



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUAS FRAÇÕES

Kelly Moreira Gandra
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em
Tecnologia de Alimentos

Campinas – SP – Brasil

2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Gandra, Kelly Moreira
G153o Obtenção e caracterização de cera de cana-de-açúcar e suas frações
/ Kelly Moreira Gandra. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Daniel Barrera-Arellano
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Cera de cana de açúcar. 2. Torta de filtro. 3. Extração. 4.
Purificação. 5. Ácidos graxos. 6. Álcoois graxos. 7. Propriedades
térmicas. I. Barrera-Arellano, Daniel. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Production and characterization of sugarcane wax and its fractions

Palavras-chave em inglês (Keywords): Sugarcane wax, Filter cake, Extraction,
Purification, Fatty acids, Fatty alcohols,
Thermal properties

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Daniel Barrera-Arellano
Caroline Joy Steel
Renato Grimaldi
Thais Maria Ferreira de Souza Vieira

KELLY MOREIRA GANDRA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR E
SUAS FRAÇÕES

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas,
como requisito parcial à obtenção do título de Mestre
em Tecnologia de Alimentos

Aprovada em

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano (Orientador)
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Caroline Joy Steel (membro)
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Prof. Dr. Renato Grimaldi (membro)
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Thais Maria Ferreira de Souza Vieira (membro)
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP

A Deus, que foi minha força quando ela me faltou.

Ao meu pai, **Adair Silva Gandra**, pela dedicação, incentivo e carinho.

À minha mãe, **Maria Imaculada Moreira Gandra**, que compartilhou e torceu pelos meus ideais, encorajando-me a seguir sem medo.

Ao meu irmão, **Michel Moreira Gandra**, que, mesmo ausente, continua me amparando com o seu amor.

Ao meu namorado, **Lauro Bezerra**, pela paciência e companheirismo.

Aos familiares e amigos, que sempre estiveram ao meu lado.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano, pela oportunidade e orientação.

Aos membros da banca, pela compreensão e sugestões de grande valia para a conclusão deste trabalho.

À Cláudia Helena Ribeiro do Rozário, pela generosidade ao partilhar seu tempo e conhecimento, colaborando na realização deste projeto de pesquisa.

À Raquel, Joeni e Andréa, pelas contribuições nos experimentos e principalmente pela grande amizade.

Aos amigos do Laboratório de Óleos e Gorduras, especialmente Renato, Daniel, Denise, Miluska, Alaíde, Carla, Juliana e Joice pela amizade, convívio e incentivo.

À Rosana, pelo apoio e por estar sempre disposta a ajudar.

À indústria, Megh - Ceras & Emulsões, pela oportunidade concedida para realização de algumas análises.

Às minhas irmãs de coração, Denise e Melissa, pelo carinho, companheirismo e dedicação.

Aos queridos amigos de graduação da EAL 99 (Universidade Federal de Viçosa): Abraão, Alexandre, Armando, Camila, Carolina, Danilo, Denise, Eveline, Guilherme, Iara, Marcelo, Luciana, Pedro Paulo, William, por estarem sempre presentes.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Sempre faço o que não consigo fazer
para aprender o que não sei.”
(Pablo Picasso)

RESUMO

As ceras apresentam propriedades importantes para a utilização nas indústrias alimentícia, farmacêutica, química, cosmética, de limpeza e polimento. O conhecimento exato de suas características e componentes é essencial para sua aplicação. A cera de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) extraída da torta de filtro, um subproduto da indústria sucro-alcooleira, pode ser uma alternativa às ceras vegetais, animais e sintéticas. Sendo o Brasil o maior produtor de cana-de-açúcar e maior exportador de açúcar do mundo, a quantidade de torta de filtro disponível para a produção de cera é bastante elevada. O objetivo deste trabalho foi estudar os processos de obtenção e purificação da cera bruta de cana-de-açúcar para obter frações específicas e de melhor qualidade tecnológica. Os rendimentos da extração de tortas de filtro de cana orgânica e mista (aproximadamente 30% de cana queimada e 70% de cana não queimada) com hexano foram de 5,9 e 7,0% em cera bruta. As propriedades físico-químicas, térmicas e a composição em ácidos e álcoois graxos das ceras brutas não foram afetadas pela origem da torta. Os rendimentos do processo de purificação, utilizando-se o Método de Álcool Frio, foram de 57,8 a 63,8 % em cera purificada, 10,4 a 15,8% em cera dura e 25,2 a 25,4% em óleo. Para o processo de purificação empregando-se o Método de Álcool Quente, os rendimentos obtidos foram de 88,0 a 89,8% em cera mole e 9,2 a 11,2% em cera dura. As frações obtidas pelos dois processos (Álcool Frio e Álcool Quente) geraram frações com composição, características físico-químicas e propriedades térmicas diferentes, entretanto, independentes da origem da cera bruta (orgânica ou mista) e adequadas para diversas aplicações.

Palavras-chave: cera de cana-de-açúcar, torta de filtro, extração, purificação, ácidos graxos, álcoois graxos, propriedades térmicas

ABSTRACT

Waxes have important properties for use in food, cosmetic, pharmaceutical and chemical industries, and for cleaning and polishing applications. The accurate knowledge of their characteristics and components is essential for their application. Wax recovered from sugarcane (*Saccharum officinarum*) filter cake, a by-product of the sugar and alcohol industry, represents a potential alternative to vegetal, animal and synthetic waxes. Being Brazil the greatest of sugarcane producing and sugar exporting country, the amount of available filter cake for wax production is sufficiently high. The objective of this project was to study the extraction and fractionation process of crude sugarcane wax to obtain specific fractions of improved technological quality. Two types of filter cake (from organic and mixed (30% non-organic and 70% organic) sugarcane) were extracted with hexane and yielded 5.9 and 7% crude sugarcane wax, respectively. The physical-chemical properties and thermal and the fatty acids and alcohols composition of crude waxes was not affected by the origin of the filter cake. The yields of the purification process, using the Cold Alcohol Method, were of 57.8-63.8% purified wax, 10.4-15.8% hard wax and 25.2-25.4% oil. For the purification process using the Hot Alcohol Method, the yields were of 88-89.8% soft wax and 9.2-11.2% hard wax. The fractions obtained by the two processes (Cold Alcohol and Hot Alcohol) had different compositions and thermal and physical-chemical properties physico-chemistries and, however, independent of the origin of the crude wax (organic or mixed) and adequate for diverse applications.

Key words: sugarcane wax, filter cake, extraction, purification, fatty acids, fatty alcohols, thermal properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de derivatização dos produtos com reagente de Grignard.	37
Figura 2. Método de Álcool Frio para purificação de cera bruta de cana-de-açúcar.....	44
Figura 3. Método de Álcool Quente para purificação de cera bruta de cana.....	47
Figura 4. Espectro de absorção no infravermelho de cera bruta de cana orgânica.....	54
Figura 5. Espectro de absorção no infravermelho de cera bruta de cana mista.....	55
Figura 6. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em cera bruta de cana-de-açúcar mista.....	58
Figura 7. CCD da derivatização de amostra de cera com reagente de Grignard.....	59
Figura 8. Cromatograma de álcoois graxos da cera bruta de cana-de-açúcar..	61
Figura 9. Curva de calibração utilizada para a determinação do teor de álcoois graxos nas amostras de cera de cana-de-açúcar.....	62
Figura 10. Termograma de fusão de cera bruta de cana-de-açúcar orgânica..	66
Figura 11. Termograma de fusão de cera bruta de cana-de-açúcar mista.....	66
Figura 12. Espectro de absorção no infravermelho de cera purificada de cana mista obtida pelo Método de Álcool Frio.....	76
Figura 13. Espectro de absorção no infravermelho de cera dura de cana mista obtida pelo Método de Álcool Frio.....	76
Figura 14. Espectro de absorção no infravermelho do óleo de cana mista obtido pelo Método de Álcool Frio.....	77

Figura 15. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em cera purificada de cana-de-açúcar mista.....	81
Figura 16. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em cera dura de cana-de-açúcar mista.....	82
Figura 17. Cromatograma dos ácidos graxos em óleo de cana-de-açúcar mista.....	86
Figura 18. Comparação entre a contribuição de ácidos graxos na composição dos óleos de cana de açúcar obtidos pelo Método de Álcool Frio.	87
Figura 19. Cromatograma de álcoois graxos das ceras purificadas de cana-de-açúcar.....	90
Figura 20. Cromatograma de álcoois graxos das ceras duras de cana-de-açúcar.....	91
Figura 21. Comparação entre os teores de álcoois graxos de cadeia longa presentes em frações de cera de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	94
Figura 22. Termograma de fusão da cera purificada de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Frio.....	98
Figura 23. Termograma de fusão da cera purificada de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Frio.....	99
Figura 24. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Frio.....	99
Figura 25. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Frio.....	100
Figura 26. Termograma de fusão do óleo de cana-de-açúcar orgânica obtido pelo Método de Álcool Frio.....	100
Figura 27. Termograma de fusão do óleo de cana-de-açúcar mista obtido pelo Método de Álcool Frio.....	101

Figura 28. Termograma de fusão da cera de carnaúba.....	105
Figura 29. Termograma de fusão da cera de abelha.....	105
Figura 30. Espectro de absorção no infravermelho da cera mole de cana mista obtida pelo Método de Álcool Quente.....	112
Figura 31. Espectro de absorção no infravermelho da cera dura de cana mista obtida pelo Método de Álcool Quente.....	113
Figura 32. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em ceras moles de cana-de-açúcar mista.....	118
Figura 33. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em ceras duras de cana-de-açúcar mista.....	119
Figura 34. Cromatograma de álcoois graxos das frações de cera mole de cana-de-açúcar mista.....	123
Figura 35. Cromatograma de álcoois graxos das frações de cera dura de cana-de-açúcar mista.....	124
Figura 36. Comparação entre os teores de álcoois graxos de cadeia longa presentes em frações de cera de cana obtidas pelo Método Álcool Quente.....	127
Figura 37. Termograma de fusão da cera mole de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Quente.....	131
Figura 38. Termograma de fusão da cera mole de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Quente.	132
Figura 39. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Quente.	132
Figura 40. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Quente.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes encontrados nas ceras superficiais de plantas.....	8
Tabela 2. Composição típica de torta de filtro de cana-de-açúcar (% de matéria seca).....	12
Tabela 3. Características físico-químicas de frações de cera de cana (cera refinada, resina e óleo).....	24
Tabela 4. Programa desenvolvido para medir a viscosidade em frações de cera de cana-de-açúcar.....	33
Tabela 5. Umidade e teor de lipídios (base seca) de tortas de filtro de cana-de-açúcar orgânica e mista.....	49
Tabela 6. Características físico-químicas das ceras brutas de cana-de-açúcar	51
Tabela 7. Composição em ácidos graxos de ceras brutas de cana-de-açúcar..	56
Tabela 8. Composição em álcoois graxos de ceras brutas de cana-de-açúcar (Método de Grignard).....	60
Tabela 9. Teor de ácidos graxos em amostras de ceras brutas de cana-de-açúcar.....	63
Tabela 10. Composição de álcoois graxos das ceras brutas de cana.....	64
Tabela 11. Características físico-químicas das ceras purificadas de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	70
Tabela 12. Características físico-químicas das ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	71
Tabela 13: Características físico-químicas dos óleos de cana-de-açúcar obtidos pelo Método de Álcool Frio.....	74
Tabela 14. Composição em ácidos graxos das ceras purificadas de cana-de-	79

açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	
Tabela 15. Composição em ácidos graxos das ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	80
Tabela 16. Composição percentual de ácidos graxos dos óleos de cana obtidos pelo Método de Álcool Frio.....	84
Tabela 17. Composição em álcoois graxos de ceras purificadas de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio (Método de Grignard).....	88
Tabela 18. Composição em álcoois graxos de ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio (Método de Grignard).....	89
Tabela 19. Teor de álcoois graxos em amostras de ceras de cana-de-açúcar obtida pelo Método de Álcool Frio.....	92
Tabela 20. Composição percentual de álcoois graxos das ceras purificadas de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	95
Tabela 21. Composição percentual de álcoois graxos das ceras duras de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	96
Tabela 22. Parâmetros térmicos obtidos na fusão das ceras de carnaúba e abelha analisadas por DSC.....	104
Tabela 23. Características físico-químicas das ceras moles de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.....	108
Tabela 24. Características físico-químicas das ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.....	109
Tabela 25. Composição em ácidos graxos de ceras moles de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.....	115
Tabela 26. Composição em ácidos graxos de ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.....	116
Tabela 27. Composição em álcoois graxos das frações de ceras moles de	121

cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente (Método de Grignard)..

Tabela 28. Composição em álcoois graxos das frações de ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente (Método de Grignard).. 122

Tabela 29. Teor de álcoois em frações de cera de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente..... 125

Tabela 30. Composição percentual de álcoois graxos das frações de cera mole de cana obtidas pelo Método de Álcool Quente. 128

Tabela 31. Composição percentual de álcoois graxos das frações de cera dura de cana obtidas pelo Método de Álcool Quente. 129

ABREVIATÖES UTILIZADAS

CCD = cromatografia em camada delgada

CG = cromatografia gasosa

DSC = calorimetria de varredura diferencial

FID = detector de ionizaçãõ de chama

UV = ultravioleta

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Ceras.....	5
2.1.1. Características gerais.....	5
2.1.2. Propriedades e aplicações de ceras comerciais naturais.....	8
2.2. Cana-de-açúcar.....	9
2.2.1. Cera de cana-de-açúcar.....	13
2.2.1.1. Aspectos gerais.....	13
2.2.1.2. Histórico.....	14
2.2.1.3. Extração de cera de cana-de-açúcar.....	15
2.2.1.4. Purificação de cera de cana-de-açúcar.....	18
2.2.1.5. Composição e propriedades da cera bruta e de suas frações.....	21
3. Material e Métodos	27
3.1. Material.....	27
3.1.1. Matéria-prima.....	27
3.1.2. Vidraria, reagentes e solventes.....	27
3.1.3. Equipamentos.....	28
3.2. Métodos.....	29
3.2.1. Umidade.....	29

3.2.2. Teor de lipídios.....	29
3.2.3. Índice de acidez.....	29
3.2.4. Índice de saponificação.....	30
3.2.5. Índice de iodo segundo Wijs.....	31
3.2.6. Ponto de fusão.....	32
3.2.7. Ponto de amolecimento.....	32
3.2.8. Ponto de gota.....	32
3.2.9. Viscosidade.....	32
3.2.10. Penetração (Consistência).....	33
3.2.11. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	33
3.2.12. Composição em ácidos graxos.....	34
3.2.13. Composição em álcoois graxos.....	35
3.2.14. Avaliação do comportamento térmico.....	40
3.3. Procedimento Experimental.....	41
3.3.1. Tortas de filtro.....	41
3.3.2. Extração da cera bruta de cana-de-açúcar.....	41
3.3.3. Caracterização das ceras brutas.....	42
3.3.4. Purificação da cera de cana-de-açúcar.....	42
3.3.4.1. Método de Álcool Frio.....	42
3.3.4.2. Caracterização das frações de cera de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	45
3.3.4.3. Método de Álcool Quente.....	45
3.3.4.4. Caracterização das frações de cera de cana-de-açúcar obtidas pelo	47

Método de Álcool Quente.....	
3.3.5. Análise estatística.....	48
4. Resultados e Discussão.....	49
4.1. Tortas de filtro.....	49
4.2. Extração das ceras brutas.....	50
4.2.1. Caracterização das ceras brutas de cana-de-açúcar.....	51
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das ceras brutas.....	53
4.2.3. Composição em ácidos graxos das ceras brutas.....	55
4.2.4. Composição em álcoois graxos das ceras brutas.....	58
4.2.5. Avaliação do comportamento térmico das ceras brutas.....	65
4.3. Purificação das ceras brutas de cana-de-açúcar.....	68
4.3.1. Purificação das ceras pelo Método de Álcool Frio.....	68
4.3.1.1. Caracterização das frações de cera obtidas pelo Método de Álcool Frio.....	69
4.3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das frações de cera e óleo.....	75
4.3.1.3. Composição em ácidos graxos das frações de cera e óleo.....	78
4.3.1.4. Composição em álcoois graxos das frações de cera e óleo.....	88
4.3.1.5. Avaliação do comportamento térmico das frações de cera e óleo.....	98
4.3.2. Purificação das ceras pelo Método de Álcool Quente.....	106
4.3.2.1. Caracterização das frações obtidas pelo Método de Álcool Quente....	107
4.3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das frações de ceras mole e dura.....	111
4.3.2.3. Composição em ácidos graxos das frações de ceras mole e dura.....	114

4.3.2.4. Composição em álcoois graxos das frações de ceras mole e dura.....	120
4.3.2.5. Avaliação do comportamento térmico das frações de ceras mole e dura.....	131
5. Conclusões.....	137
Referências Bibliográficas.....	139

1. Introdução

O cultivo da cana-de-açúcar no Brasil representa uma atividade agrícola importante, tanto pela área agrícola que ocupa em regiões tropicais e temperadas, como pelo complexo industrial que gira em torno de seu cultivo (LUTZ *et al.*, 1998).

A cera de cana-de-açúcar, assim como outras ceras vegetais, consiste em uma mistura de ésteres de cera, esteróis e ésteres de esteróis, álcoois e ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos e, também, lipídios mais simples como os triglicerídios (VILLAR *et al.*, 2005). A presença destes componentes varia quantitativamente dependendo de um número muito grande de fatores como variedade da cana, solo, processo de extração e purificação.

As ceras apresentam propriedades biológicas e mecânicas específicas. Atualmente, as ceras naturais são amplamente utilizadas nas indústrias têxtil, alimentícia (chicletes, chocolates, frutas), química, farmacêutica, na medicina, na fabricação de diversos tipos de cosméticos (emulsões, cremes, batons), na indústria de papel e embalagens, na produção de tintas e no setor de polimento (pisos, sapatos, automóveis), na restauração de pinturas em telas e modelagem. Entretanto, a valorização destas ceras depende de um conhecimento profundo de seus componentes e propriedades físico-químicas. Ainda que numerosos no caso das ceras de abelha, da carnaúba, do arroz e de muitas outras origens, não há atualmente produtores ou fornecedores de cera de cana-de-açúcar no Brasil (GRAILLE *et al.*, 2003).

A cera de cana tem despertado grande interesse, tanto pela aplicação industrial, como pela composição química (LAGUNA *et al.*, 1996). Por apresentar

em sua composição álcoois alifáticos primários de cadeia longa e ácidos graxos de cadeia longa, a cera de cana pode ser utilizada como matéria-prima pela indústria farmacêutica. As características físicas de dureza, coesão e alto ponto de fusão fazem da cera de cana-de-açúcar um material interessante quando se requer uma cera de precisão para modelagem e endurecimento de outros tipos de ceras vegetais (FRUTUOSO, 1989).

A cera de cana-de-açúcar extraída da torta de filtro, resíduo da filtração do caldo de cana na produção de açúcar ou álcool, pode ser uma alternativa de substituição e/ou aplicação em conjunto com outras ceras vegetais, animais e sintéticas. A torta de filtro, geralmente descartada ou utilizada como fertilizante, pode ganhar um destino mais nobre e gerar lucros adicionais para o setor. A utilização das tortas de filtro está relacionada à diminuição do descarte de resíduos e ao aproveitamento de um subproduto (VIEIRA, 2003).

O Brasil é um grande produtor de cana-de-açúcar, o que nos assegura a possibilidade de um futuro promissor como fornecedor de matéria-prima renovável e fonte de obtenção de um novo tipo de cera natural. A utilização dos produtos e subprodutos da cana permite um desenvolvimento industrial dentro de um ciclo fechado de aproveitamento integral, que abrange até os resíduos, utilizando-se estes de forma tal que não prejudiquem o meio ambiente e ao mesmo tempo tenham utilidade econômica para o país.

O presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização das ceras brutas de cana-de-açúcar orgânica e mista (aproximadamente 30% de cana queimada e 70% de cana não queimada) e suas frações, envolvendo os seguintes objetivos específicos:

- Obter ceras brutas por extração com solvente a partir de torta de filtro de cana orgânica e mista (aproximadamente 30% de cana queimada e 70% de cana não queimada);
- Caracterizar tecnologicamente e comparar as ceras brutas;
- Obter frações de ceras brutas procedentes de torta de filtro de cana orgânica e mista, empregando-se dois processos de purificação;
- Caracterizar tecnologicamente e comparar as frações purificadas obtidas pelos dois processos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Ceras

A palavra cera, wax em inglês, é derivada do termo anglo-saxão “weax”, utilizado para descrever o material proveniente dos favos de mel (DOMÍNGUES & HEREDIA, 1998). Atualmente, o termo cera possui um significado mais amplo e geralmente é empregado como referência a todas as substâncias líquidas ou sólidas, naturais ou sintéticas, que apresentam caráter céreo, assim, como todos e cada um dos compostos apolares de cadeia longa, encontrados na superfície de plantas, animais, algas, fungos e bactérias (MUNOZ, 2005). Determinados compostos sintéticos que não são considerados ceras do ponto de vista de sua composição química, mas possuem propriedades físicas semelhantes, incluem-se neste grupo pela possibilidade técnica de serem utilizados como substitutos de ceras (CHRISTIE, 2003).

2.1.1. Características gerais

Os diversos materiais denominados ceras não formam um grupo quimicamente homogêneo. As ceras podem ser constituídas de uma ampla gama de classes de lipídios, incluindo ésteres de cera, esteróis e ésteres de esteróis, álcoois e ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos e, também, lipídios mais simples como os triglicerídios (HWANG *et al.* 2002; PERIS - VICENTE *et al.*, 2006). Numa definição estrita, uma cera é o éster de um ácido graxo de cadeia longa com um álcool graxo de cadeia longa (PERKINS, 1993). Os ésteres de cera constituem o principal componente de grande parte das ceras

naturais. Os ácidos graxos saturados de cadeia longa, livres ou esterificados, são predominantes nas ceras naturais, tanto de origem animal, quanto de origem vegetal (WARTH, 1947). Os álcoois alifáticos ocorrem naturalmente na forma livre ou esterificada. Podem apresentar cadeias de vários comprimentos, geralmente saturadas, com funções alcoólicas primárias, secundárias ou, mais raramente, terciárias. Os esteróis podem se apresentar como esteróis livres e como ésteres de esteróis com ácidos graxos (LI & PARISH, 1998). Os componentes variam em quantidade e número de acordo com a procedência das ceras.

As ceras podem ser classificadas de acordo com a origem ou a fonte, propriedades químicas, físicas e aplicações industriais. Normalmente, a primeira diferenciação que é realizada é segundo sua origem, sendo classificadas em naturais ou sintéticas. As naturais podem ser classificadas em vegetais, animais e minerais. Muitos organismos animais e determinadas plantas produzem ceras com composição extremamente complexa. Há animais, principalmente insetos, que secretam ceras através de glândulas e plantas que produzem ceras em pequenas quantidades em seus tecidos, pólen, sementes, e em grande quantidade nas folhas, caules ou frutos (MUNÓZ, 2005). Esta secreção, muitas vezes, é de grande importância, como é o caso de plantas encontradas em áreas desérticas que utilizam a cera como uma camada protetora para retardar a evaporação (WARTH, 1947).

A cera de carnaúba (*Copernicia prunifera*; *Copernicia cerifera*), denominada “rainha das ceras”, ouricouri (*Syagrus coronata*, *Cocos coronata*) e candelilla (*Euphorbia cerifera*, *E. antisyphilitica*) são exemplos típicos de ceras vegetais e, entre as animais, podem ser incluídas a lanolina e a cera de abelha (*Apis mellifera*). Ceras de carnaúba, candelilla e abelha são as ceras naturais mais importantes, tanto do ponto de vista técnico quanto comercial (MUNÓZ, 2005). As ceras minerais foram formadas nos primeiros períodos geológicos, sendo conhecidas como “*ceras fósseis*” e classificadas em ceras derivadas do petróleo, lignito (cera de Montana) e ozocerite. A parafina é a mais importante cera mineral.

As ceras de polietileno e polipropileno são exemplos característicos de ceras sintéticas (LI & PARISH, 1998).

As ceras naturais são formadas através de processos bioquímicos, são produtos do metabolismo de animais ou plantas (MUNÓZ, 2005) e apresentam função de proteção contra danos causados por microorganismos, insetos e outros elementos (ITO *et al.*, 1983; CHRISTIE, 2003; SIQUEIRA *et al.*, 2003). Nas plantas, a síntese da cera inicia-se através de processos de redução e carboxilação de lipídios simples, que são convertidos em álcoois, ácidos e hidrocarbonetos de alto peso molecular. Estes processos são resultados das mudanças metabólicas que ocorrem, diariamente, de acordo com a presença ou a ausência de luz, calor, períodos secos, chuvas abundantes, umidade e, principalmente, com a natureza de cada espécie (WARTH, 1947; BENNET, 1956). As ceras presentes na camada cuticular de muitas plantas mostram uma ampla diversidade na disposição física e nos constituintes químicos (Tabela 1). Estas ceras são misturas complexas de alcanos de cadeia longa, álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos, porém, os compostos são diferenciados em função da posição, número de grupos funcionais, grau de ramificação e insaturação (EGLINTON & HAMILTON, 1967, apud MENDONÇA, 2004).

Tabela 1. Componentes encontrados nas ceras superficiais de plantas

Componente	Estrutura	
n-Alcanos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$	21 a 35C – número ímpar
Alquil ésteres	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	34 a 62C – número par
Ácidos graxos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$	16 a 32C – número par
Álcoois graxos (primários)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{OH}$	22 a 32C – número par
Aldeídos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{CHO}$	22 a 32C – número par
Cetonas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	23 a 33C – número ímpar
Álcoois graxos (secundários)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CHOH}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	23 a 33C – número ímpar
β -Dicetonas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	27 a 33C – número ímpar
Triterpenóides	Esteróis, <i>alpha</i> -amirina, <i>beta</i> -amirina, uvaol, lupeol, eritrodiool	
Ácidos triterpenóicos	Ácido ursólico, ácido oleanólico, etc.	

Fonte: CHRISTIE, 2003

2.1.2. Propriedades e aplicações de ceras comerciais naturais

Em relação a uma grande série de materiais sintéticos desenvolvidos nos últimos anos, é evidente a melhor qualidade da cera natural que, inclusive, é insubstituível em algumas aplicações. Preços inferiores aos dos similares sintéticos e auto-suficiência para sua fabricação é outro fator positivo para o mercado nacional das ceras naturais (ADAMENAS, 1982).

Atualmente, as ceras naturais são amplamente utilizadas na indústria têxtil, alimentícia (chicletes, chocolates, frutas), química, farmacêutica, na medicina e na fabricação de diversos tipos de cosméticos (emulsões, cremes, batons). Sendo assim, é importante o conhecimento exato de sua composição e propriedades físico-químicas.

No setor alimentício, além do uso como material de revestimento com função de proteção (queijos e frutas), as ceras são utilizadas na elaboração de emulsões e biofilmes (GREENER-DONHOWE & FENNEMA, 1993). Emulsões de cera são utilizadas para retardar a deterioração de algumas frutas cítricas. As ceras naturais são componentes adequados para emulsões alimentícias por serem inertes e por sua dispersibilidade. Emulsões do tipo cera em água podem ser mais estáveis que emulsões tipo óleo em água, devido ao alto peso específico da cera, como no caso da candelilla (HERNADEZ & BAKER, 1991). Jacomino *et al.* (2003) avaliaram os efeitos de ceras à base de carnaúba na conservação pós-colheita de goiabas sob condição ambiente. As ceras foram eficientes em retardar o amadurecimento, reduzir a incidência de podridões e a perda de massa, além de conferir maior brilho à casca da fruta.

As ceras comerciais podem ser caracterizadas por uma série de propriedades como cor, índice de acidez, índice de saponificação, índice de éster, ponto de fusão e penetração (HAMILTON, 1995). Algumas propriedades físicas, como os pontos de fusão e de amolecimento, são parâmetros importantes para a definição da aplicação de ceras. As propriedades térmicas das substâncias, tais como as transições de fase, têm um papel decisivo na qualidade do produto final, podendo ser convenientemente estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

2.2. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum ssp.*) é uma planta da família das gramíneas composta de folhas, colmos (caules), raízes e, eventualmente, flores. Cana é o termo genericamente aceito para designar os colmos industrializáveis da cana-de-açúcar, os quais são cortados na base, rente ao solo, despontados no último entrenó, maduros e livres de impurezas, como plantas daninhas, terra, folhas, ente outras (VALDERRAMA, 2005).

A cana-de-açúcar é considerada originária do sudeste Asiático, na grande região central da Nova Guiné e Indonésia (DANIELS & ROACH, 1987). Inicialmente, cultivava-se principalmente a espécie *Saccharum officinarum* (L.), entretanto, os cultivares desta espécie passaram a sofrer dificuldades de adaptação ecológica e doenças. Híbridos interespecíficos, oriundos dos programas de melhoramento genético, resistentes e melhor adaptados para diversas condições ambientais, permitiram a expansão da cultura pelo mundo (FIGUEIREDO *et al.*, 1995; MATSUOKA *et al.*, 1999).

A trajetória da cana-de-açúcar para o Brasil iniciou-se na metade do século XVI, através de Martin Afonso de Souza, que a trouxe para a Capitania de São Vicente, atual estado de São Paulo (CASTRO & KLUGE, 2001). Sabe-se que, de 1500 a 1600, a cana-de-açúcar estendeu-se por quase todos os países da América do Sul. No Brasil, com o início da colonização portuguesa, a cana-de-açúcar caracterizou-se como uma das primeiras culturas introduzidas no país com fins lucrativos (LUCCHESI, 1995).

A cana-de-açúcar é uma das mais importantes culturas agrícolas do Brasil, tanto pela área agrícola que ocupa em regiões tropicais e temperadas, como pelo complexo industrial que gira em torno de seu cultivo, gerando empregos e contribuindo para a alimentação humana e animal (MARCO, 2002). Produzida em 130 países, no Brasil é cultivada em aproximadamente seis milhões de hectares e destinada, principalmente, à produção de açúcar e de álcool, à fabricação de aguardente e à alimentação de bovinos. Desde os tempos do Brasil colônia até os dias de hoje, a cultura de cana-de-açúcar tem sido uma fonte de riquezas para a economia brasileira. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e um dos principais exportadores de açúcar, junto com a Austrália, Cuba e Tailândia (FNP CONSULTORIA & AGRO-INFORMATIVO, 2004). Em 2005, a produção de cana-de-açúcar atingiu 420 milhões de toneladas e espera-se uma safra de 426 milhões de toneladas para 2006 (IBGE, 2005).

A utilização dos produtos e subprodutos da cana permite um desenvolvimento industrial dentro de um ciclo fechado de aproveitamento integral, que abrange até os resíduos, utilizando-se estes de forma tal que não prejudiquem o meio ambiente e ao mesmo tempo tenham utilidade econômica. Por exemplo, do bagaço, obtém-se diversos tipos de papéis, fármacos e produtos como o furfural, de alta reatividade, para a síntese de compostos orgânicos, com grande número de aplicações na indústria química e farmacêutica (GARCÍA *et al.*, 1999).

O processamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e álcool compreende as etapas iniciais de extração e purificação do caldo. Atualmente, os processos básicos de purificação estão baseados no peneiramento do caldo e na clarificação posterior, utilizando-se reagentes químicos e efeito da temperatura. A clarificação tem por objetivo a remoção de impurezas solúveis que permanecem no caldo após as etapas de peneiramento realizadas para a remoção de impurezas grosseiras em suspensão, como areia, argila, bagaço, etc. (PULZATTO, 1995). Do processo de clarificação são obtidos caldos claros e límpidos mediante coagulação, floculação e precipitação máxima dos colóides formados, que são eliminados por sedimentação e filtração (COSTA, 2002). O lodo obtido na decantação é filtrado em filtros do tipo tambor rotativo a vácuo ou filtros-prensa, resultando em um subproduto denominado torta de filtro ou bagacilho. A torta procedente do filtro-prensa geralmente tem maior umidade (cerca de 80%) em comparação com a torta resultante de filtro rotativo (cerca de 65%) (LEME JR. & BORGES, 1965; PATURAU, 1969).

A quantidade e composição das tortas de filtro variam conforme o processo de moagem, métodos de clarificação e filtração empregados, variedade da cana e safra. A Tabela 2 apresenta os componentes normalmente presentes em tortas de filtro de cana-de-açúcar.

Tabela 2. Composição típica de torta de filtro de cana-de-açúcar (% de matéria seca).

	Teor (%)
Lipídios totais	5-14
Fibras	15-30
Açúcares	5-15
Proteína	5-15
Cinzas totais	9-20
SiO ₂	4-10
Cão	1-4
P ₂ O ₅	1-3
MgO	0,5-1,5

Fonte: PATURAU (1969)

As indústrias açucareiras concordam que para manter a viabilidade do setor, o lucro adicional gerado para a empresa tem que advir da utilização adequada dos subprodutos da cana-de-açúcar (BEEHARRY, 1996; NILO, 2004). A torta de filtro, geralmente descartada ou utilizada como fertilizante (LEME JR. & BORGES, 1965; PATURAU, 1969; LUTZ *et al.*, 1998; SINGH & BUTTAR, 2002; MEUNCHANG *et al.*, 2005), pode ganhar um destino mais nobre e gerar lucros adicionais para o setor. Além disso, a remoção da cera das tortas de filtro facilitaria a absorção de nutrientes pelas plantas, pois a decomposição do material orgânico ocorreria em menor tempo (ADAMENAS, 1982). A utilização das tortas de filtro está relacionada à diminuição do descarte de resíduos e ao aproveitamento de um subproduto (VIEIRA, 2003).

2.2.1. Cera de cana-de-açúcar

2.2.1.1. Aspectos gerais

As ceras são dotadas de propriedades biológicas e mecânicas específicas. Suas possíveis utilizações concernem à indústria de cosméticos, às aplicações industriais e nutricionais. Todavia, a valorização destas ceras depende de um conhecimento profundo de seus componentes e propriedades. Ainda que numerosos, no caso das ceras de abelha, da carnaúba, do arroz e de muitas outras origens, não há atualmente produtores ou fornecedores de cera de cana-de-açúcar no Brasil (GRAILLE *et al.*, 2003).

A cera de cana tem despertado grande interesse, tanto pela aplicação industrial, como pela composição química (LAGUNA *et al.*, 1996). A cera, extraída a partir de tortas de filtro de cana nas usinas açucareiras, teria as vantagens de atender aos critérios de qualidade exigidos para o seu uso industrial, e de ser proveniente de uma matéria prima bem definida: a cana-de-açúcar, por meio de um processo industrial perfeitamente monitorável (GRAILLE *et al.*, 2003).

Cera de cana é um termo geral usado para designar os lipídios contidos na cana-de-açúcar. Estes representam, aproximadamente, 0,18% do peso da planta e consistem de duas frações, a fração de cera e a fração oleosa (PATURAU, 1969; AZZAM, 1986). Segundo Almeida (1944 apud FRUTUOSO, 1989), os lipídios encontram-se distribuídos na cana-de-açúcar, em porcentagem, da seguinte maneira: colmo (0,38), raízes (0,54) e folhas (0,69).

A fração de cera forma-se em depósitos, principalmente perto dos nós e das bainhas foliares, correspondendo a uma pequena proporção do peso da planta, cerca de 0,12% (PATURAU, 1969; GARCÍA *et al.*, 2003; TAMAKI, 2003). Na planta, possui função de proteção contra a perda de água por evaporação, o que a torna mais ou menos abundante, conforme a umidade do ambiente (ADAMENAS, 1982). A fração oleosa encontra-se em quantidades variáveis no

interior do colmo e em outras partes da planta, sendo o constituinte essencial do protoplasma celular. Durante o processo agroindustrial, somente 40% do material lipídico é disperso no caldo, permanecendo o restante no bagaço. (PATURAU, 1969; ADAMENAS, 1982). Da quantidade presente no caldo, cerca de 95% concentra-se na torta de filtro (LAGUNA *et al.*, 1996).

2.2.1.2. Histórico

Embora a cana-de-açúcar, gramínea do gênero *Saccharum officinarum*, seja cultivada desde 500 a.C., somente em 1840, o farmacêutico Avequin, em New Orleans, isolou e descreveu um produto com aspecto de “pó”, branco amarelado, obtido das tortas de filtro de cana-de-açúcar (MANOHAR RAO, 1997). Em 1841, Lewi (apud FRUTUOSO, 1989), determinou a composição deste produto e verificou que se tratava de uma nova variedade de cera vegetal. Em 1909, Wijnberg patenteou, na França, um método básico de extração de cera de torta de filtro com solvente (GARCÍA *et al.*, 1988).

Existem antecedentes de produção comercial de cera de cana. A primeira planta para extração e refino da cera de cana foi instalada, em 1916, na África do Sul. Em 1924, a exportação de cera de cana-de-açúcar de Natal (África do Sul) para os Estados Unidos e Inglaterra atingiu aproximadamente 6.000 toneladas. No entanto, a produção foi encerrada alguns anos depois por motivos técnicos e econômicos (PATURAU, 1969). Walter Scott (1950 apud MANOHAR RAO, 1997) relatou a extração de cera, a partir da torta de filtro, em Java (atualmente Indonésia), durante, aproximadamente, o mesmo período da África do Sul. A cera produzida em Java era exportada para a Grécia onde era empregada na produção de velas utilizadas nas igrejas. No entanto, a extração da cera bruta de cana-de-açúcar foi encerrada devido a desvalorização da moeda grega e, conseqüente, pelo desaparecimento do único mercado para a cera.

No final da década de 40, Cuba destacou-se no cenário mundial com a produção de cera bruta de cana-de-açúcar em escala comercial (MANOHAR RAO, 1997). Em 1958, três unidades de produção de cera de cana estavam em operação: duas em Cuba e uma na Austrália. A Austrália encerrou as atividades em 1960 devido aos altos custos de produção (PATURAU, 1969). Vários centros de pesquisas existentes em Cuba trabalharam para desenvolver métodos de refino que permitissem processar as ceras brutas obtidas nas plantas de extração. No entanto, em 1964, a extração da cera bruta de cana-de-açúcar foi encerrada por falta de mercado (GARCÍA *et al.*, 1988).

2.2.1.3. Extração de cera de cana-de-açúcar

Para a extração da cera bruta, necessita-se escolher ou desenvolver um processo, considerando-se, principalmente, o rendimento em cera e o custo operacional (FRUTUOSO, 1989). A quantidade de cera presente nas tortas de filtro é extremamente variável em função de diversos fatores, como a idade cronológica e fisiológica da cultura de cana, variedade, estágio de corte, hábito de queimar os canaviais, condições climáticas durante o desenvolvimento e maturação da cana, adubação, fertilização e tipo de solo (ADAMENAS, 1982).

A cera contida na torta de filtro de cana-de-açúcar pode ser recuperada juntamente com os lipídios totais através da extração com solvente. O rendimento da extração depende dos procedimentos utilizados (tipo de solvente, temperatura e tempo de extração, relação entre solvente e soluto) (VILLAR *et al.*, 2005) e das características da matriz que está sendo extraída (tamanho de partícula e umidade). A composição dos lipídios extraídos varia, também, com a duração do período de extração (KARNOFISKY, 1949; BERNARDINI, 1976). Segundo Adamenas (1982), os melhores resultados de rendimento do processo de extração são obtidos com tortas de filtro com umidade residual de aproximadamente 2%, quando o solvente circula de forma melhor, agindo com maior rapidez e eficiência.

De acordo com García *et al.* (1988), a extração de cera bruta de cana-de-açúcar pode ser realizada por dois processos: sólido-líquido e líquido-líquido. O processo mais comumente empregado é a extração sólido-líquido, similar à extração de óleo de sementes e resíduos vegetais. Neste processo é utilizada torta de filtro com umidade residual de 12-15% e um solvente apropriado (hexano, heptano). Na extração líquido-líquido, a torta de filtro, com aproximadamente 85% de umidade, entra em contato em um processo contínuo, com o solvente em contracorrente. A solução de cera bruta é concentrada e a torta é tratada com vapor para recuperação do solvente.

