), in order to compare the sample means of different chemical

elements. The results obtained presented the element found with the highest percentage in the peels was Potassium (K) 75.3%, followed by Calcium (Ca) 13.8%, Phosphorus (P) 6.4%, Sulphur (S) 2.6%. Therefore, based on other studies, it was concluded that the industrial solid residues of cupuaçu shells can be reused for agriculture and with potential for recycling through manufacture of briquets.

Keywords: Cupuaçu. *Theobroma grandiflorum*. Chemical property. EDX.

INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais, dispostos sem critérios técnicos afetam o meio ambiente. A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) que tem como princípio a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final dos resíduos sólidos (BRASIL, 2010). Investigar as propriedades químicas do resíduo sólido industrial da casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é um tema relevante na Amazônia Sul ocidental brasileira, porém, ainda sem o apoio necessário para o desenvolvimento de pesquisas científicas aprofundadas.

Os resíduos sólidos industriais (RSI's) apresentam em sua composição características heterogêneas, o que torna esses materiais difíceis de serem reciclados, os avanços e investimentos em ciência, tecnologia e inovação possibilitam através da reciclagem a fabricação de novos produtos mudando o ciclo de vida dos materiais e aderindo à sustentabilidade (YANG et al., 2012).

Segundo dados da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE, a Alemanha, Coreia do Sul e Áustria, são países que apoiam causas sustentáveis em favor da não poluição do meio ambiente, onde reduzem e reciclam cerca de 56% dos resíduos sólidos urbanos produzidos (RECICLA, 2019).

Pesquisas apontam que a partir dos anos 2000, surgiram algumas oportunidades de reutilização e reciclagem para os RSI's provenientes dos resíduos do cupuaçu, utilizando os resíduos na fabricação de briquetes como finalidade para reaproveitamento energético (SANTOS, 2004), em agregados para construção civil (LIMA; CASTRO, 2018), e segundo (COSTA, 2017) na confecção de embalagens sustentáveis a partir da reciclagem de resíduos.

Biomassa vegetal não é apenas uma fonte de energia é um recurso único para vários produtos químicos, mas também a única fonte de carbono renovável no espaço e no tempo. Durante esta era de petroquímicos, quase todos os produtos químicos são produzidos a partir do petróleo e gás natural, e apenas quantidades modestas ainda são obtidas da madeira. Em um mundo de recursos em declínio espera-se que, no futuro, a biomassa vegetal terá um papel importante na contribuição produtos químicos às necessidades da

matéria-prima da indústria e os avanços na tecnologia de conversão de biomassa oferecerão uma maior gama de produtos de maior qualidade para gerações sucessivas (KITANI, 1999, p. 310).

Na região norte do país ainda são poucos os estudos envolvendo os resíduos gerados na industrialização do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), em virtude desse RSI's ter recebido pouca atenção da comunidade científica, na década de 90 quando comparado a outros resíduos sólidos industriais naturais do extrativismo no bioma amazônico, muitas vezes, por falta de apoio das políticas públicas para esse setor.

O presente trabalho, teve por objetivo geral investigar de forma preliminar as propriedades químicas dos resíduos sólidos industriais da casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*).

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia adotada nesta pesquisa levou em consideração a relevância dos trabalhos desenvolvidos em duas teses de doutoramento e uma dissertação de mestrado. Mattos (2017) utilizou a técnica espectroscopia de fluorescência de raio X por energia dispersiva com o objetivo de avaliar as propriedades químicas de efluentes industriais originados no beneficiamento do látex. Adotando a mesma técnica de investigação Ramos (2014), realizou experimentos com carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas. Silva (2013) seguiu o mesmo princípio para a caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras.

A fluorescência de raio X é uma técnica laboratorial qualitativa e quantitativa usada para analisar a microestruturas de materiais naturais ou industriais, permitindo caracterizar a estrutura atômica e molecular de modo que diferencie os elementos químicos contidas nas amostras analisadas. A onda eletromagnética se dispersa no qual viaja em linha reta, no qual não tem carga e nem massa e está sujeito a absorção, dispersão e difração sendo capaz de alterar propriedades elétricas de gases, líquidos e sólidos. Os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raio X, dessa forma se evidencia a composição química, estrutura do cristal, tamanho cristalino e espessura da camada, tornando-se possível determinar as posições dos átomos no cristal e suas ligações químicas (MATTOS, 2017; RAMOS, 2014; SILVA, 2013).