Azzam (1984) utilizou tolueno, naftaleno, gasolina e álcool refinado para a extração da cera bruta de tortas de filtro coletadas em usinas egípcias. Empregou tempos de extração de 20 a 30 min com naftaleno ou tolueno, de 40 min para a gasolina e de, aproximadamente, 1 hora para a completa extração com álcool refinado. Utilizou amostras de 200 g de torta seca e relação torta:solvente entre 1:6 e 1:8, obtendo rendimentos em cera bruta de 10,50% a 14,55%. As ceras extraídas com os solventes tolueno e naftaleno apresentaram coloração marrom. Já a cera extraída com álcool apresentou coloração verde escura, devido à presença de clorofila. Não foi relatada a coloração da cera bruta obtida com a gasolina.

Buttar *et al.* (1999) empregaram hexano, tolueno, clorofórmio, acetato de etila, acetona e metanol para a extração de cera de torta de filtro de cana em extrator tipo Soxhlet. Utilizaram tortas com 5% de umidade, obtendo rendimentos em cera bruta de 8,3% (utilizando hexano) a 20,1% (utilizando metanol).

Nuissier *et al.* (2002) utilizaram ciclohexano para a extração de cera de resíduos de fermentação e destilação de cana-de-açúcar de fábricas produtoras de rum em um equipamento tipo Soxhlet, durante um período de 20 horas. Realizaram os ensaios de extração, à temperatura ambiente, com amostras de 1,5

kg de torta seca e triturada. Obtiveram-se rendimento de 7% em cera bruta, com índice de acidez de 13 mg KOH.g⁻¹ e índice de saponificação de 91 mg KOH.g⁻¹.

García *et al.* (2003) utilizaram o subproduto cuticular, obtido do descascamento mecânico da cana, para a extração da cera com diferentes solventes: éter de petróleo, tolueno e tricloroetileno. Utilizaram amostras com 12% de umidade, obtendo rendimentos de 4,71% (tricloroetileno), 4,18% (tolueno) e 3,73% (éter de petróleo) em cera bruta. As amostras foram extraídas em equipamentos tipo Soxhlet, durante o período de 4 horas.

Vieira (2003) avaliou a eficiência na extração de cera de tortas de filtro de cana orgânica e queimada, com solventes n-hexano, ciclo hexano, isopropanol e etanol. Verificou que o rendimento em cera obtido com a utilização do n-hexano ou do ciclohexano na extração foi superior aos rendimentos obtidos a partir da extração com isopropanol ou etanol. O n-hexano foi selecionado como solvente de extração, por apresentar o mesmo rendimento de extração que o ciclohexano, sem o inconveniente da forte coloração verde da cera obtida. Após selecionar o solvente de extração, o autor utilizou amostras de 500 g de tortas de filtro secas de cana-de-açúcar orgânica e queimada para a extração da cera com n-hexano em extrator tipo Soxhlet piloto. Utilizou torta de cana orgânica com 8,6% de umidade e torta de cana queimada com 4,03% de umidade, obtendo rendimentos de 7,11% e 4,32% em cera bruta, respectivamente. O extrato de torta de filtro de cana queimada obtido com n-hexano apresentou coloração marrom clara, sendo o extrato obtido a partir de torta de cana orgânica de coloração verde.

Villar *et al.* (2005) utilizaram amostras de tortas de filtro coletadas em usinas de Cuba para a extração da cera de cana com n-heptano, em tanque agitado, empregando-se um sistema de duplo estágio em contracorrente. Os ensaios de extração contínua foram realizados com amostras de 400 g de torta de filtro, com 75% de umidade e com teor de cera de 8,9%. O rendimento em cera bruta variou de 4,03 a 7,28%, dependendo da condição operacional aplicada.

2.2.1.4. Purificação de cera de cana-de-açúcar

As ceras brutas, extraídas das tortas de filtro de cana utilizando-se solventes orgânicos, contêm grande quantidade de materiais graxos. São estes compostos lipídicos que conferem propriedades indesejáveis à cera bruta, tais como, caráter viscoso, consistência pegajosa e baixo ponto de fusão. Esta cera apresenta cor escura e geralmente um odor desagradável (BALCH, 1945; PATURAU, 1969; FRUTUOSO, 1989; GARCÍA *et al.*, 1999). Devido à presença de grandes quantidades de matérias graxas, resinas e algumas impurezas, a cera bruta deve passar por um processo de refino para se obter um produto que possa ter aplicações industriais (MANOHAR RAO, 1997; PHUKAN E BORUAH, 1999).

Segundo García *et al.* (2003), de 1 tonelada de cana-de-açúcar processada, pode-se obter 180 g (0,018%) de cera refinada. Azzam (1986) promoveu a destilação sob alto vácuo de ceras tratadas com ácido clorídrico e purificadas com etanol a frio. Ácido crômico, ácido nítrico, cloreto de sódio e clorato de potássio foram utilizados na clarificação da cera, após a separação dos componentes de menor peso molecular. A cera de cana-de-açúcar obtida por destilação a vácuo e branqueamento com ácido crômico apresentou características físicas comparáveis às das ceras obtidas por outros processos de refinamentos, apresentando, entretanto, coloração bem mais clara. O uso de ácidos fortes está relacionado a problemas ambientais e, por isso, é cada vez mais evitado pelas indústrias (VIEIRA, 2003).

Os processos geralmente empregados para refinar a cera bruta consistem em dissolvê-la em um solvente orgânico no qual a fração óleo é solúvel, enquanto que a cera e matéria resinosa são precipitadas. A suspensão formada é filtrada e a parte sólida é misturada com mais solvente e aquecida. A resina é separada da cera em solução e é eliminada pelo processo de decantação (FRUTUOSO, 1989).

Phukan e Boruah (1999) apresentaram um processo conduzido em escala laboratorial utilizando carvão ativo como agente clarificante. A cera bruta,

previamente extraída com tetracloreto de carbono, foi dissolvida em isopropanol e filtrada para eliminação da porção de resina. A cera resultante foi tratada com uma solução de carvão ativo 10-15 gL⁻¹, durante 2 horas, em um sistema sob refluxo. O carvão foi removido por filtração e, a solução resultante, resfriada para a precipitação da fração de cera dura, que foi separada por filtração e lavada com isopropanol (3 a 5 vezes). Os autores obtiveram rendimentos de 3,5 a 4,8% em cera de coloração amarelo-clara.

Vários pesquisadores, como Warth (1947), Paturau (1969), García *et al.* (1988) e Frutuoso (1989), vêm estudando e propondo diferentes solventes para a purificação da cera bruta, tais como, metil-etil-cetona, álcool etílico, metanol e benzeno. O uso de solventes de baixo ponto de ebulição, como metanol e acetona, requer aquecimento da mistura de cera e solvente, sob pressão, para manter a cera em fase líquida na etapa de separação de resina. Outros solventes, como acetato de etila, butanol e furfural, têm sido avaliados. Na Austrália, estudou-se um processo de refino no qual foi empregada uma mistura de 80% de álcool etílico absoluto e 20% de heptano (relação cera:solvente de 1:10, p/v) e separação da fração precipitada a 18-25°C. O sedimento era constituído por ceras e resinas, havendo então a necessidade de uma etapa de extração para a separação das resinas. A separação de resina foi realizada à pressão atmosférica. Outros processos de refino empregam a destilação a vácuo para eliminar os lipídios de menor massa molecular (PATURAU, 1969; FRUTUOSO, 1989)

Segundo García *et al.* (1999), a cera de cana pode ser extraída da torta de filtro com heptano ou naftaleno. Após a evaporação do solvente, a cera bruta é triturada e dissolvida em etanol frio, em um tanque munido de agitador com hélice. O óleo é solúvel em etanol frio, enquanto que a cera e a resina precipitam. A mistura é separada em uma centrífuga-decantadora e a solução de óleo bruto sai por vazamento e é concentrada em evaporador rotativo. A cera e a resina, com um conteúdo de solvente, passam, de forma contínua, da centrífuga-decantadora à coluna de extração contínua de pratos vibratórios. A cera, obtida como extrato,

separa-se da resina por vazamento e se concentra em um evaporador rotativo. Pela parte inferior da coluna, retira-se a resina. Após a evaporação do solvente, a cera purificada é clarificada. De acordo com as qualidades requeridas, a cera pode ser modificada quimicamente ou fracionada por destilação molecular.

Frutuoso (1989) adicionou 40 partes de benzeno, à temperatura próxima a temperatura de ebulição, em 60 partes de cera bruta, em volume. A cera bruta absorveu o benzeno, amolecendo-se. Esta cera com benzeno foi colocada em estufa a 50°C e, em seguida, desligou-se a mesma para o resfriamento gradual da miscela. Após a lavagem das frações com acetona, o autor obteve amostras com índice de acidez de 15-24 mg KOH.g⁻¹, índice de saponificação de 50-59 mg KOH.g⁻¹ e ponto de fusão de 72,52 a 76,72°C.

De acordo com Vieira e Barrera-Arellano (2002), a purificação da cera pode ser realizada através do resfriamento controlado da temperatura, de 50°C a 0°C, de uma mistura de cera bruta com solvente orgânico, em conjunto com a separação da fração precipitada de cera por centrifugação ou filtração. A purificação ainda pode ser feita diretamente sobre a micela resultante da extração, de forma que diferentes frações de cera precipitada podem ser obtidas através do controle da temperatura durante o resfriamento, e em seguida, a cera precipitada é lavada com solventes e separada por filtração e/ou centrifugação, obtendo-se a cera purificada.

Vieira (2003) apresentou um processo de purificação conduzido em escala laboratorial, utilizando cristalização fracionada com n-hexano. A cera bruta foi homogeneizada com n-hexano (20:1 v/p) a quente. A solução obtida foi resfriada à temperatura ambiente e posteriormente a 10°C, sendo mantida a esta temperatura durante 1 hora e centrifugada. O precipitado foi lavado com acetona (2:1, v/p), a 10°C, e a fração de cera precipitada foi separada por filtração sob vácuo. A cera purificada de cana queimada apresentou coloração esbranquiçada e aspecto

quebradiço e a cera purificada de cana orgânica apresentou uma coloração ligeiramente esverdeada.

2.2.1.5. Composição e propriedades da cera bruta e de suas frações

A cera bruta de cana de açúcar é uma mistura de composição química complexa devido à presença de uma imensa variedade de compostos distribuídos entre diversas funções orgânicas, tais como, ésteres de cera, esteróis e ésteres de esteróis, álcoois e ácidos graxos livres, cetonas, aldeídos, triglicerídios e componentes resinosos (VILLAR *et al.*, 2005). A presença destes componentes varia quantitativamente e qualitativamente dependendo de um número muito grande de fatores, como variedade de cana, solo, processo de extração, purificação e operação de tratamento final para aplicação industrial (LAGUNA *et al.*, 1996).

A cera refinada, o óleo e a resina compõem as três frações da cera bruta extraída da torta (VILLAR *et al.*, 2005). A cera de cana, por sua excelente qualidade, é equivalente à de carnaúba e possui ampla aplicação, como matéria-prima, no processo industrial (AZZAM, 1984). Sua dureza, coesão e alto ponto de fusão, fazem dela um material interessante quando se requer uma cera de precisão para modelagem, endurecimento de outros tipos de ceras vegetais e outras aplicações como: cosméticos; polimentos para piso; emulsões para preservação de frutas, vegetais e queijo; lubrificantes; na fabricação de tintas e vernizes; na indústria têxtil e de couro; como substituto de outras ceras vegetais, animais ou sintéticas (FRUTUOSO, 1989; PHUKAN & BORUAH, 1999). O óleo recuperado a partir do processo de purificação é utilizado como componente de rações avícolas, lubrificante para metais e como fonte de fitosteróis e outros compostos químicos. Os esteróis constituem uma matéria-prima de grande aplicação nas indústrias alimentícia (como ingrediente funcional) e farmacêutica. O uso da resina é mais restrito; é empregada como aditivo e plastificante em

pneumáticos e em misturas com cera para a fabricação de tintas para papel carbono e fitas de máquina (GARCÍA *et al.*, 1999).

Além de possuir propriedades importantes para a aplicação em diversos setores da indústria, a cera de cana-de-açúcar constitui uma importante fonte de álcoois graxos de cadeia longa (24 a 34 carbonos) e ácidos graxos de cadeia longa. A mistura desses álcoois graxos de cadeia longa é chamada policosanol (IRMAK *et al.*, 2006), e sua administração oral tem apresentado efeito hipocolesterolêmico em vários estudos (PEPPING, 2003). Além do efeito hipocolesterolêmico, o policosanol inibe a agregação das plaquetas, evitando assim trombozes e isquemias cerebrais (TAYLOR *et al.*, 2003). Já, a mistura de ácidos graxos saturados de cadeia longa, isolados e purificados da cera de cana-de-açúcar é definida como fração D-003, apresentando como principal componente o ácido octacosanóico (C28:0), seguido dos ácidos triacontanóico (C30:0), dotriacontanóico (C32:0) e tetratriacontanóico (C34:0). Estudos desenvolvidos por Arruzazabala *et al.* (2004) demonstraram a eficácia da fração D003 sob diversos aspectos relacionados à saúde, como: diminuição do colesterol; proteção à oxidação das lipoproteínas do plasma e efeitos anti-trombóticos.

PATURAU (1969) estudou a composição e as características físico-químicas da cera purificada. O autor concluiu que a cera refinada de cana-de-açúcar consiste de uma mistura de aproximadamente 60% de ésteres, 27% de ácidos graxos livres, 5% de álcoois graxos livres e 2% de triglicérides. O principal álcool graxo é o octacosanol, representando mais de 60% dos álcoois graxos totais. As ceras refinadas apresentaram ponto de fusão de 79°C, índice de saponificação entre 65-77mg KOH/g, índice de acidez entre 23-28 mg KOH/g e índice de iodo de 13-29 mg I.100/g. A fração óleo, obtida pelo fracionamento da cera bruta com acetona, também teve a sua composição analisada e as suas características determinadas. Esta fração pode ser definida como uma mistura complexa de glicéridos, esteróis e outros ésteres, álcoois e ácidos graxos livres,

triglicerídios e compostos nitrogenados. O principal esteroide é o β -sitosterol, representando cerca de 80% dos esteróides presentes nesta fração. Apresenta índice de saponificação entre 144-156 mg KOH/g e índice de acidez entre 24-46 mg KOH/g. Não foram encontrados dados na literatura referentes à composição química da resina.

A cera bruta extraída da torta de filtro é composta de 50-55% de cera refinada, 30-35% de óleo e 15-20% de resina (MANOHAR RAO, 1997). De acordo com García *et al.* (1999), o óleo constitui a fração solúvel em acetona a 25°C. É um líquido de cor verde escura e de composição similar à de outros óleos vegetais. A cera purificada é a fração solúvel em acetona a 100°C e em isopropanol a 80°C. A resina é um sólido frágil de cor negra brilhante, e insolúvel em acetona e isopropanol, a temperaturas de 70 a 100°C. As características físico-químicas dos produtos descritos pelos autores estão apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3: Características físico-químicas de frações de cera de cana (cera refinada, resina e óleo).

Cera Refinada

Cor	Marrom
Ponto de fusão (°C)	77-78
Índice de acidez (mg KOH/g)	25-40
Índice de saponificação (mg KOH/g)	90-100
Índice de iodo (mg I.100 mg ⁻¹)	20-30
Penetração da agulha ASTM (D5-65)	2-4

Óleo

Cor	Verde escura
Total em ácidos graxos (%)	80
Fitosteróis (%)	6-8
Outros (glicerina, água, terpenos)	12-14
Índice de acidez (mg KOH/g)	27
Índice de saponificação (mg KOH/g)	150

Resina

Cor	Negra brilhante
Ponto de fusão (°C)	min. 80
Índice de acidez (mg KOH/g)	máx.15
Índice de saponificação (mg KOH/g)	50-90
Penetração da agulha ASTM (D5-65)	2

Segundo Frutuoso (1989), a cera bruta de cana, tal como é extraída a partir da torta de filtro, é um sólido ceroso mole de cor escura e com um odor característico, contendo cerca de 45% de cera, 35% de ácidos graxos ou óleos e

20% de resina. A cera refinada é o componente mais valioso e contém aproximadamente, 55% de ésteres, 8% de ácidos livres, 10% de álcoois livres, 25% de aldeídos e cetonas e 2% de hidrocarbonetos.

Phukan & Boruah (1999) utilizaram carvão ativo no refino de cera de cana. Após a lavagem das frações com isopropanol e clarificação com carvão ativo, os autores obtiveram amostras com 0,10-0,25% de matéria mineral, 1,0-1,5% de ésteres de esterol, 1,0-1,5% de álcoois, 1,0-1,5% de hidrocarbonetos, 3,0-6,0% de ácidos graxos e 80-85% de ésteres de cera. As ceras apresentaram também as seguintes propriedades físico-químicas: índice de acidez de 6,64 mg KOH.g⁻¹, índice de saponificação de 6,89 mg KOH.g⁻¹, ponto de fusão de 72 a 75°C e coloração amarela clara.

Vieira (2003) analisou a composição da cera bruta de cana-de-açúcar após extração com solvente n-hexano. Os resultados das análises mostraram que as ceras brutas de cana orgânica e mista apresentaram, respectivamente, 118,57 mg.g⁻¹ e 128,50 mg.g⁻¹ de octacosanol (C28:0). Após realizar ensaios de purificação, determinou a composição da cera, obtendo 190,82 mg.g⁻¹ de octacosanol para a cera purificada de cana orgânica e 224,89 mg.g⁻¹ de octacosanol para a cera purificada de cana queimada. Os ácidos graxos das amostras de cera de cana-de-açúcar foram principalmente os saturados de cadeia normal e longa, de 16 a 34 carbonos, com uma predominância do ácido palmítico (C16:0) e octacosanóico (C28:0).

Valix (2004) estudou a composição da cera bruta de cana-de-açúcar após extração com solvente naftaleno. Os resultados das análises mostraram que a cera bruta é composta por 5,9-8,5% de ésteres de cera, 1,6-3,2% de aldeídos e cetonas, 0-1,6% de triglicérides, 7,9-8,3% de álcoois, 5,9-7,8% de ácidos graxos livres e esteróis, 73,2-76,1% de lipídios polares. Após realizar ensaios de purificação com etanol, determinou a composição da cera refinada, obtendo

valores de 6,2-11% de ésteres de cera, 8,1-9,5% de aldeídos, 0,5-3% de triglicerídeos, 11,5-44,5% de álcoois, 36,8-70% de ácidos graxos livres.

3. Material e Métodos

3.1. Material

3.1.1. Matéria-prima

Foram utilizadas tortas de filtro, obtidas no processo de filtração do caldo de cana-de-açúcar em filtros rotativos, fornecidas pela Usina São Francisco, Sertãozinho – SP. Utilizaram-se dois tipos de tortas de filtro:

- Proveniente de cana produzida em sistema orgânico e, portanto não queimada antes do corte. Denominada “cana orgânica”.
- Proveniente de uma mistura de cana queimada e de cana não queimada (aproximadamente 30% de cana queimada e 70% de cana não queimada). Denominada “cana mista”.

As tortas de filtro foram processadas na safra do ano de 2004. Amostras comerciais de ceras de abelha e de carnaúba T3 foram cedidas gentilmente pela Megh - Ceras & Emulsões, São Paulo - SP.

3.1.2. Vidraria, reagentes e solventes

Foi utilizada vidraria de uso rotineiro em laboratórios de pesquisa. Todos os reagentes utilizados nas análises químicas apresentaram especificações de qualidade e pureza requeridas na metodologia empregada. Os solventes utilizados na extração e purificação das ceras foram hexano PA (Alkimia) e etanol anidro (Usina São Francisco, Sertãozinho – SP), respectivamente.