Preparação das amostras

Foram selecionados 10 frutos dos RSI's originados da industrialização do cupuaçu. A primeira fase da preparação das amostras consistiu em serrar o fruto do cupuaçu ao meio dividindo-o em duas partes para ser feita a pesagem, para realizar tal tarefa foram utilizadas luvas e uma serra manual.

Dos 10 frutos dos resíduos foram extraídas 3 amostras de cada unidade de cupuaçu, originando 30 amostras de aproximadamente 3 cm² por 3 cm² de área. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e padronizados com uma nomenclatura específica para cada amostra (Figura 1). Onde foram analisados os elementos na parte interna do resíduo.

Figura 1 – Resíduos das cascas do cupuaçu



Massa das cascas de cupuaçu

Foram efetuadas as pesagens no Laboratório de Química Orgânica no Centro Universitário ESTÁCIO-UNIMETA, utilizando 10 cascas dos RSI's dos frutos do cupuaçu com aproximadamente 5 a 7 mm de espessura, em uma balança digital modelo BL-220 B-BL

Análises das propriedades químicas dos RSI'S

A caracterização morfológica e o conhecimento das propriedades químicas dos RSI's provenientes da industrialização dos frutos do cupuaçu, foram analisados no Laboratório da Polícia Técnica do Estado do Acre, no equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, Modelo EDX-720, Shimadzu Corporation.

Tratamento estatístico

O estudo de Almeida et al. (2016), apresentou apenas a eficiência de remoção de variáveis físico-químicas através das análises estatísticas descritivas simples (média, percentual, desvio padrão, coeficiente de variação), que também serão adotadas nas análises dos resultados encontrados após realização dos experimentos.

Com o intuito de observar as dispersões e correlacionar os resultados das propriedades químicas para as variáveis encontradas nos ensaios de difração de raio-x, foram utilizados diagramas em caixas (boxplot).

O experimento também adotou o Test t de *Student com* significância de ($t > 0,05$) para identificar as médias amostrais de diferentes elementos sendo um teste de hipótese que usa métodos estatísticos para avaliar e aplicar planos amostrais a fim de comparar grupos independentes (LOPES et al., 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as massas em gramas (g) das amostras da casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) são apresentados (Tabela 1).

Tabela 1 - Massa dos resíduos do cupuaçu

Amostras	Massa em gramas (g)
1	113,743
2	115,926
3	137,171
4	230,87
5	257,899
6	258,735
7	273,234
8	543,105
9	608,338
10	623,343

O valor médio das massas foi de 316,23 g. O Desvio Padrão serviu para identificar a medida de dispersão das amostras permitindo analisar-se o grau de dados de um conjunto a fim de determinar se os parâmetros apresentam um grau baixo ou alto em relação as médias, o resultado obtido do desvio padrão foi 200,04. Os percentuais dos elementos encontrados nas 30 amostras dos resíduos das cascas do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) receberam um tratamento estatístico descritivo simples através da análise das médias, desvios padrões e variâncias que são apresentados nas (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2 - Identificação dos elementos químicos encontrados através da técnica de Espectroscopia de Difração de Raio X por Energia Dispersiva (EDX)

Amostras	K (%)	Ca (%)	P (%)	S (%)
1	60,8	25,8	7,45	2,8
2	85,5	5,7	4,8	2,6
3	85,1	8,06	3,17	2,72
4	84,8	07,43	4,22	2,22
5	92,2	-	3,13	3,51
6	94,2	-	1,5	3,07
7	69,2	19,66	5,71	4,16
8	86,6	7,44	2,62	2,5
9	83,8	9	3,56	2,66
10	62,4	22,3	8,69	2,73
11	91,2	-	3,7	3,65
12	68,9	22	6,95	1,13
13	78,8	12,4	4,63	2,85
14	65,1	22,6	9,19	2,52
15	84,4	5,52	5,69	3,11
16	84,1	9,81	2,83	1,88
17	44,4	35,6	15,9	2,19
18	73,7	11,7	4,5	3,81
19	76,8	11	8,65	2,26
20	73,8	17,9	4,7	2,15
21	65,1	23,3	8,21	2,84
22	76,7	11	9,92	1,54
23	64,3	23,3	6,7	2,83
24	77,9	13	5,64	2,15
25	61,5	21,1	12,8	3,26
26	89,8	-	5,22	3,14
27	71,6	16,5	7,05	1,7
28	72,3	16,6	5,72	2,74
29	72,9	14,3	9,34	1,96
30	63,2	21	11,8	2,4

K: Potássio, Ca: Cálcio, P: Fósforo, S: Enxofre.

Conforme os resultados estatísticos analisados observaram-se um maior percentual da massa do elemento químico Potássio (K), que apresentou um percentual máximo 94,2% e mínimo 44,4% e média 75,3%. Em relação ao Cálcio (Ca), houve uma redução do percentual encontrado, relacionados ao valor máximo 35,6% e mínimo 5,52% com média 13,8%. Comparado aos dois elementos químicos K e Ca o Fósforo (P) apresentou redução em seus valores máximo e mínimo respectivamente 15,9 % e 1,5% e média 6,4%. O elemento Enxofre (S) registrou o menor percentual de todos com índice maior 4,16% e índice menor 1,13% e média 2,6%.

Tabela 3 - Estatísticas descritivas dos elementos identificados

Variantes	K	Ca	P	S
MÉDIA	75,37	13,80	6,46	2,63
DESVIO PADRÃO	11,3	8,67	3,22	0,66
VARIÂNCIA	1,29	0,75	0,10	0,0043

K: Potássio, Ca: Cálcio, P: Fósforo, S: Enxofre.

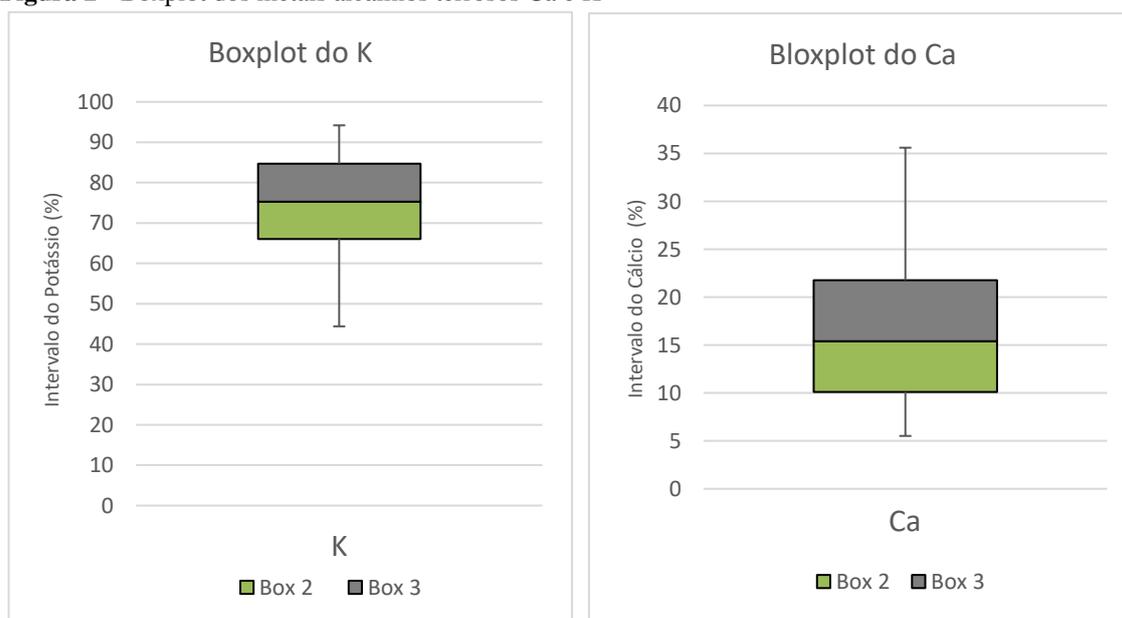
Os resultados encontrados para variável potássio (K) apresentaram um baixo desvio padrão, indicando que os dados obtidos se encontram próximo da média, os demais elementos também evidenciaram valores baixos. O Teste t *Student* ($t > 0,05$) realizado entre os resultados das 30 amostras para os elementos químicos K e Ca apresentou um resultado de $2,68931E-31$, evidenciando uma diferença significativa entre as amostras analisadas. Também aplicado nos elementos P e S, o Teste t de *Student* ($t > 0,05$) registrou um percentual de $2,7539E-07$ dos elementos analisados neste teste (Tabela 4).