3.1.3. Equipamentos

Além dos aparelhos comuns de laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos e afins:

- Agitador de tubos Phoenix, modelo AT-56;
- Agitador mecânico IKA Werke;
- Aparelho de ponto de fusão marca Microquímica, modelo MQAPF-301;
- Balança analítica marca Ohaus, modelo AS200;
- Balança analítica marca Ohaus, modelo Adventury;
- Balança semi-analítica marca Marte, modelo AS5500C;
- Balança plataforma marca Marte, modelo AC4/40K;
- Banho ultratermostatizado Digital Marconi, modelo MA 184/6/BB;
- Banho termostático Lauda, modelo RC 20;
- Calorímetro Diferencial de Varredura Netzsch, modelo DSC 200 PC Phox;
- Centrífuga MTD III PLUS, modelo 3PL;
- Cromatógrafo a gás CGC Agilent 6850 Series GC – System;
- Espectrofotômetro Infravermelho Bruker, modelo Vector 22;
- Estufa com circulação de ar Memmert, modelo UL 40;
- Evaporador rotativo Fisatom, modelo 802A;
- Extrator tipo Butt Tecnal, modelo Sebelim TE-188;
- Extrator tipo Soxhlet Piloto marca NGW-Multi-Purpose;
- Freezer marca Consul, modelo 320;
- Moedor elétrico Janke & Kunkel – IKA Werk;
- Penetrômetro marca Petrodidática, modelo Universal;

- Placa de aquecimento/ agitador magnético IKA Werke RCT;
- Placa de aquecimento/ agitador magnético Fisatom, modelo 752A;
- Viscosímetro Brookfield, modelo LVF Digital.

3.2. Métodos

3.2.1. Umidade

A umidade foi determinada de acordo com o método AOCS Ac 2-41 (1997).

3.2.2. Teor de lipídios

O teor total de lipídios foi determinado de acordo com o método AOCS Ac 3-44 (1997).

3.2.3. Índice de acidez

Método AOCS Cd 3d-63, 1999 (adaptado segundo LI & PARISH, 1998). Aproximadamente 1,0 g de amostra e 10 mL de toluol foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi aquecida até completa dissolução da amostra e, em seguida, foram adicionados 100 mL de álcool etílico previamente neutralizado. A mistura foi novamente aquecida e titulada com solução padronizada de NaOH 0,05 N, utilizando fenolftaleína 1% (em álcool) como indicador. O índice de acidez, expresso em mg de KOH necessários para neutralizar 1 g de amostra, foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$IA \text{ (mg KOH.g}^{-1}\text{)} = V \times N \times 56,1 / m$$

sendo: V = volume gasto com a titulação da amostra (mL)

N = normalidade da solução

m = massa da amostra (g)

Observação: Como as misturas contendo amostras de ceras duras apresentaram-se turvas após fusão, houve necessidade de filtrá-las antes de iniciar o processo de titulação (ESTEVES *et al.*, 1995). O material retido no papel de filtro foi coletado em erlenmeyer de 250 mL e ressuspendido em 10 mL de toluol e 100 mL de álcool etílico. A mistura foi aquecida e novamente titulada com solução padronizada de NaOH 0,05 N, utilizando fenolftaleína 1% (em álcool) como indicador. Para o cálculo do índice de acidez, somaram-se os volumes da primeira e da segunda titulação.

3.2.4. Índice de saponificação

Método AOCS Cd 3-25, 2002 (adaptado segundo LI & PARISH, 1998). Pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra em balão de 250 mL e adicionaram-se 25 mL de toluol. A mistura foi aquecida até dissolução total da amostra e, em seguida, foram adicionados 50 mL de solução de KOH etanólica 0,7 N. A solução foi mantida sob refluxo por 8 horas e, após resfriamento, titulada com solução padronizada de HCl 0,5 N, utilizando fenolftaleína 1% (em álcool) como indicador. Preparou-se um branco sob as mesmas condições, sem a amostra de análise. O índice de saponificação em mg KOH /g foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$IS \text{ (mg KOH.g}^{-1}\text{)} = [(B-V) \times N \times 56,106] / m$$

sendo: B = volume gasto na titulação do branco (mL)

V = volume gasto na titulação da amostra (mL)

N = normalidade da solução

m = massa da amostra (g)

Observação: As amostras de óleos foram mantidas sob refluxo durante quatro horas.

3.2.5. Índice de iodo segundo Wijs

Método AOCS Cd 1d-92, 1997 (adaptado segundo VIEIRA, 2003). Amostras de aproximadamente 0,5 g foram dissolvidas a quente em 7,5 mL de ciclohexano. Após resfriamento, adicionaram-se 7,5 mL de ácido acético e 25 mL de solução de cloro-iodo segundo Wijs. O frasco foi tampado e mantido no escuro por 1 hora. Foram adicionados 20 mL de solução de KI 10% e 150 mL de água destilada. A amostra foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 N, utilizando solução de amido 1% como indicador. Preparou-se um branco sob condições idênticas, sem a amostra de análise. O índice de iodo, expresso em mg de iodo absorvido por 100 mg de amostra, foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$II \text{ (mg I.100 mg}^{-1}\text{)} = [(B - V) \times N \times 12,69] / m$$

sendo: B = volume gasto na titulação do branco (mL)

V = volume gasto na titulação da amostra (mL)

N = normalidade da solução

m = massa da amostra (g)

3.2.6. Ponto de fusão

Os pontos de fusão das amostras foram determinados em equipamento da Microquímica, modelo MQAPF-301. As medidas foram realizadas utilizando razão de aquecimento de 1 °C min^{-1} .

3.2.7. Ponto de amolecimento (“Softening Point”)

O ponto de amolecimento foi determinado de acordo com o método padrão ASTM E 28 (1999).

3.2.8. Ponto de gota (“Drop Melting Point”)

O ponto de gota foi determinado de acordo com o método padrão ASTM D 127 (1999).

3.2.9. Viscosidade

A viscosidade foi determinada segundo a técnica ASTM D 1986 (2002), utilizando Sistema Thermosel Brookfield e viscosímetro BROOKFIELD, modelo LVF Digital, dotado de adaptador para pequenas amostras. O programa desenvolvido para medir a viscosidade das amostras encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4. Programa desenvolvido para determinação da viscosidade em frações de cera de cana de açúcar.

Amostra	Temperatura (°C)	<i>Splinde</i>	Velocidade (rpm)
Cera bruta e frações de cera purificada e mole	90	18	60
Fração cera dura	115	31	60
Fração óleo	25	62	60

3.2.10. Penetração (Consistência)

A consistência foi determinada pelo teste de penetração da agulha, de acordo com o método padrão ASTM D 1321 (2002). Utilizou-se Penetrômetro Modelo Universal, da Petrodidática, com as amostras termostalizadas a 25°C.

3.2.11. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de transmitância das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker, Modelo Vector 22, utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR). Para realizar as determinações espectroscópicas, uma pequena quantidade de amostra foi transferida e espalhada por toda a superfície do cristal de ATR e, em seguida, coberta e pressionada para garantir um melhor empacotamento e maior reprodutibilidade. Os espectros foram registrados na faixa espectral de 650 a 4000

cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans de varredura. As análises foram conduzidas em duplicata.

3.2.12. Composição em ácidos graxos

A determinação da composição em ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Foi adotado o método oficial Ce 1-62 (composição de ácidos por cromatografia gasosa) da AOCS (1997). As amostras foram preparadas na forma de metil ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia proposta por HARTMANN E LAGO (1973), modificando-se o tempo de saponificação para 20 minutos.

Para a composição em ácidos graxos, utilizou-se um cromatógrafo gasoso (CGC Agilent 6850 Series - GC System), equipado com detector de ionização de chama (FID) e injetor com “split”. Os componentes foram separados em coluna capilar de sílica fundida LM-5 (L & M, polidifenildimetilsiloxano: comprimento, 30 m; diâmetro interno, 0,25 mm; espessura de filme, 0,30 μm). Amostras de 1,0 μL foram injetadas (taxa de “split” 1:50). As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas constantes a 320°C . Hélio foi utilizado como gás de arraste, com uma vazão de $1,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A programação de temperatura na coluna foi de 180°C por 5 minutos, 180 a 300°C ($4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e 300°C por 35 minutos, totalizando 70 minutos de corrida. A identificação dos picos foi realizada com base nos valores de tempo de retenção obtidos a partir de amostra de composição conhecida (óleo de mostarda), injetada nas mesmas condições. Os valores de tempo de retenção foram utilizados para a construção de curvas de número de carbono equivalente, que auxiliaram na identificação dos componentes das amostras. A integração por normalização de áreas foi realizada pelo software Agilent GC Chemstation Plus. As determinações cromatográficas foram realizadas em duplicata.

3.2.13. Composição em álcoois graxos

Metodologia proposta por PINA et al. (1987), adaptada por Vieira (2003)

Utilizou-se a metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por Vieira (2003), para promover a hidrólise total dos ésteres de cera e proporcionar maior facilidade operacional. As amostras foram derivatizadas na presença do reagente de Grignard, que reage com os grupamentos éster da cera, convertendo os ácidos graxos em álcoois terciários, enquanto que os álcoois graxos permanecem como álcoois primários. A reação foi realizada sob condições anidras. Os produtos resultantes foram submetidos à análise por cromatografia em camada delgada (CCD) analítica para atestar a eficiência da reação. Os álcoois primários foram separados por CCD preparativa e analisados por cromatografia gasosa.

✓ *Derivatização com reagente de Grignard*

A reação foi conduzida à temperatura ambiente, em tubo de ensaio com tampa rosqueável, perfeitamente limpo e seco (10 mL de capacidade). Amostras de 20 mg foram dissolvidas a quente em 2 mL de hexano anidro (saturado com sulfato de sódio). Adicionou-se 1 mL de reagente de Grignard (solução 3,0 M de brometo de etila e magnésio em éter etílico) e, em seguida, agitou-se a mistura em vortex. A reação foi monitorada pela cromatografia em camada delgada (CCD), que indicou 80 minutos como tempo suficiente para conversão de todos os ésteres presentes nas amostras analisadas. Após 80 min, com agitação ocasional, interrompeu-se a reação com o resfriamento do tubo em banho de gelo (0°C) e simultânea adição de 300 µL de ácido acético. Adicionaram-se 2 mL de solução

aquosa 0,4 M de ácido bórico e, em seguida, a solução foi agitada em vortex e centrifugada para uma eficiente separação das fases. A fase superior, contendo os álcoois primários, foi recolhida em um segundo tubo e lavada com 2 mL de solução de bicarbonato de sódio 2%:ácido bórico 0,4 M (1:1), tendo-se o devido cuidado para não formar emulsão durante agitação em vortex. Para melhor separação das fases, centrifugou-se a mistura e, a seguir, recolheu-se a fase superior em um terceiro tubo. A Figura 1 ilustra o esquema da derivatização.

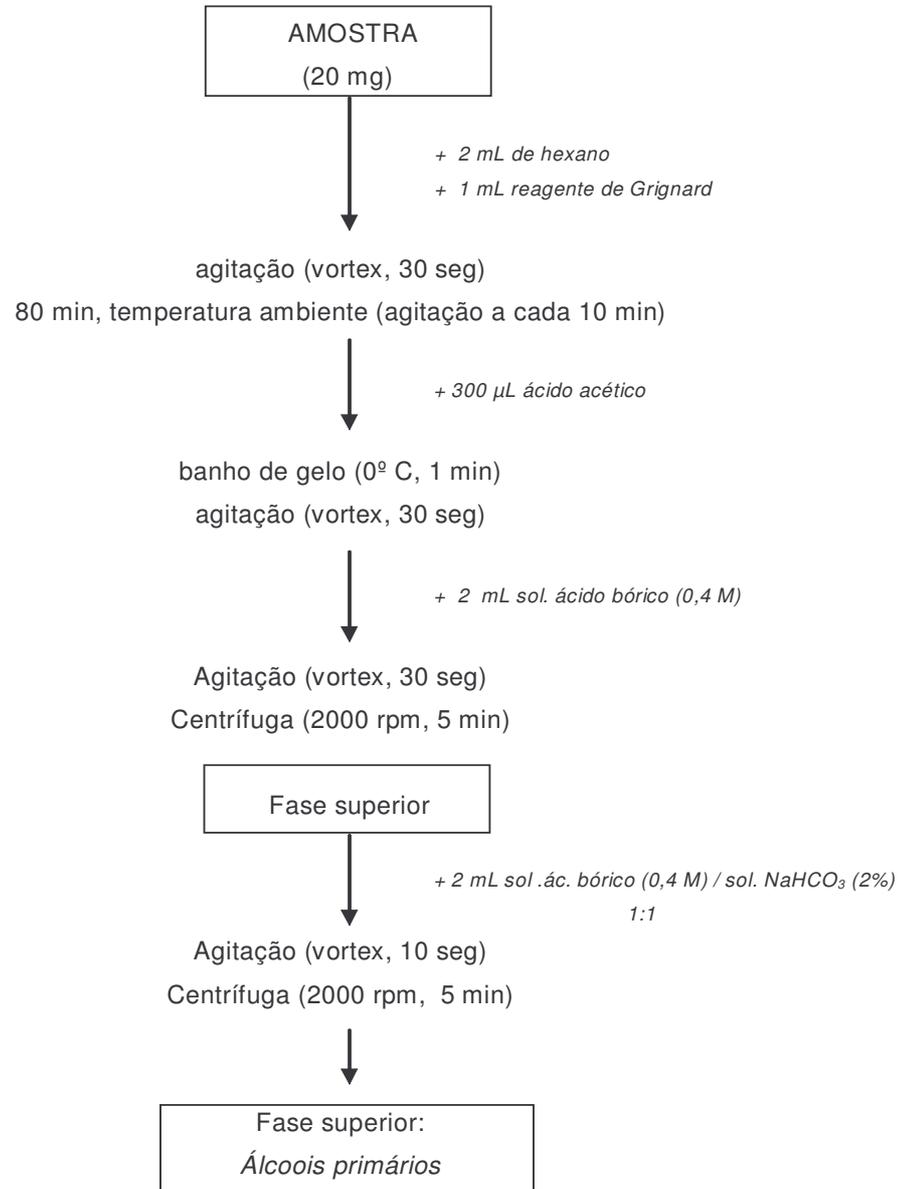


Figura 1: Esquema de derivatização dos produtos com reagente de Grignard (VIEIRA, 2003).

✓ *Cromatografia em camada delgada (CCD)*

As análises de CCD analítica foram desenvolvidas em placas de vidro (20 x 20 cm) impregnadas com sílica gel 60 F₂₅₄ (Merck), utilizando-se a mistura de solventes hexano:éter etílico (94:6 - v/v) como sistema de desenvolvimento. Com auxílio de um capilar aplicaram-se as amostras derivatizadas em cromatoplasmas previamente ativadas. As placas foram reveladas com pulverização de solução saturada de sulfato de cobre: ácido fosfórico (1:1), seguida de aquecimento em estufa a 200°C por 10 minutos. O resultado foi comparado com padrões (estearil palmitato, triestearina, esqualeno - Sigma) eluídos nas mesmas condições.

As análises de CCD preparativa foram realizadas em placas de vidro (20 x 20 cm), com espessura de 0,5 mm de sílica gel 60 F₂₅₄ (Merck). O eluente empregado para o desenvolvimento das placas foi hexano:éter etílico:ácido acético glacial, na proporção de 60:40:0,5 (v/v/v). Com auxílio de um capilar, aplicou-se toda a amostra derivatizada na placa cromatográfica ativada. Solução padrão de álcool graxo (eicosanol a 5% em éter etílico) foi também aplicada nas laterais da placa. Em uma cabine com lâmpada ultravioleta ("Original Hanau" 220 V, 50 Hz 85W), observou-se e delimitou-se a banda dos álcoois graxos, utilizando-se como referência a posição do padrão de álcool graxo aplicado nas laterais da placa. A banda dos álcoois graxos foi raspada e recolhida em tubo de ensaio com tampa (5 mL de capacidade). Os componentes foram extraídos 3 vezes com clorofórmio a quente (80°C). Após extração, a solução com os componentes recuperados foi filtrada em papel de filtro e recolhida em balão tipo pêra. O solvente coletado foi evaporado em rotoevaporador e substituído por 1 mL de éter etílico.

✓ *Cromatografia gasosa*

O extrato etílico contendo os álcoois primários foi analisado por cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo a gás, marca CGC AGILENT 6850 SERIES GC - SYSTEM, equipado com detector de ionização de chama (FID) e com software Agilent GC Chemstation Plus, versão A.09.01, para integração dos picos e registro do cromatograma. A separação dos componentes foi realizada em coluna capilar de sílica fundida LM-5 (L & M, polidifenildimetilsiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,30 µm de espessura de filme. As condições foram: volume injetado de 1,0 µL e “split”, na razão de 1:50; temperatura na coluna: 270°C por 1 minuto, 270 a 320°C (4°C.min⁻¹) e 320°C por 20 minutos; gás de arraste: hélio, com uma vazão de 1,1 mL.min⁻¹; gás “make-up”: nitrogênio a 20 mL.min⁻¹; temperatura do injetor e do detector: 350°C. A identificação dos picos foi realizada por comparação com o tempo de retenção de uma mistura padrão de álcoois graxos de cadeia longa (*Lestanol^R* - Policosanol 99,5%), injetada nas mesmas condições. As determinações cromatográficas foram realizadas em duplicata.

✓ *Quantificação de octacosanol*

Para determinação do teor de álcoois graxos totais, em aproximadamente 20 mg de amostra foi adicionado 1 mL de padrão eicosanol a 3% em éter etílico (PI – padrão interno). A amostra foi derivatizada conforme o procedimento descrito para análise de álcoois graxos. Uma curva de padronização interna com cinco concentrações diferentes de octacosanol foi obtida por meio da análise de regressão linear. A concentração do analito na amostra foi calculada a partir da equação da curva de regressão, em função da relação de áreas obtidas no cromatograma. Os resultados apresentados são a média de duas determinações para cada amostra.

Metodologia proposta por HARTMANN & LAGO (1973)

Para a determinação da composição em álcoois graxos, as amostras foram preparadas na forma de metil ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia proposta por HARTMANN & LAGO (1973), modificando-se o tempo de saponificação para 20 minutos. Como as amostras de ceras possuem álcoois graxos de cadeia longa, estes ficaram retidos na fase etérea juntamente com os metil ésteres de ácidos graxos. Desta forma, foi possível determinar, por uma única injeção cromatográfica, a composição em ácidos e álcoois graxos de cada produto. As condições utilizadas nesta análise estão descritas no item 3.2.12.

A identificação dos picos foi realizada com base nos valores de tempo de retenção obtidos a partir de amostra de composição conhecida (*Lestano^R*), injetada nas mesmas condições. A integração por normalização de áreas foi realizada pelo software Agilent GC Chemstation Plus. As determinações cromatográficas foram realizadas em duplicata

3.2.14. Avaliação do comportamento térmico

Determinaram-se as curvas de fusão das amostras em um Calorímetro de Varredura Diferencial (Differential Scanning Calorimeter – DSC) NETZSCH modelo DSC 200 PC Phox, com *software* acoplado. Para realização das análises foi utilizada a metodologia proposta por RITTER *et al.* (2001), com pequenas modificações. Os experimentos foram conduzidos com aproximadamente 10 mg de amostra em cápsulas herméticas de alumínio, utilizando-se ar como referência. A faixa de temperatura analisada foi de -10° a 100°C, sob atmosfera de argônio, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Observação: Para a fração óleo, a faixa de temperatura analisada foi de -50°C a 70°C.

Os termogramas obtidos foram normalizados com base na massa das amostras. Através do *software* do equipamento, foram determinadas a temperatura de pico - *T_{pico}* (°C), a temperatura final de fusão - *T_{endset}* (°C) e a entalpia de transição de fases - ΔH (J.g⁻¹). A temperatura de início de fusão - *T_{onset}* (°C) foi determinada no ponto onde a curva começa a desviar da linha de base. Os resultados apresentados são a média de duas determinações para cada amostra.