Tabela 4 – Teste t dos elementos químicos

Variáveis	Valor t
Potássio (K) e Cálcio (Ca)	$2,68931E-31$
Fósforo (P) e Enxofre (S)	$2,7539E-07$

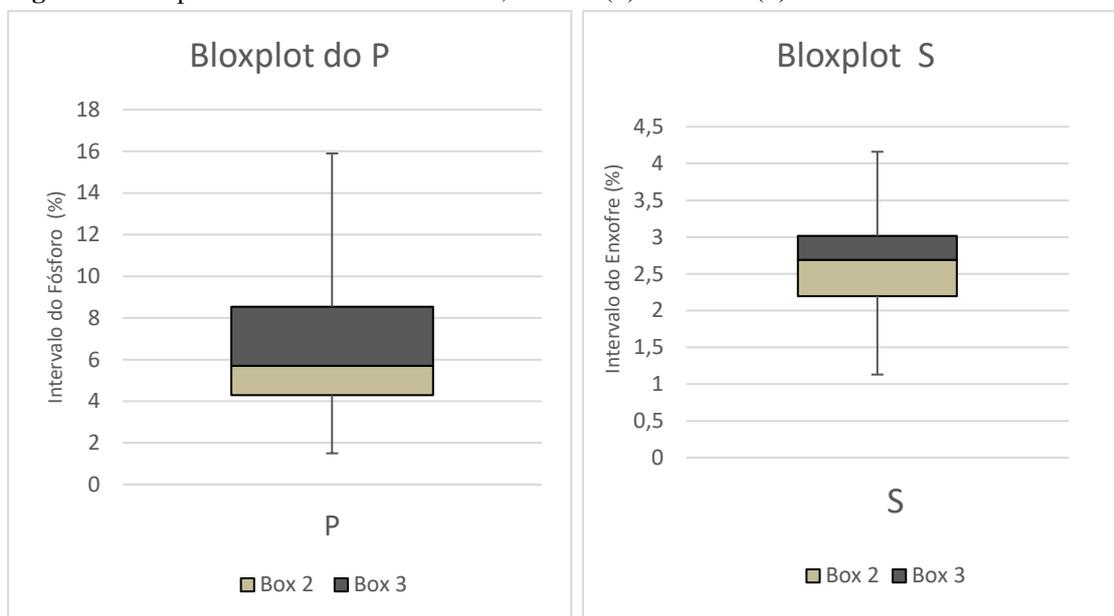
Observou-se que os boxplot gerados para os elementos K e Ca apesar de apresentarem distintas variabilidades apresentaram uma estabilidade referente a mediana (Figura 2).

Figura 2 - Boxplot dos metais alcalinos terrosos Ca e K



A outra análise feita por meio do boxplot indicou variabilidade para os elementos químicos fósforo (P) e enxofre (S) representados pela (Figura 3). Onde se pode identificar que o elemento P encontra-se assim próximo da mediana.

Figura 3 – Boxplot dos elementos não metais, Fósforo (P) e Enxofre (S)



Outro resultado revelado pelo boxplot foi a percepção de uma maior estabilidade dos dados para o elemento potássio indicando que após a aplicação dos ensaios nas 30 amostras, os desvios internos quartílicos das amostras para o elemento K apresentaram menor variabilidade quando comparados aos outros elementos encontrados (Figuras 2 e 3).

Os elementos encontrados nessa pesquisa diferiram de Santos (2004), que afirma os resultados da caracterização elementar determinaram diferentes índices de carbono, nitrogênio e hidrogênio na casca do cupuaçu nas fases de avaliação in natura e como carvão vegetal onde foi utilizado o método de gaseificação para a análise elementar.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a avaliação dos resultados das análises das amostras das cascas do cupuaçu foram encontrados diversos elementos químicos que exigiram novos estudos e análises, os elementos químicos com maior percentual foram Potássio (K), Cálcio (Ca), Fósforo (P) e Enxofre (S) que foram preliminarmente avaliados no presente trabalho.

Segundo Maathuis (2009) as plantas necessitam da presença de cálcio, magnésio, fósforo, potássio, enxofre e outros elementos em quantidades relativamente

grandes (> 0,1% da massa seca) funções essenciais durante o ciclo de vida da planta. Dessa maneira, surge a hipótese de que os resíduos da casca do cupuaçu por possuírem altos índices de propriedades químicas, podem ser reutilizados e associados a outros materiais que porventura venham a ser aplicados na agricultura como um meio de suprir as necessidades das plantas.