3.3. Procedimento experimental

3.3.1. Tortas de filtro

As tortas de filtro foram caracterizadas quanto à umidade e teor total de lipídios. As determinações analíticas foram realizadas em triplicata.

3.3.2. Extração da cera bruta de cana-de-açúcar

A extração da cera bruta, procedente das torta de filtro de cana orgânica e de cana mista, foi realizada com o solvente hexano em extrator tipo Soxhlet Piloto, com capacidade para 5 L de solvente. Parcelas de 500 gramas de torta de filtro, previamente secas em estufa (40-45 °C, 4 horas), foram submetidas à extração por um período de 8 horas (8 ciclos de refluxo). Após extração, a miscela foi concentrada a vácuo em evaporador rotativo, sendo o solvente recuperado para utilização nas extrações subseqüentes. As amostras de cera bruta foram aquecidas em estufa com circulação de ar (55-60°C, 6 horas) para eliminação do solvente residual e armazenadas em freezer (-18°C) até a realização das análises de caracterização e dos ensaios de purificação.

3.3.3. Caracterização das ceras brutas

As ceras brutas de cana-de-açúcar extraídas em escala piloto foram caracterizadas tecnologicamente quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, ponto de fusão, ponto de amolecimento, ponto de gota, viscosidade e penetração. As determinações analíticas foram realizadas em triplicata. Também foram determinadas a composição em álcoois e ácidos graxos e obtidos os espectros infravermelhos. A avaliação do comportamento térmico das amostras foi realizada por DSC. Como as ceras de cana-de-açúcar possuem alto ponto de fusão, foram empregados métodos adaptados. Em geral, houve necessidade de alteração do solvente de dissolução da amostra e redução da massa de amostra utilizada, trabalhando-se com soluções menos concentradas.

3.3.4. Purificação da cera de cana-de-açúcar

Os ensaios de purificação foram conduzidos em escala laboratorial, com amostras de cera bruta proveniente de cana orgânica e de cana mista. O processo de purificação aplicado às ceras brutas de cana-de-açúcar extraídas em escala piloto foi realizado por dois métodos: Método de Álcool Frio (Figura 2) e Método de Álcool Quente (Figura 3).

3.3.4.1. Método de Álcool Frio

Amostras de 50 g de cera bruta de cana-de-açúcar foram trituradas em moinho para facilitar a sua dissolução em etanol anidro, obedecendo a relação cera bruta: solvente 1:4 (p/v).

Para a realização dos ensaios de purificação, utilizou-se um recipiente de vidro de 500 mL. A velocidade de agitação foi mantida constante, a 20 rpm, por

meio de agitador mecânico. A temperatura do sistema foi controlada por meio da imersão do recipiente em um banho termostaticado (Lauda, modelo RC 20).

O processo de purificação envolveu as etapas descritas a seguir. Etanol anidro foi adicionado ao recipiente de vidro e resfriado a 10°C. Após o resfriamento, acrescentou-se a cera bruta triturada em moinho elétrico Janke & Kunkel – IKA Werk. Após atingir a temperatura de cristalização desejada (10°C), o sistema foi mantido nesta temperatura durante 30 minutos para formação e crescimento dos cristais e melhor solubilização do óleo. A mistura obtida foi transferida a uma centrífuga para separação das frações de cera insolúveis (3500 rpm, 15 min). Repetiu-se o processo anterior com a fração de cera precipitada. Concluída esta etapa, em um erlenmeyer de 250 mL, acrescentou-se o material decantado e o etanol anidro na proporção massa de precipitado:volume etanol (1:4, p/v) e a mistura foi aquecida sob refluxo. Após atingir ebulição, o sistema foi mantido por 15 minutos sob agitação e refluxo. Decorrido o tempo, desligaram-se a agitação e o aquecimento para a cera dura decantar. A fase superior (solução = solvente + cera purificada) foi transferida para balão com capacidade de 250 mL. Repetiu-se o processo anterior (álcool quente) com a fração de cera dura precipitada. Nas frações de óleo e cera purificada foram evaporados os solventes usando evaporador rotativo. As amostras foram mantidas em estufa com circulação de ar (55-60°C, 6 horas) para eliminação do solvente residual e o rendimento de cada ensaio foi determinado gravimetricamente. As frações obtidas, denominadas “óleo”, “cera purificada” e “cera dura” de cana-de-açúcar, foram armazenadas em freezer (-18°C), até a realização das análises de caracterização. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

Nas literaturas pesquisadas, a fração mais dura da cera de cana-de-açúcar é denominada de “resina”, como relatado por BENNET (1956) e GARCÍA *et al.* (1999). Entretanto, observou-se que a fração denominada de “resina” apresentou propriedades físico-químicas, térmicas e composição comparáveis às

das ceras de cana e não similares à de materiais resinosos como breu. Devido a isto, foi denominada neste trabalho de “fração de cera dura de cana-de-açúcar”.

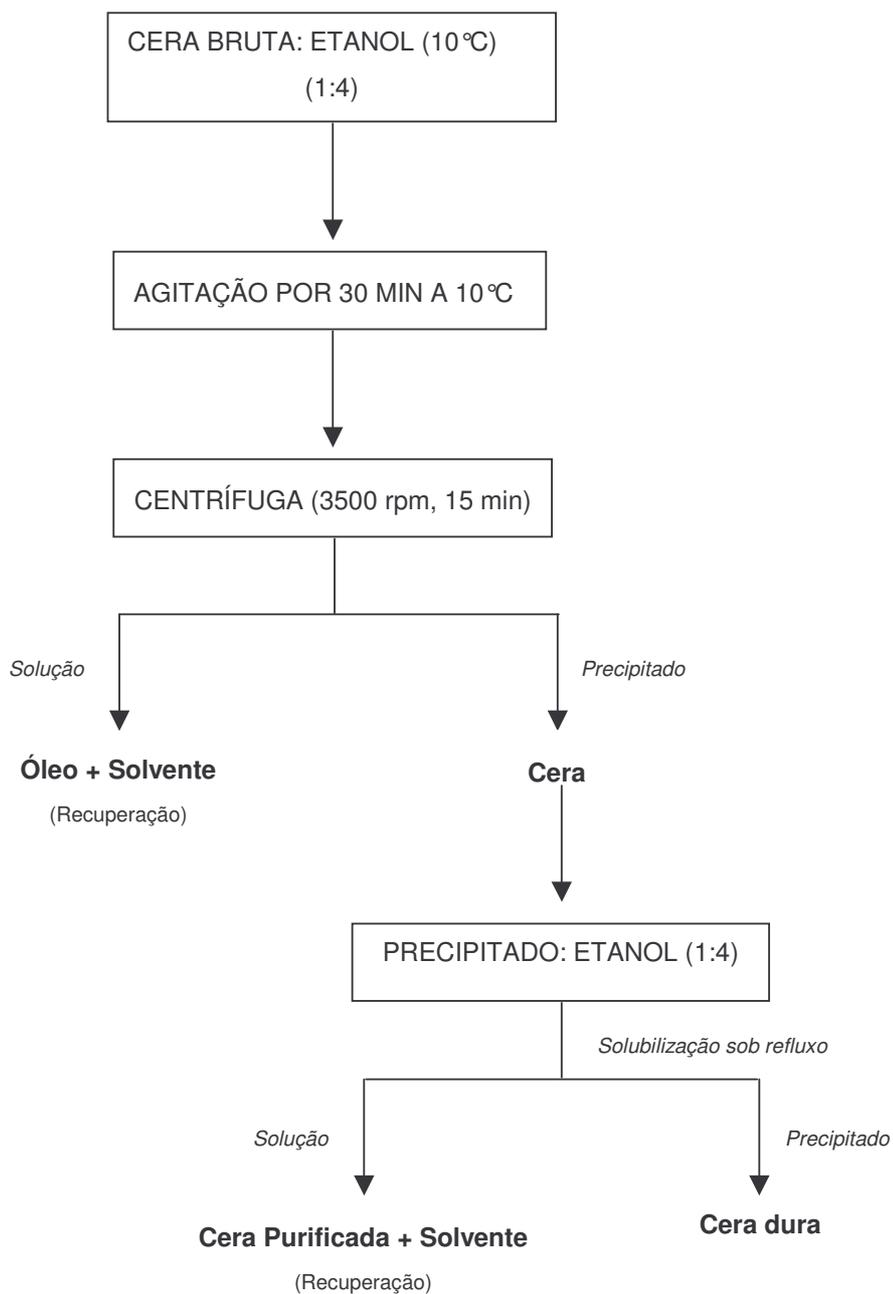


Figura 2 - Método de Álcool Frio para purificação de cera bruta de cana-de-açúcar.

3.3.4.2. Caracterização das frações de cera de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio

As frações de cera purificada e dura de cana-de-açúcar foram caracterizadas tecnologicamente quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, ponto de fusão, ponto de amolecimento, ponto de gota, viscosidade e penetração. As determinações analíticas foram realizadas em triplicata. Também foram determinadas a composição em álcoois e ácidos graxos e obtidos os espectros infravermelhos. A avaliação do comportamento térmico das amostras foi realizada por DSC.

A fração óleo foi caracterizada tecnologicamente quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e viscosidade. As determinações analíticas foram realizadas em triplicata. Devido à presença de resíduos de cera nos óleos, as metodologias analíticas empregadas foram as mesmas utilizadas para as ceras. Também foram determinadas a composição em ácidos graxos e obtidos os espectros infravermelhos. A avaliação do comportamento térmico das amostras foi realizada por DSC.

3.3.4.3. Método de Álcool Quente

O Método de Álcool Quente, empregado para promover a purificação das ceras brutas de cana-de-açúcar, envolve somente uma etapa de purificação com etanol anidro, obedecendo a relação cera bruta: solvente 1:4 (p/v).

Para os ensaios de purificação foi utilizado um recipiente de vidro (erlenmeyer) com capacidade de 250 mL, acoplado a um condensador. O erlenmeyer foi disposto sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética.

O processo de purificação envolveu as etapas descritas a seguir. Amostras de 50 g de cera bruta de cana-de-açúcar foram trituradas em moinho

para facilitar a sua dissolução em etanol anidro. A cera bruta triturada e o etanol anidro foram adicionados ao erlenmeyer e a mistura foi aquecida sob refluxo. Após atingir ebulição, o sistema foi mantido por 15 minutos sob agitação e refluxo. Decorrido o tempo, desligaram-se a agitação e o aquecimento para a decantação da cera dura. A fase superior (solução = solvente + cera mole) foi transferida para balão com capacidade de 250 mL. Repetiu-se o processo anterior com a fração de cera dura precipitada. Na fração de cera mole foi evaporado o solvente utilizando evaporador rotativo. As amostras foram mantidas em estufa com circulação de ar (55-60°C, 6 horas) para eliminação do solvente residual e o rendimento de cada ensaio foi determinado gravimetricamente. As amostras obtidas, denominadas “cera mole” e “cera dura” de cana-de-açúcar, foram armazenadas em freezer (-18°C) até a realização das análises de caracterização. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

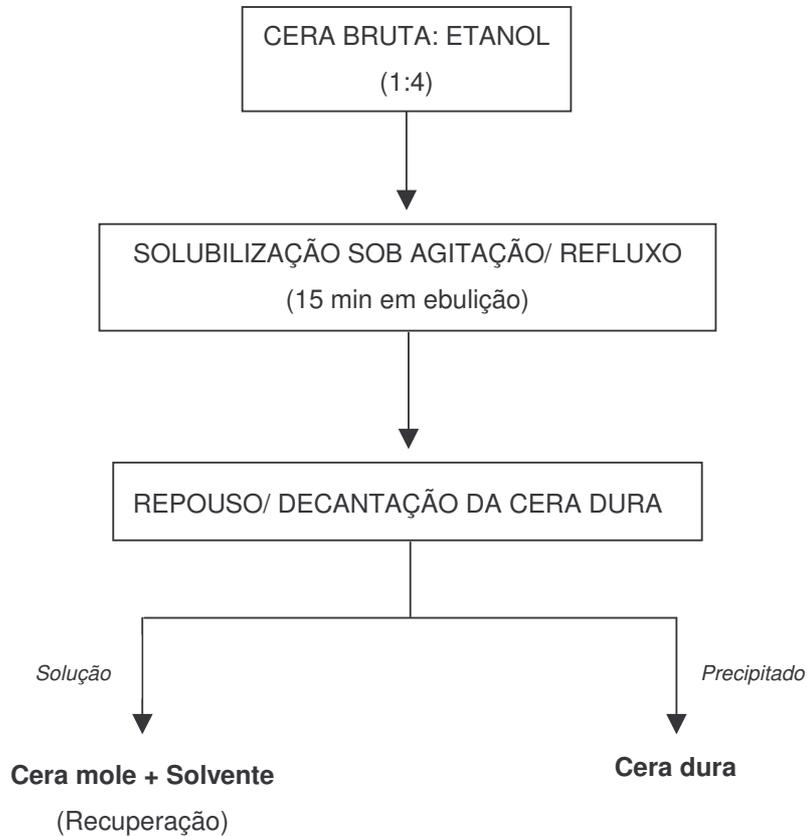


Figura 3 - Método de Álcool Quente para purificação de cera bruta de cana.

3.3.4.4. Caracterização das frações de cera de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente

As frações de cera mole e dura de cana-de-açúcar foram caracterizadas tecnologicamente quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, ponto de fusão, ponto de amolecimento, ponto de gota, viscosidade e penetração. As determinações analíticas foram realizadas em triplicata. Também foi determinada a composição em álcoois e ácidos graxos e obtidos os espectros infravermelhos. A avaliação do comportamento térmico das amostras foi realizada por DSC.

3.3.5. Análise Estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Aplicou-se o teste de Tukey para a comparação das médias, ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa estatístico SAS[®].

4. Resultados e Discussão

4.1. Tortas de filtro

A Tabela 5 apresenta os valores de umidade e teor de lipídios (base seca) das tortas de filtro de cana orgânica e mista.

Tabela 5. Umidade e teor de lipídios (base seca) das tortas de filtro de cana-de-açúcar orgânica e mista

	Umidade	Desvio Padrão	Teor de Lipídios	Desvio Padrão
Torta Orgânica	8,0%	0,3	7,4%	0,2
Torta Mista	6,0%	0,2	6,2%	0,1

* Cada valor é a média de três repetições.

A torta de filtro de cana orgânica apresentou um teor maior de lipídios. A variação entre os resultados de teor de lipídios das tortas de filtro de cana mista e orgânica pode estar associada a vários fatores, como diferenças entre as variedades de cana cultivada e diferenças no processo de industrialização da cana. De acordo com Vieira (2003), a cana-de-açúcar que sofre processo de queima geralmente apresenta maior teor de impurezas (componentes não lipídicos), o que também poderia explicar o menor teor de lipídios apresentado pela torta de filtro proveniente de cana mista.

4.2. Extração das ceras brutas

A torta de filtro de cana mista apresentou menor rendimento em cera bruta em comparação com a torta de filtro de cana orgânica. As extrações realizadas, em cada ensaio piloto, permitiram a obtenção de aproximadamente 35 g de cera bruta de cana orgânica e 29 g de cera bruta de cana mista, correspondendo a rendimentos de extração de 7% e 5,8%, respectivamente. A eficiência da extração ($\% \text{ de cera bruta extraída} / \% \text{ de lipídios na torta} \times 100$) foi de 94,6% para a torta de filtro de cana orgânica e de 93,5% para a torta de filtro de cana mista, sendo a recuperação de lipídios considerada excelente para os dois tipos de tortas.

A cera bruta de cana mista apresentou uma coloração verde escuro, levemente amarelada, e a cera bruta de cana orgânica, uma coloração verde muito intensa. As ceras brutas apresentaram também aspecto heterogêneo, com presença de partículas pretas. Segundo Balch (1945), a cor da cera bruta pode variar de marrom escuro a verde escuro, quase preto, dependendo da variedade de cana utilizada, do método empregado no processamento do caldo de cana, do tempo decorrido entre a obtenção das tortas de filtro e extração da cera bruta e dos solventes utilizados na extração.

Considerando a obtenção, em média, de 13,2 kg de torta de filtro seca por tonelada de cana-de-açúcar processada (BARRERA-ARELLANO, 2005), pode-se concluir que a extração de cera das amostras estudadas com hexano proporcionaria rendimentos entre 0,8 e 1 kg de cera bruta para cada tonelada de cana.

O resíduo da extração, após a evaporação do solvente residual, poderia ser utilizado como adubo. Gonçalves (1998 apud VIEIRA, 2003), analisou os extratos minerais de tortas de filtro da cana-de-açúcar, antes e depois da extração da fração lipídica pelo método de Bligh & Dyer. Os macro e micronutrientes inicialmente presentes nas tortas permaneceram, em maior proporção, na torta

extraída, com a vantagem de se tornarem mais disponíveis no solo, na ausência de lipídios.

4.2.1. Caracterização das ceras brutas de cana-de-açúcar

A Tabela 6 apresenta as características físico-químicas das ceras brutas extraídas em escala piloto com hexano.

Tabela 6: Características físico-químicas das ceras brutas de cana-de-açúcar.

Determinações*	Cera bruta de cana			
	Orgânica	Desvio padrão	Mista	Desvio padrão
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	36,2 ^a	1,3	34,5 ^b	1,1
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	116,4 ^a	1,6	117,3 ^a	1,8
Índice de Iodo – Wijs (mg I.100g ⁻¹)	48,1 ^a	0,5	48,5 ^a	0,6
Ponto de Fusão (°C)	75,6 ^a	0,6	75,3 ^a	0,5
Ponto de Amolecimento (°C)	75,4 ^a	0,5	75,2 ^a	0,6
Ponto de Gotejamento (°C)	74,8 ^a	0,5	74,9 ^a	0,3
Viscosidade (cP), 90 °C	35,6 ^a	0,3	25,3 ^b	0,2
Penetração (1/10 mm), 25 °C	7,2 ^a	0,3	6,9 ^a	0,3

* Cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Comparando-se estatisticamente os valores encontrados para as características físico-químicas, observa-se que as amostras de cera bruta de cana orgânica e mista apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) unicamente no índice de acidez e na viscosidade. A cera bruta de cana orgânica apresentou maior viscosidade que a cera bruta de cana mista, entretanto, esta diferença na viscosidade não é relevante tecnologicamente. Em relação às demais características físico-químicas, as ceras brutas não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). Os resultados obtidos com o teste de penetração indicam que as ceras de cana apresentam consistência similar.

Os valores de índice de acidez e índice de saponificação das ceras brutas de cana-de-açúcar foram menores que os reportados por Vieira (2003), que encontrou valores de índice de saponificação de 123,54 e 119,69 mg KOH.g⁻¹ em amostras de ceras brutas de cana orgânica e queimada (safra 2000), respectivamente, ambas extraídas com hexano. Os valores de índice de acidez relatados foram de 52,36 mg KOH.g⁻¹, para cera bruta de cana orgânica, e de 44,52 mg KOH.g⁻¹, para cera bruta de cana queimada.

Warth (1947) analisou ceras brutas de cana-de-açúcar e encontrou valores de índices de saponificação e de acidez variando de 128 a 177 mg KOH.g⁻¹ e de 24 a 57 mg KOH.g⁻¹ respectivamente, dependendo da procedência da cera (Filipinas, Índia e Java). Entretanto, Buttar *et al.* (1999) apresentaram valores de índice de saponificação um pouco menores, variando de 109,4 a 115,3 mg KOH.g⁻¹, em amostras de cera bruta de cana extraídas com solventes apolares como hexano, tolueno e clorofórmio. O índice de acidez dessas mesmas amostras variou de 29,0 a 37,4 mg KOH.g⁻¹.

De acordo com Balch (1945) e Hatt *et al.* (1953), a quantidade de ácidos graxos livres presentes na cera bruta é dependente da variedade da cana-de-açúcar, do método de obtenção da torta de filtro, das condições e do tipo de solvente utilizados na extração da cera.

Os resultados do índice de iodo das ceras brutas de cana-de-açúcar foram inferiores aos citados por García *et al.* (1988), que reportaram valores de 50 a 70 mg I.100 mg⁻¹.

As ceras brutas apresentaram valores de pontos de fusão similares aos resultados obtidos por Azzam (1984), que determinou uma faixa de fusão de 74 a 81 °C. Segundo Garcia *et al.* (1988), o ponto de fusão da cera bruta depende da porcentagem de fração oleosa presente na cera.

Observa-se que os valores das propriedades físico-químicas disponíveis na literatura não são constantes, estando sua variação intimamente relacionada com as condições e tipos de solventes utilizados nas etapas de extração, processo de moagem e, especialmente, com a variedade da cana cultivada.

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as características físico-químicas das amostras de cera bruta de cana orgânica e mista são praticamente iguais, pois as ceras brutas diferenciam-se apenas em relação ao índice de acidez, já que tecnologicamente não há diferença entre as viscosidades.

4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das ceras brutas

Os principais grupos funcionais da cera bruta de cana-de-açúcar foram identificados empregando-se a espectrometria no infravermelho. Nas Figuras 4 e 5, estão representados os espectros de absorção no infravermelho das ceras brutas de cana. É possível verificar que as ceras apresentam as mesmas bandas, características de sua estrutura química, na região de 1300 a 909 cm⁻¹, que é uma região conhecida como a impressão digital do produto.

As ceras brutas apresentaram bandas de absorção nas regiões de 3401 cm⁻¹ (grupo funcional OH); 2849 cm⁻¹ e 1461 cm⁻¹ (grupo funcional CH₃); 2916 cm⁻¹ e 722 cm⁻¹ (grupo funcional CH₂); 1372 cm⁻¹ e 2358 cm⁻¹ (íon carboxilato,

-COO⁻); 1104 cm⁻¹ e 1733 cm⁻¹ (ácido carboxílico); 840 cm⁻¹ (grupo funcional C=C) e 1164 cm⁻¹ e 1733 cm⁻¹, que correspondem à presença de ligação éster. Observa-se nas Figura 4 e 5, que os espectros infravermelhos apresentados pelos dois tipos de ceras brutas são idênticos.

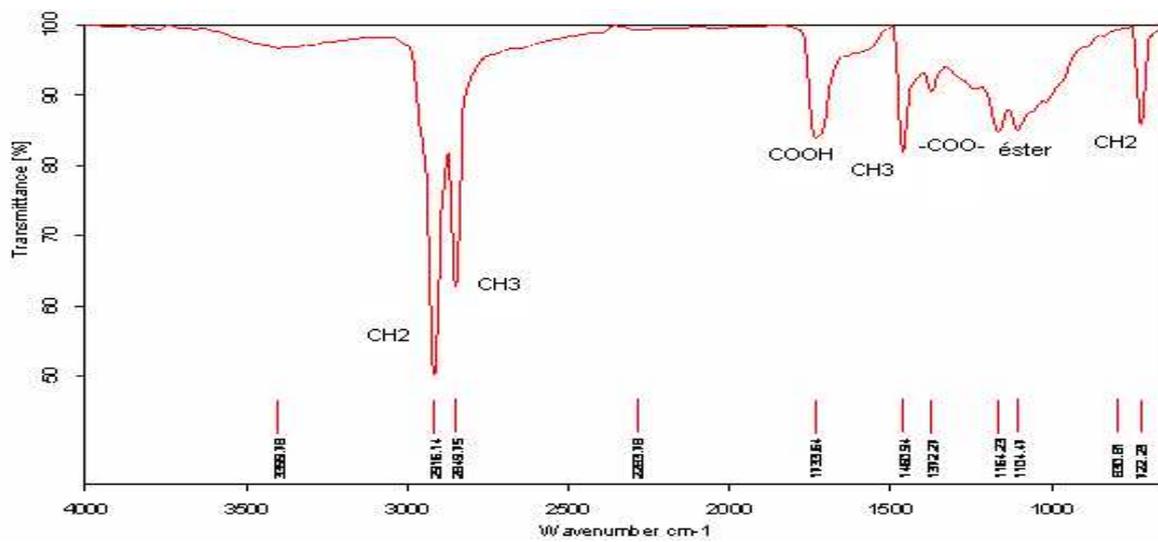


Figura 4: Espectro de absorção no infravermelho de cera bruta de cana orgânica.

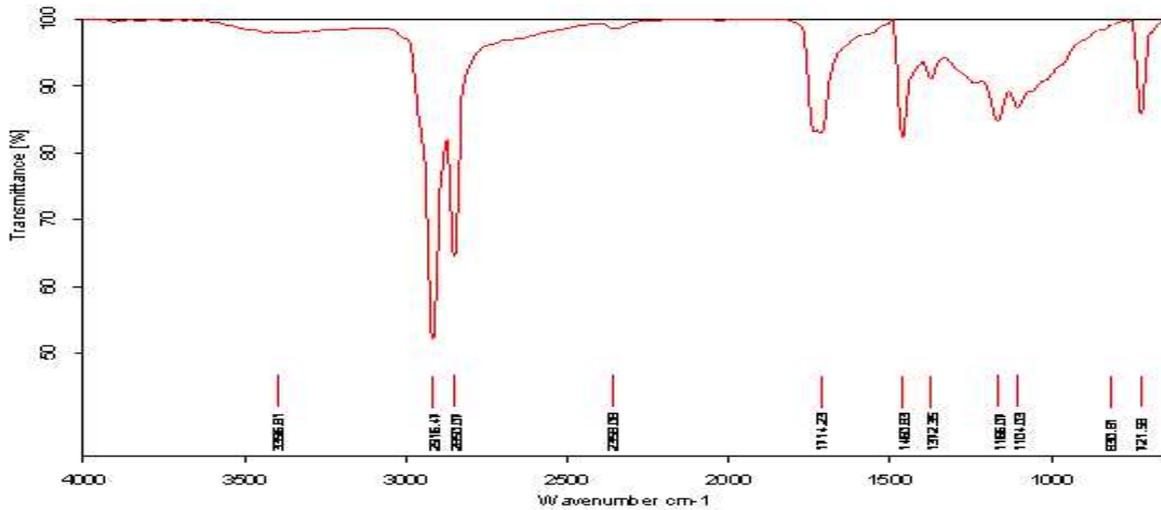


Figura 5: Espectro de absorção no infravermelho de cera bruta de cana mista.

4.2.3. Composição em ácidos graxos das ceras brutas

A Tabela 7 apresenta a composição em ácidos graxos das ceras brutas de cana-de-açúcar. Observa-se que as proporções relativas dos ácidos graxos oléico e linoléico aparecem somadas. Isto é devido à coluna cromatográfica utilizada não separar componentes de mesmo número de carbonos com 1 e 2 ligações duplas. Os picos não numerados são ruídos que não foram considerados, pois estavam com a área abaixo da área de integração.

Os ácidos graxos presentes nas amostras de cera bruta de cana-de-açúcar orgânica e mista foram principalmente os ácidos palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1), octacosanóico (C28:0) e triacontanóico (C30:0), conforme apresentado na Tabela 7.

As amostras de ceras de cana orgânica e mista apresentaram 69,7% e 64,9% de ácidos graxos saturados, respectivamente. O ácido graxo insaturado que aparece em maior proporção é o linolênico (C18:3), representando,

aproximadamente, 15% dos ácidos graxos presentes nas ceras brutas de cana orgânica e 18% dos ácidos graxos presentes nas ceras brutas de cana mista.

Tabela 7. Composição em ácidos graxos (%) de ceras brutas de cana-de-açúcar.

Ácido graxo	%	
	Cera bruta de cana orgânica	Cera bruta de cana mista
14:0	0,7 ^a	0,6 ^b
16:0	30,2 ^a	27,2 ^b
18:3	15,0 ^a	18,1 ^b
18:1 + 18:2	14,4 ^a	16,2 ^b
18:0	4,4 ^a	4,1 ^b
20:1	1,0 ^a	0,9 ^b
20:0	1,6 ^a	1,6 ^a
22:0	1,2 ^a	1,2 ^a
24:0	2,5 ^a	2,3 ^a
26:0	1,6 ^a	1,5 ^a
28:0	11,7 ^a	11,7 ^a
30:0	11,8 ^a	10,8 ^b
32:0	2,1 ^a	2,1 ^a
34:0	1,9 ^a	2,1 ^b

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância). O desvio padrão máximo foi de 0,3 para o C28:0.

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostraram que não houve diferença ao nível de 5% de significância na proporção relativa dos seguintes ácidos graxos presentes nas ceras brutas de cana orgânica e mista: araquídico (C20:0), beênico (C22:0), tetracosanóico (C24:0), hexacosanóico (C26:0), octacosanóico (C28:0) e dotriacontanóico (C32:0).

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as ceras brutas de cana orgânica e mista apresentaram composição em ácidos graxos distinta, já que as amostras diferenciaram-se significativamente na proporção relativa dos principais ácidos graxos presentes: palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1), e triacontanóico (C:30). Estas diferenças podem estar relacionadas com a variedade da cana e com os tipos de tratamentos culturais no sistema orgânico de cultivo (adubação, pesticidas, fungicidas, etc.). A Figura 6 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos e álcoois graxos das amostras analisadas.

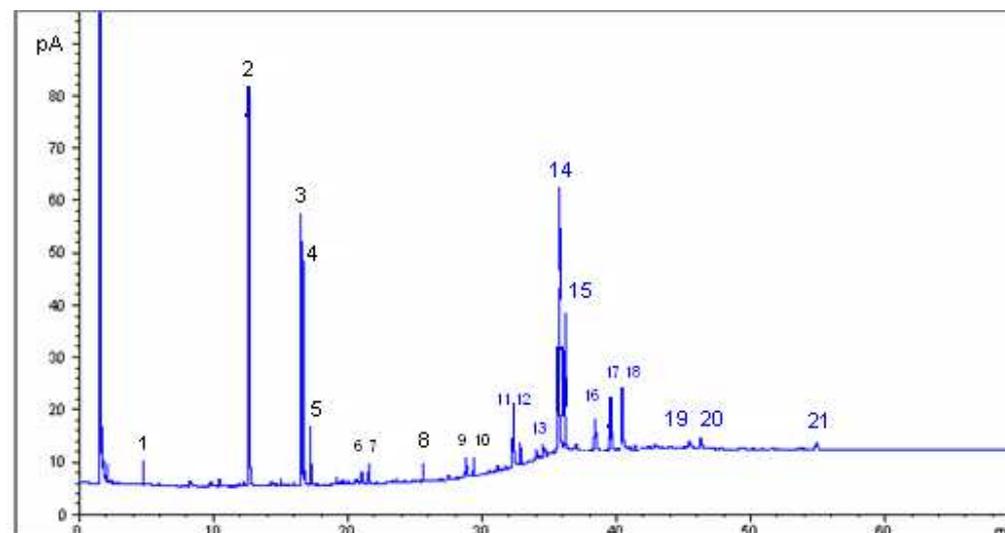


Figura 6. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em cera bruta de cana-de-açúcar mista (Metodologia HARTMANN & LAGO, 1973). 1: ácido mirístico; 2: ácido palmítico; 3: ácido linolênico; 4: ácidos linoléico e oléico; 5: ácido esteárico; 6: ácido eicosenóico; 7: ácido araquídico; 8: ácido beênico; 9: tetracosanol; 10: ácido tetracosanóico; 11: hexacosanol; 12: ácido hexacosanóico; 13: heptacosanol; 14: octacosanol; 15: octacosanóico; 16: nonacontanol; 17: triacontanol; 18: ácido triacontanóico; 19: dotriacontanol; 20: ácido dotriacontanóico; 21: ácido tetratriacontanóico.

4.2.4. Composição em álcoois graxos das ceras brutas

Na determinação de álcoois graxos segundo a metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003), o processo de derivatização das amostras com o reagente de Grignard foi acompanhado através de análise de cromatografia em camada delgada (CCD), para a visualização da hidrólise dos ésteres de cera, conforme exemplificado na Figura 7.

As análises por CCD mostraram que as amostras derivatizadas não apresentaram bandas escuras relativas aos ésteres de cera, indicando que a reação, ocorrida durante 80 min à temperatura ambiente, promoveu a conversão total dos ésteres em álcoois.

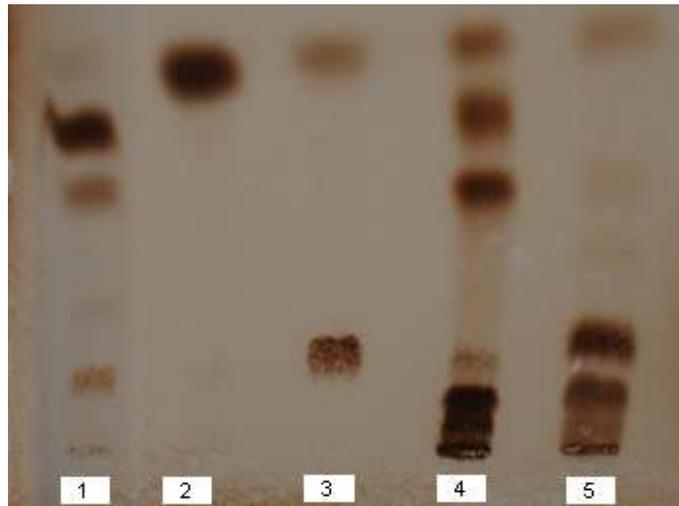


Figura 7. CCD da derivatização de amostras de cera de cana de açúcar com reagente de Grignard. 1: Padrão éster (estearil palmitato), 2: Padrão hidrocarboneto (esqualeno), 3: Padrão triglicerídio (triestearina), 4: Amostra de cera bruta de cana mista, 5: Amostra de cera bruta de cana mista derivatizada. Sistema de eluição: hexano/éter etílico (94: 6)

A Tabela 8 apresenta a composição em álcoois graxos totais das amostras de cera bruta de cana orgânica e mista. As amostras de cera bruta de cana orgânica e mista analisadas apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 32 carbonos, sendo que o principal componente nas ceras brutas de cana-de-açúcar foi o octacosanol ($C_{28}H_{57}OH$).

Tabela 8. Composição em álcoois graxos (%) das ceras brutas de cana-de-açúcar (determinados pelo Método de Grignard *)**

Álcool graxo	% de área do cromatograma			
	Cera orgânica bruta	Desvio padrão	Cera mista bruta	Desvio padrão
24:0	2,0 ^a	0,2	1,9 ^a	0,1
26:0	17,0 ^a	0,8	16,0 ^a	0,7
27:0	6,7 ^a	0,8	6,5 ^a	0,4
28:0	56,9 ^a	1,6	58,2 ^b	1,5
29:0	3,8 ^a	0,2	2,6 ^a	0,2
30:0	9,1 ^a	0,7	10,3 ^a	0,8
32:0	4,5 ^a	0,5	4,5 ^a	0,2
34:0	-	-	-	-

* Pina *et al.* 1997, adaptado por Vieira, 2003.

** Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Na Tabela 8, pode-se observar que a composição em álcoois graxos das ceras brutas de cana orgânica e mista apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) somente na proporção relativa de octacosanol. No entanto, o octacosanol contribuiu com mais de 56% do total de álcoois graxos presentes nas amostras de cera bruta de cana orgânica e mista. A Figura 8 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil dos álcoois graxos.

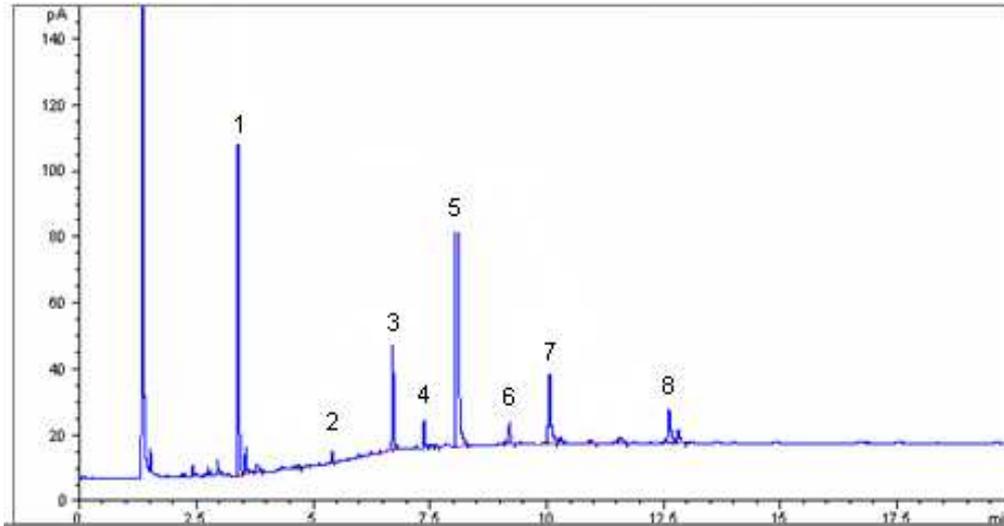


Figura 8. Cromatograma de álcoois graxos da cera bruta de cana-de-açúcar mista. 1: padrão interno eicosanol; 2: tetracosanol; 3: hexacosanol; 4: heptacosanol; 5: octacosanol; 6: nonacosanol; 7: triacontanol; 8: dotriacontanol.

Os resultados apresentados pelas ceras brutas de cana-de-açúcar orgânica e mista foram similares aos obtidos por Rozário (2006), onde a proporção relativa de octacosanol foi de 57,3%. Em estudo conduzido por Vieira (2003), o octacosanol contribuiu com 61,5% e 63,8% do total de álcoois graxos presentes em cera bruta de cana orgânica e queimada, respectivamente.

A determinação do teor de álcoois graxos nas amostras foi realizada considerando-se que todos os álcoois presentes nas ceras brutas de cana-de-açúcar apresentam o mesmo fator de resposta ao detector que o octacosanol. Desta forma, construiu-se uma curva de calibração para o octacosanol, utilizando-se o eicosanol (C20:0) como padrão interno.

A curva de calibração foi linear na faixa estudada, apresentando um coeficiente de correlação de 0,9999 (Figura 9). A equação obtida foi utilizada para o cálculo da porcentagem de álcoois graxos nas amostras.

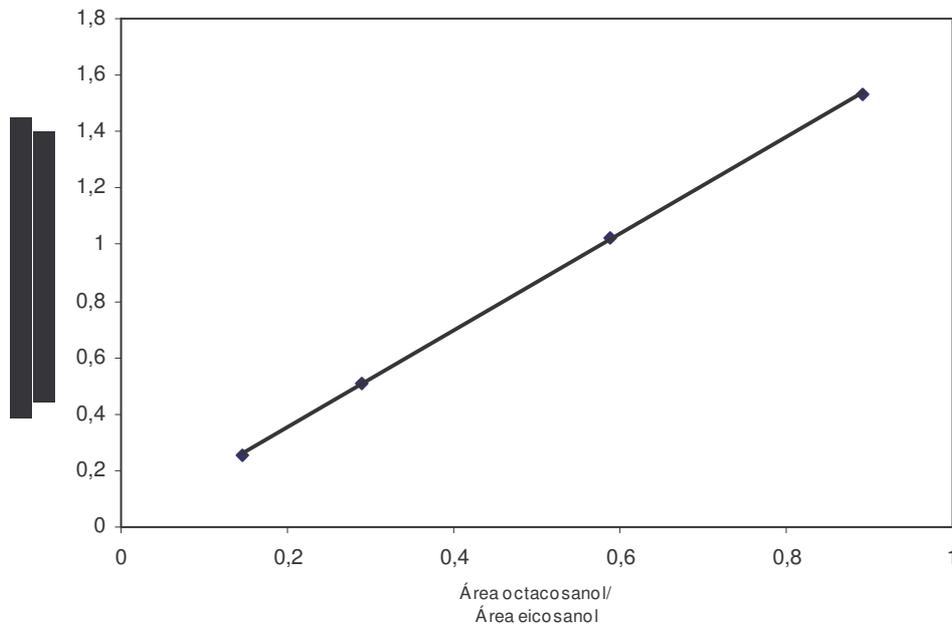


Figura 9. Curva de calibração utilizada para a determinação do teor de álcoois graxos nas amostras de cera de cana-de-açúcar. Equação: $concentração = 1,7124 \times área + 0,0127$ ($R^2 = 0,9999$)

Na Tabela 9, estão apresentados os teores de álcoois graxos em amostras de cera bruta de cana orgânica e mista.