Este trabalho adotou o método de difração de raio-X no qual identificou elementos químicos diferentes de Lima e Castro (2018) que através do método “Perkin Elmer-Series II 2400” identificou elementos químicos apartir de carbono, nitrogênio e hidrogênio em forma de gases com concentrações divergentes. No processo de briquetagem do resíduo da casca do cupuaçu o mesmo passou por vários testes físicos e químicos para avaliar seu potencial na produção dos briquetes, essa alternativa surge como um meio de reciclar esse resíduo, a fim de produzir um novo produto agregando valor comercial (SOUZA, 2004). Justifica-se a investigação desses resíduos por outras técnicas, pois há uma possibilidade maior de identificar a presença de outros elementos químicos, visto que Dias et al., (2019) afirmaram que outros resíduos do extrativismo, como a castanha do brasil (*Bertholletia excelsa*), podem ser agregados para a produção de briquetes juntamente com outros resíduos.

Esta pesquisa pode ser considerada como uma avaliação preliminar nas investigações das propriedades químicas dos resíduos da casca do cupuaçu com finalidade de reciclagem e deverá prosseguir com novas análises e tratamento estatísticos dos outros elementos encontrados nas análises das amostras. Pesquisas como essas são importantes para alavancar possibilidades a C&T&I na Amazônia brasileira, visto que o fruto do cupuaçu pode ser encontrado com facilidade na região, sendo um fator favorável para o incentivo a pesquisas científicas voltadas para esse campo de estudo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. S.; ALMEIDA, E. S.; MATTOS, J. C. P. **Caracterização físico-química de efluentes industriais com pós-tratamento através de processos eletrolíticos:** natex (Xapuri, Acre), p. 1-388-416, 2016.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 9 dez. 2020.

COSTA, M. B. **O uso sustentável de embalagem a partir da reciclagem da casca do cupuaçu.** 2017.

DIAS, J. B.; CARVALHO, C. E. G.; AMORI, P. G. R.; SOUZA, E. M.; KUNRATH, N. F.; MARQUES, D. D. Avaliação de briquetes produzidos a partir da mistura de resíduos de casca da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) e da serragem de jacarandá (*Dalbergia* sp.) para fins energéticos/Evaluation of briquettes produced from Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) bark waste mixture and rosewood (*Dalbergia* sp.) Sawdust for energy purposes. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 19841-19869, 2019.

KITANI, O. **CIGR Handbook of Agricultural Engineering**, Energy and biomass engineering, chapter 1 natural energy and biomass, Part 1.3 Biomass Resources. 1999, v. 5.

LIMA, M. C. R.; CASTRO, D. F. Estudo da viabilidade do adionante de casca de cupuaçu em concreto sob o aspecto da resistência a compressibilidade. **Scientia Amazonia**, v. 7, n. 1, 150-153, 2018.

LOPES, A. C. B.; LEINIOSKI, A. da C.; CECCON, L. **Testes t para comparação de médias de dois grupos independentes**. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Zootecnia, 2015.

MAATHUIS, F. J. M. Physiological functions of mineral macronutrients. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 12, n. 3, p. 250-258, 2009.

MATTOS, J. C. P.; ALMEIDA, V. M.; GRANJA, D. S.; NUMES, G. S.; VIEIRA, L. J. S. Prospecção tecnológica sobre técnicas de eletroflotação e eletrocoagulação aplicadas no tratamento das águas residuárias das indústrias do ramo do látex. **Cadernos de Prospecção**, v. 9, n. 3, p. 287, 2016.

RAMOS, M. de S. **Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas**. 2014, 158 f. Tese (Doutor em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

RECICLA. **Saiba quais são os países que mais reciclam**. Disponível em: encurtador.com.br/ekLV2. Acesso em: 25 jun. 2019.

SANTOS, E. C. S.; SOUZA, R. C. R.; EYDE, C. Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5., 2004, Campinas. **Proceedings Online**, Campinas, 2004.

SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

YANG, Y.; BOOM, R.; IRION, B.; VAN HEERDEN, D. J.; KUIPER, P.; WIT, H. Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 53-68, 2012.