Tabela 9. Teor de álcoois graxos (%) em amostras de ceras brutas de cana.

Amostra	Teor (%)*	Desvio padrão
Cera bruta de cana orgânica	22,9 ^a	1,3
Cera bruta de cana mista	23,4 ^a	1,2

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

As amostras de ceras brutas não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) no teor de álcoois graxos. Os valores encontrados para o teor de álcoois graxos foram superiores aos observados por Vieira (2003), que relatou 19,25% e 20,14%, em ceras brutas de cana orgânica e queimada, respectivamente.

García *et al.* (2003) utilizaram hexano para a extração de cera bruta de torta de filtro de cana em extrator tipo Soxhlet. Os autores determinaram os álcoois graxos presentes na cera bruta de cana-de-açúcar de origem cubana e encontraram os seguintes álcoois graxos: docosanol (C22:0), tetracosanol (C24:0), hexacosanol (C26:0), octacosanol (C28:0), triacontanol (C30:0), dotriacontanol (C32:0). O teor de álcoois graxos relatado foi de 16,4%.

Observa-se que pela metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003), as amostras de cera bruta de cana orgânica e mista apresentaram composição similar, pois diferiram significativamente apenas em relação à proporção relativa de octacosanol, sendo esta diferença de aproximadamente 2,3%. Além disso, não apresentaram diferença significativa no teor de álcoois graxos totais.

A Tabela 10 apresenta a composição em álcoois graxos totais das amostras de cera bruta de cana orgânica e mista determinada segundo a metodologia proposta por HARTMANN & LAGO (1973).

Verificou-se por CCD que houve derivatização (hidrólise completa) dos ésteres presentes nas ceras com o método de HARTMAN & LAGO (1973).

Da mesma maneira como foi observado pela metodologia proposta por PINA *et al.* (1987) adaptada por VIEIRA (2003), as amostras de cera bruta de cana orgânica e mista analisadas apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 32 carbonos, sendo que o principal componente nas ceras brutas de cana-de-açúcar foi o octacosanol ($C_{28}H_{57}OH$).

Tabela 10. Composição em álcoois graxos (%) das ceras brutas de cana.

Álcool graxo*	%			
	Cera orgânica bruta	Desvio padrão	Cera mista bruta	Desvio padrão
24:0	3,3 ^a	0,1	3,1 ^a	0,2
26:0	15,9 ^a	0,2	14,2 ^b	0,3
27:0	6,3 ^a	0,2	6,2 ^a	0,2
28:0	57,5 ^a	0,7	58,9 ^b	0,7
29:0	4,1 ^a	0,1	3,9 ^a	0,1
30:0	9,4 ^a	0,2	9,9 ^b	0,2
32:0	3,6 ^a	0,1	3,9 ^a	0,2
34:0	-	-	-	-

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Os resultados, apresentados na Tabela 10, mostraram que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa dos seguintes álcoois graxos presentes nas ceras brutas de cana orgânica e mista: hexacosanol (C26:0), octacosanol (C28:0) e triacontanol (C30:0). Nas duas amostras, o octacosanol contribuiu com mais de 57% do total de álcoois graxos.

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as ceras brutas de cana orgânica e mista apresentaram composição diferente em álcoois graxos, já que as amostras diferiram significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos principais álcoois graxos presentes. A Figura 6 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de álcoois graxos e ácidos graxos das amostras analisadas.

Comparando-se a composição em álcoois graxos obtida pelas duas metodologias (HARTMANN & LAGO (1973); PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003) - Tabelas 8 e 10), pode-se observar que as amostras de cera bruta de cana orgânica apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) somente na proporção relativa de tetracosanol (C24:0). Entretanto, a composição da cera bruta de cana mista apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa do tetracosanol (C24:0), nonacontanol (C29:0) e dotriacontanol (C32:0). De uma maneira geral, os dois tipos de metodologias forneceram composição em álcoois graxos significativamente diferentes para cada tipo de cera bruta.

4.2.5. Avaliação do comportamento térmico das ceras brutas

Os termogramas de fusão das ceras brutas de cana-de-açúcar são apresentados nas Figuras 10 e 11. No termograma, o formato das curvas e a faixa de fusão da amostra estão diretamente relacionados com a sua composição química e história térmica (NASSU, 1994).

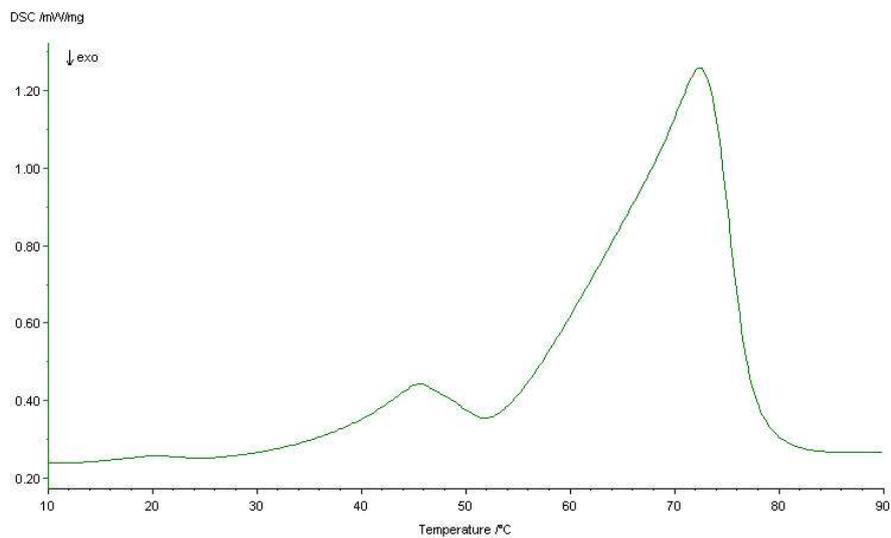


Figura 10. Termograma de fusão da cera bruta de cana-de-açúcar orgânica.

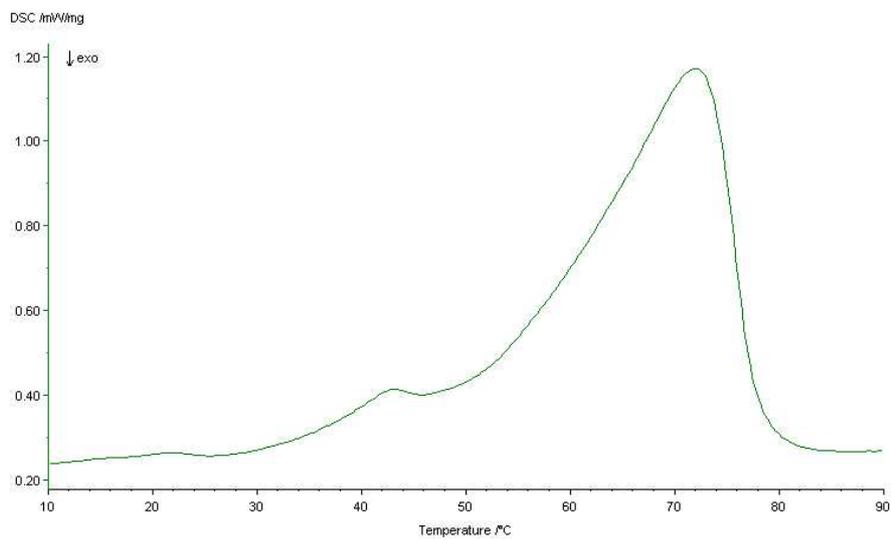


Figura 11. Termograma de fusão da cera bruta de cana-de-açúcar mista.

Durante a fusão, as ceras brutas de cana apresentaram picos largos, com faixa de fusão de 31 °C a 80 °C, o que indica que as ceras brutas são misturas complexas. As ceras brutas de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram temperatura máxima de fusão (*T_{pico}*) de 72,0 e 72,4 °C, respectivamente. Porém, verificou-se a presença de uma primeira temperatura de pico a 45,6 °C na amostra de cera bruta de cana orgânica e a 43,4 °C na amostra de cera bruta de cana mista, o que evidencia que tais ceras apresentam componentes com diferentes propriedades térmicas.

As ceras brutas de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram entalpias de fusão de, respectivamente, 101,6 J.g⁻¹ e 98,4 J.g⁻¹, que correspondem ao calor latente, isto é, à energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra uma completa fusão. Com relação à temperatura de início de fusão – *Tonset* (°C), também não foram verificadas diferenças significativas entre as ceras brutas de cana. A *Tonset* da cera bruta de cana orgânica foi 31 °C e da cera bruta de cana mista foi de 30 °C.

As energias requeridas (J.g⁻¹) para as transições de fases e a temperatura de pico (*T_{pico}*) de fusão das amostras analisadas foram inferiores as obtidas por Vieira (2003), que relatou picos de fusão de 75,3 °C e 77,7 °C e entalpias de fusão de 112,57 J.g⁻¹ e 125,87 J.g⁻¹, para cera bruta de cana queimada e orgânica, respectivamente.

As ceras apresentaram comportamentos térmicos similares, ou seja, não houve diferença quanto ao tipo de cera bruta, se de origem de cana-de-açúcar mista ou orgânica.

4.3. Purificação das ceras brutas de cana-de-açúcar

4.3.1. Purificação das ceras pelo Método de Álcool Frio

No processo de purificação pelo Método de Álcool Frio, conforme o item 3.3.4.1 (Material e Métodos), obtiveram-se três frações denominadas de “cera purificada”, “cera dura” e “óleo”. A cera purificada de cana mista apresentou uma coloração verde e aspecto bastante uniforme. A cera dura apresentou uma coloração marrom ligeiramente claro, e o óleo apresentou uma coloração verde escuro bem acentuada. O rendimento do processo de purificação foi de aproximadamente 63,8% ($\pm 1,2$) em cera purificada, 10,4% ($\pm 0,5$) em cera dura e 25,2% ($\pm 0,8$) em óleo.

A cera purificada de cana orgânica apresentou coloração verde e aparência homogênea e brilhante. A cera dura apresentou uma coloração marrom clara e o óleo apresentou uma coloração verde muito escura. O rendimento do processo de purificação foi de aproximadamente 57,8% ($\pm 1,1$) em cera purificada, 15,8% ($\pm 0,6$) em cera dura e 25,4% ($\pm 0,7$) em óleo.

García *et al.* (1988) relataram um processo de purificação da cera bruta, utilizando fracionamento com acetona, por uma técnica similar à de recuperação de parafina da fração pesada do petróleo. Os rendimentos obtidos foram de 42,1% em cera purificada, 39,0% em óleo e 16,3% em resina (cera dura). Os autores também reportaram que a cera purificada obtida do fracionamento com acetona, etanol, ou mistura etanol/nafta, possui propriedades de formação de gel, brilho e retenção de solvente, o que possibilita um grande número de aplicações.

Manohar Rao (1997) apresentou um processo de purificação de cera bruta de cana de origem indiana. A cera bruta, de coloração preta, textura macia e odor desagradável, foi dissolvida em isopropanol frio, no qual a fração óleo é solúvel, enquanto que a cera purificada e a resina (cera dura) precipitam. A suspensão formada foi conduzida para um destilador e a parte sólida foi misturada com mais

solvente e aquecida. A resina foi separada da cera em solução pelo processo de decantação. O autor obteve rendimentos de aproximadamente 35-40% em cera purificada, 25-30% em óleo e 28-32% em resina (cera dura).

Vieira (2003) relata um processo de purificação conduzido em escala laboratorial, utilizando cristalização fracionada com n-hexano. O rendimento do processo de purificação foi de aproximadamente 57% e 60% em cera purificada de cana queimada e orgânica, respectivamente.

Observa-se que os valores de rendimentos disponíveis na literatura diferem dos obtidos neste trabalho, estando sua variação intimamente relacionada com as condições e tipos de solventes utilizados nas etapas de purificação, processo de fracionamento e com a variedade da cana.

4.3.1.1. Caracterização das frações de cera obtidas pelo Método de Álcool Frio

Os resultados das características físico-químicas das frações de cera de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio estão apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Características físico-químicas das ceras purificadas de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.

Determinações*	Cera purificada de cana			
	Orgânica	Desvio padrão	Mista	Desvio padrão
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	23,2 ^a	0,6	22,7 ^a	0,5
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	79,1 ^a	1,1	77,9 ^a	1,0
Índice de Iodo – Wijs (mg I.100g ⁻¹)	22,3 ^a	0,6	21,5 ^a	0,9
Ponto de Fusão (°C)	78,3 ^a	0,6	78,0 ^a	0,8
Ponto de Amolecimento (°C)	77,8 ^a	0,7	77,5 ^a	0,5
Ponto de Gotejamento (°C)	76,3 ^a	0,9	76,5 ^a	0,8
Viscosidade (cP), 90°C	8,1 ^a	0,1	10,7 ^b	0,4
Penetração (1/10 mm), 25°C	2,3 ^a	0,3	2,1 ^a	0,2

* Cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Tabela 12: Características físico-químicas das ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.

Determinações*	Cera dura de cana			
	Orgânica	Desvio padrão	Mista	Desvio padrão
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	15,3 ^a	0,3	14,4 ^a	0,8
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	87,7 ^a	1,8	90,1 ^a	1,7
Índice de Iodo – Wijs (mg I.100g ⁻¹)	14,1 ^a	0,9	13,0 ^a	0,6
Ponto de Fusão (°C)	79,8 ^a	0,6	79,5 ^a	0,5
Ponto de Amolecimento (°C)	79,4 ^a	0,5	79,1 ^a	0,7
Ponto de Gotejamento (°C)	78,4 ^a	0,4	78,2 ^a	0,5
Viscosidade (cP), 115°C	483,5 ^a	2,3	487,0 ^b	2,7
Penetração (1/10 mm), 25°C	1,5 ^a	0,1	1,6 ^a	0,1

*Cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Comparando-se estatisticamente os valores encontrados para as características físico-químicas, observa-se que as amostras de cera purificada de cana orgânica e mista apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) somente na viscosidade. Na Tabela 12, também pode ser observado que apenas o parâmetro viscosidade apresentou-se estatisticamente diferente ($p < 0,05$) nos dois tipos de ceras duras.

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12, observa-se que a cera purificada de cana orgânica difere significativamente ($p < 0,05$) da cera dura de cana orgânica em suas propriedades físico-químicas, verificando-se o mesmo para as ceras purificada e dura de cana mista. As frações de cera dura apresentaram viscosidade significativamente ($p < 0,05$) superior à das frações de cera purificada, sendo esta diferença relevante em nível tecnológico.

Analisando-se as Tabelas 6, 11 e 12, pode-se observar que o índice de acidez sofreu um decréscimo significativo ($p < 0,05$), como resultado do processo de purificação das ceras brutas de cana. Ambas as ceras brutas de cana-de-açúcar apresentaram maiores valores de índice de iodo em relação às frações de cera purificada e dura. Os resultados obtidos indicam que as ceras brutas possuem um maior teor de ácidos graxos insaturados, o que foi comprovado pela determinação da sua composição. Da mesma maneira, o índice de saponificação das ceras sofreu um decréscimo significativo ($p < 0,05$) com o processo de purificação utilizado. No processo de purificação, retirou-se o óleo (triglicerídios e ácidos graxos) que é um material altamente saponificável. Desta maneira, a cera purificada e a cera dura possuem menor quantidade de matéria saponificável que a cera bruta, portanto apresentam índice de saponificação menores.

Os maiores valores de ponto de amolecimento e de fusão das frações de cera purificada e dura em relação às ceras brutas são devidos à separação da fração oleosa. As ceras purificadas apresentaram menor valor de viscosidade que as ceras brutas, enquanto que as ceras duras apresentaram valores extremamente altos. A diferença de viscosidade entre as ceras brutas e purificadas não é relevante tecnologicamente, porém a viscosidade das frações de cera dura é significativamente ($p < 0,05$) superior em nível tecnológico. Em relação ao teste de penetração, pode-se observar que os processos de purificação promoveram uma redução significativa ($p < 0,05$) neste parâmetro, pois originaram frações mais duras.

Os valores de índice de acidez e índice de saponificação apresentados pelas ceras de cana foram menores que os reportados por García *et al.* (2003). Em um estudo sobre métodos de extração e purificação da cera de cana-de-açúcar, os autores determinaram as propriedades químicas da cera obtida por processo de purificação com etanol e relataram valores de índice de acidez e de saponificação de 27 mg KOH.g⁻¹ e 106 mg KOH.g⁻¹, respectivamente. Vieira (2003) encontrou valores de índice de saponificação de 77,9 e 76,5 mg KOH. g⁻¹, em amostras de ceras de cana orgânica e queimada, respectivamente, ambas obtidas por processo de purificação com hexano. Os valores de índice de acidez reportados foram de 20,5 mg KOH.g⁻¹ para a cera de cana orgânica, e de 17,2 mg KOH.g⁻¹, para cera de cana queimada.

Os resultados obtidos para o índice de iodo da fração de cera purificada de cana foram similares ao encontrado por García *et al.* (2003), que apresentaram valor de 21 mg I.100g⁻¹. Vieira (2003) relatou índices de iodo de 12,6 mg I.100g⁻¹ para cera de cana orgânica e de 10,2 mg I.100g⁻¹ para cera de cana queimada, que são valores menores aos obtidos para a fração de cera dura.

As frações de ceras de cana-de-açúcar apresentaram valores de pontos de fusão similar aos resultados obtidos por Azzam (1984), que relatou faixa de fusão de 79° a 83°C. Segundo Frutuoso (1989), o ponto de fusão das ceras depende principalmente da proporção dos seus constituintes e da variedade de cana cultivada.

García *et al.* (1999) estudaram as ceras obtidas por processo de purificação com etanol e reportaram valores de teste de penetração variando de 2 a 4 (1/10 mm). Entretanto, Warth (1947) relatou 2 (1/10 mm) como sendo o valor máximo para o teste de penetração das ceras de cana. Observa-se que os resultados obtidos para as frações de cera de cana foram similares aos encontrados por Warth (1947) e García *et al.* (1999). Na Tabela 13, apresentam-se os resultados das características físico-químicas da fração óleo.

Tabela 13: Características físico-químicas dos óleos de cana-de-açúcar obtidos pelo Método de Álcool Frio.

Determinações*	Óleo			
	Orgânica	Desvio padrão	Mista	Desvio padrão
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	58,6 ^a	0,6	55,8 ^b	0,8
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	178,8 ^a	0,8	174,4 ^b	1,2
Índice de Iodo – Wijs (mg I.100g ⁻¹)	64,4 ^a	0,6	68,3 ^b	0,5
Viscosidade (cP), 25°C	364,5 ^a	1,5	371,4 ^b	1,7

*Cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Conforme a Tabela 13, os óleos de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram diferenças significativas ($p < 5$) em suas características físico-químicas. Observa-se que as frações de óleo apresentaram valores de índice de acidez, saponificação e iodo significativamente maiores que os obtidos nas frações de cera purificada e dura.

Os óleos de cana-de-açúcar apresentaram valores de índice de iodo similar aos resultados obtidos por Paturau (1969), que relatou valores de 49 a 85 mg I.100g⁻¹. Por outro lado, os índices de saponificação e acidez relatados foram, respectivamente, de 144 a 156 mg KOH. g⁻¹ e de 24 a 46 mg KOH.g⁻¹, enquanto neste trabalho obtiveram valores de 174,16 a 179,07 mg KOH.g⁻¹ para o índice de saponificação e de 55,92 a 58,65 mg KOH.g⁻¹ para o índice de acidez. As diferenças provavelmente são devidas à utilização de acetona no fracionamento da cera bruta.

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as características físico-químicas das frações de cera purificada de cana orgânica e mista são similares, já que tecnologicamente não há diferença entre as viscosidades. Observa-se o mesmo para as frações de cera dura de cana orgânica e mista. Entretanto, as frações de óleo de cana mista e orgânica apresentaram características físico-químicas diferentes.

4.3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das frações de cera e óleo

Nas Figuras 12 a 14, estão representados os espectros de absorção no infravermelho das frações de cera e óleo de cana mista. Apresentaram-se somente os espectros das frações de cera e óleo de cana mista, pois os espectros infravermelhos são iguais para o mesmo tipo de fração obtida a partir de cera bruta de cana orgânica e mista. É possível verificar que as frações de ceras apresentam as mesmas bandas, características de sua estrutura química, na região de 1300 a 909 cm^{-1} , que é uma região conhecida como a impressão digital do produto.

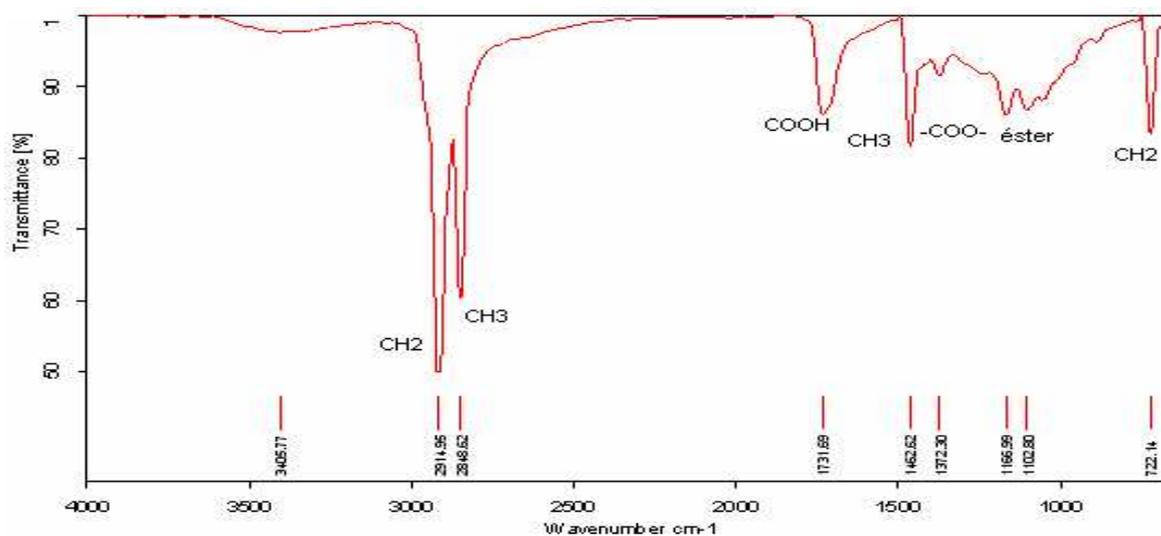


Figura 12: Espectro de absorção no infravermelho de cera purificada de cana mista obtida pelo Método de Álcool Frio.

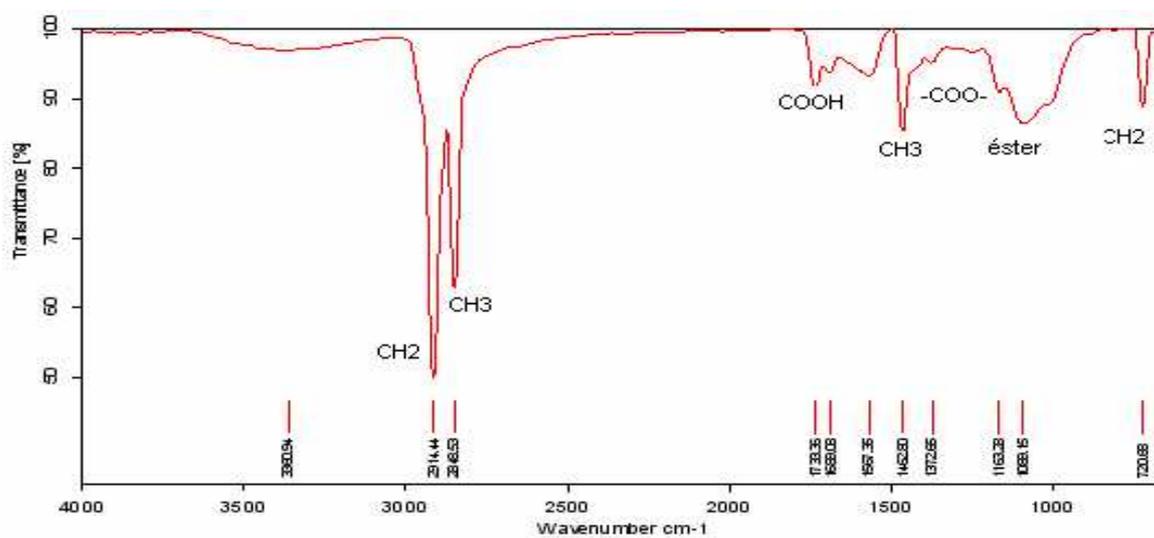


Figura 13: Espectro de absorção no infravermelho de cera dura de cana mista obtida pelo Método de Álcool Frio.

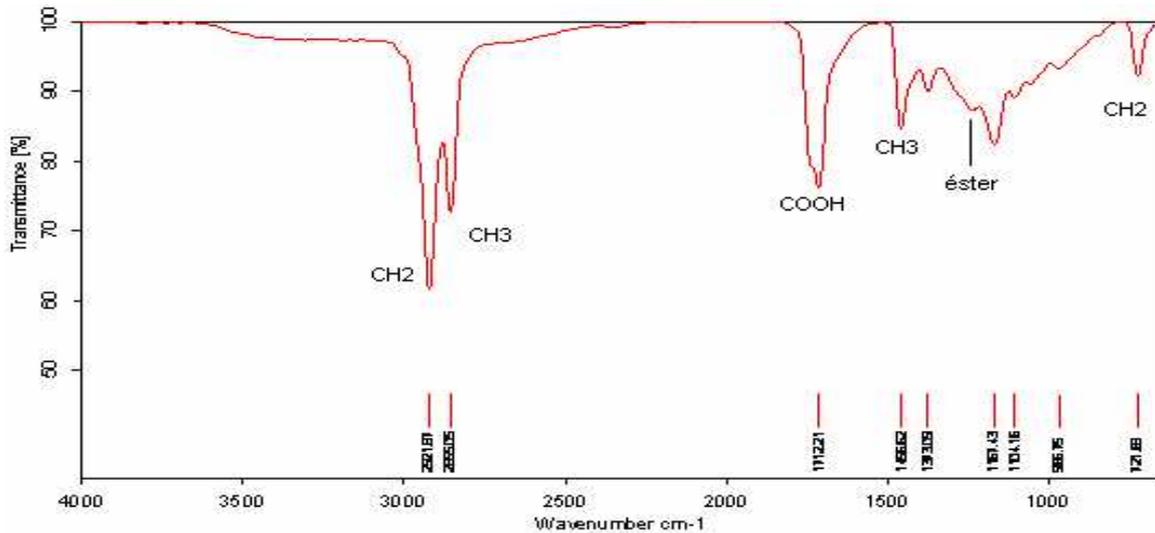


Figura 14: Espectro de absorção no infravermelho do óleo de cana mista obtido pelo Método de Álcool Frio.

As ceras purificadas de cana apresentaram bandas de absorção nas regiões de 3365 cm^{-1} (grupo funcional OH); 2848 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} (grupo funcional CH₃); 2915 cm^{-1} e 722 cm^{-1} (grupo funcional CH₂); 1372 cm^{-1} (íon carboxilato, -COO⁻); 1103 cm^{-1} e 1731 cm^{-1} (ácido carboxílico) e 1166 e 1731 cm^{-1} que correspondem à presença de ligação éster. Além destas bandas, as ceras duras apresentaram absorção nas regiões de 1567 cm^{-1} , que também corresponde ao íon carboxilato (-COO⁻), e 1688 cm^{-1} , que corresponde ao ácido carboxílico.

Os óleos de cana apresentaram bandas de absorção nas regiões de aproximadamente 2855 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} (grupo funcional CH₃); 2921 cm^{-1} e 721 cm^{-1} (grupo funcional CH₂); 1373 cm^{-1} (íon carboxilato, -COO⁻); 1104 cm^{-1} e 1721 cm^{-1} (ácido carboxílico); 1167 cm^{-1} e 1721 cm^{-1} (que correspondem a presença de ligação éster) e 966 cm^{-1} , que corresponde ao grupo funcional (C=C). A intensidade com que aparece a banda de absorção na região de 1721 cm^{-1} , provavelmente é devido à presença de um grande teor de ácidos carboxílicos. As

frações de óleo apresentaram bandas características de éster (1167 cm^{-1}), devido à pequena quantidade de cera remanescente nesta fração.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que as três frações (cera purificada, cera dura e óleo) apresentaram espectros de absorção com o mesmo perfil, diferindo apenas na intensidade das bandas de absorção.

4.3.1.3. Composição em ácidos graxos das frações de cera e óleo

Os ácidos graxos das amostras de ceras purificadas e duras de cana-de-açúcar foram principalmente os saturados de cadeia normal e longa, de 16 a 34 carbonos, com uma predominância do ácido palmítico (C16:0) e octacosanóico (C28:0), conforme apresentado nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14. Composição em ácidos graxos das ceras purificadas de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.

Ácido graxo	%	
	Cera purificada de cana orgânica	Cera purificada de cana mista
14:0	-	-
16:0	25,7 ^a	22,1 ^a
18:3	10,7 ^a	10,6 ^a
18:1 + 18:2	10,0 ^a	10,8 ^a
18:0	4,6 ^a	3,8 ^b
20:1	0,7 ^a	0,7 ^a
20:0	2,1 ^a	2,1 ^a
22:0	1,7 ^a	1,7 ^a
24:0	3,8 ^a	3,7 ^a
26:0	2,8 ^a	2,8 ^a
28:0	20,0 ^a	22,1 ^a
30:0	11,3 ^a	12,1 ^a
32:0	3,4 ^a	3,8 ^b
34:0	3,2 ^a	3,7 ^a

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância). O desvio padrão máximo foi de 0,4 para C16:0 e C30:0.

Tabela 15. Composição em ácidos graxos das ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio.

Ácido graxo	%	
	Cera dura de cana orgânica	Cera dura de cana mista
14:0	-	-
16:0	37,3 ^a	39,7 ^a
18:3	2,3 ^a	1,6 ^a
18:1 + 18:2	7,8 ^a	7,9 ^a
18:0	3,8 ^a	3,9 ^a
20:1	-	-
20:0	2,0 ^a	2,9 ^b
22:0	2,2 ^a	2,6 ^a
24:0	3,9 ^a	4,5 ^a
26:0	2,5 ^a	2,4 ^b
28:0	19,7 ^a	17,9 ^b
30:0	9,2 ^a	9,1 ^b
32:0	4,6 ^a	3,8 ^b
34:0	4,5 ^a	3,8 ^a

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância). O desvio padrão máximo foi de 0,6 para o C16:0.

As amostras de ceras purificadas de cana orgânica e mista apresentaram 78,6% e 77,9% de ácidos graxos saturados, respectivamente. O ácido graxo insaturado que aparece em maior proporção é o linolênico (C18:3), representando aproximadamente 10% dos ácidos graxos presentes nas ceras purificadas de cana orgânica e mista. Os resultados, apresentados na Tabela 14, mostraram que as ceras purificadas de cana-de-açúcar orgânica e mista diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si apenas na proporção relativa do ácido esteárico (C18:0) e do ácido dotriacontanóico (C32:0). A Figura 15 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos e álcoois graxos das ceras purificadas.

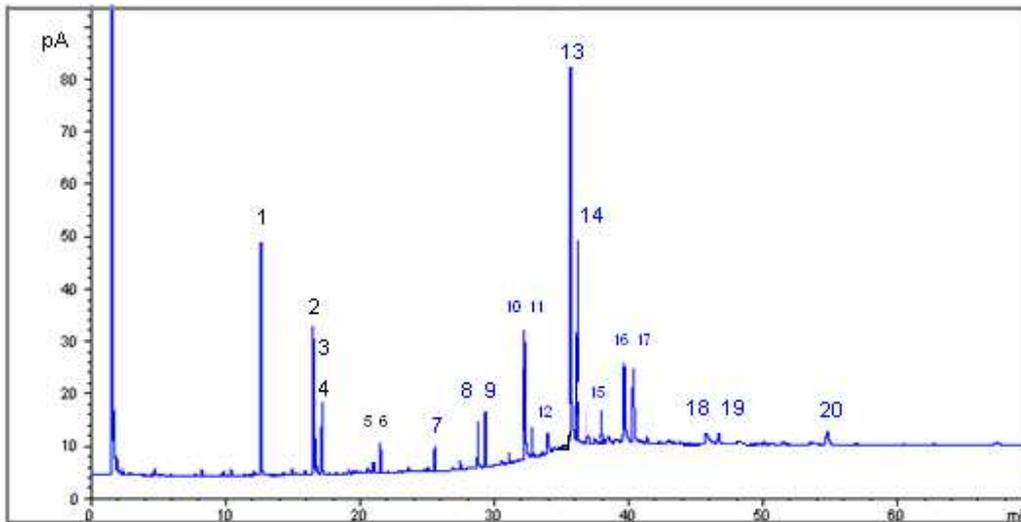


Figura 15. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em cera purificada de cana-de-açúcar mista (Metodologia HARTMANN & LAGO, 1973). 1: ácido palmítico; 2: ácido linolênico; 3: ácidos linoléico e oléico; 4: ácido esteárico; 5: ácido eicosenóico; 6: ácido araquídico; 7: ácido beênico; 8: tetracosanol; 9: ácido tetracosanóico; 10: hexacosanol; 11: ácido hexacosanóico; 12: heptacosanol; 13: octacosanol; 14: octacosanóico; 15: nonacontanol; 16: triacontanol; 17: ácido triacontanóico; 18: dotriacontanol; 19: ácido dotriacontanóico; 20: ácido tetratriacontanóico.

As amostras de ceras duras de cana orgânica e mista apresentaram 89,7% e 90,6% de ácidos graxos saturados, respectivamente. Os resultados, apresentados na Tabela 15, mostraram que houve diferença ao nível de 5% de significância na proporção relativa dos seguintes ácidos graxos presentes nas ceras duras de cana orgânica e mista: palmítico (C16:0), araquídico (C20:0), hexacosanóico (C26:0), octacosanóico (C28:0), triacontanóico (C30:0), dotriacontanóico (C32:0). A Figura 16 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos e álcoois graxos das ceras duras.

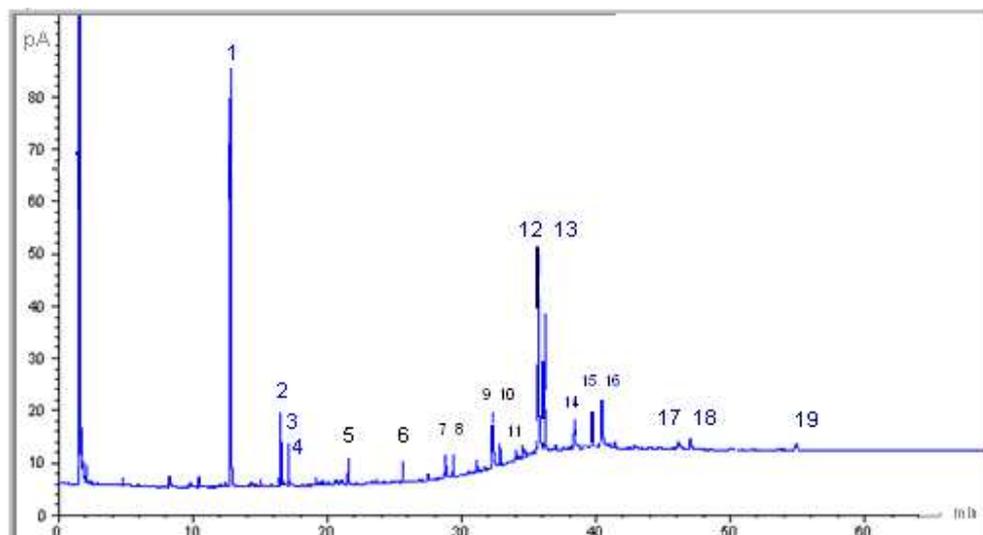


Figura 16. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em cera dura de cana-de-açúcar mista (Metodologia HARTMANN & LAGO, 1973). 1: ácido palmítico; 2: ácido linolênico; 3: ácidos linoléico e oléico; 4: ácido esteárico; 5: ácido araquídico; 6: ácido beênico; 7: tetracosanol; 8: ácido tetracosanóico; 9: hexacosanol; 10: ácido hexacosanóico; 11: heptacosanol; 12: octacosanol; 13: octacosanóico; 14: nonacontanol; 15: triacontanol; 16: ácido triacontanóico; 17: dotriacontanol; 18: ácido dotriacontanóico; 19: ácido tetratriacontanóico.

Analisando-se as Tabela 14 e 15, pode-se observar que as ceras purificada e dura de cana mista diferiram entre si quanto à composição em ácidos graxos. A proporção relativa dos ácidos palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:1 + C18:2), araquídico (C20:0), beênico (C22:0), tetracosanóico (C24:0), octacosanóico (C28:0) e triacontanóico (C30:0) presentes nas duas frações apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). Verifica-se também que as ceras purificada e dura de cana orgânica apresentaram composição em ácidos graxos distinta, já que as amostras diferiram-se significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos seguintes ácidos graxos: palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1), eicosenóico (C20:1), araquídico (C20:0), tetracosanóico (C24:0) e hexacosanóico (C26:0).

Nuissier *et al.* (2002) utilizaram o resíduo de fermentação e destilação de caldo de cana para a extração de cera com ciclohexano. A fração de cera insolúvel em metanol, acetona e isooctano foi submetida à análise por CG/MS para identificação e composição de seus componentes. A fração de cera analisada apresentou os ácidos palmítico (C16:0, 42%), esteárico (C18:0, 7%), oléico (C18:1, 9%), linoléico (C18:2, 7%) e octacosanóico (C28:0, 7%), como principais ácidos graxos. Observa-se que os resultados encontrados pelos autores diferenciaram-se dos apresentados nas Tabelas 14 e 15. Isso é provavelmente devido ao emprego de matéria-prima e procedimentos de extração e purificação diferentes dos aplicados neste projeto.

Pelos resultados obtidos, observa-se que a composição das ceras purificadas de cana foi similar, já que houve diferença significativa somente na proporção dos ácidos graxos esteárico e dotriacontanóico. No entanto, as ceras duras de cana-de-açúcar diferiram entre si quanto à composição em ácidos graxos. A Tabela 16 apresenta a composição percentual dos ácidos graxos presentes na fração óleo.

Tabela 16. Composição percentual de ácidos graxos dos óleos de cana obtidos pelo Método de Álcool Frio.

Ácido graxo	%	
	Óleo de cana orgânica	Óleo de cana mista
14:0	1,1 ^a	0,9 ^b
16:0	33,1 ^a	33,7 ^a
18:3	23,6 ^a	24,4 ^b
18:1 + 18:2	20,6 ^a	22,4 ^b
18:0	4,8 ^a	4,8 ^a
20:1	2,1 ^a	1,4 ^b
20:0	1,1 ^a	1,1 ^a
22:0	0,6 ^a	0,6 ^a
24:0	0,7 ^a	0,6 ^a
26:0	-	-
28:0	-	-
30:0	12,3 ^a	10,1 ^a
32:0	-	-
34:0	-	-

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância). O desvio padrão máximo foi de 0,5 para o C16:0.

Observa-se que os óleos de cana-de-açúcar são compostos basicamente por cinco ácidos graxos principais: palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1) e triacontanóico (C30:0), os quais, somados, constituem 89,7% e 90,6% da composição da fração óleo de cana orgânica e mista respectivamente. A presença do ácido triacontanóico na composição dos óleos é explicada pelo teor de cera remanescente nestas frações.

O óleo de cana orgânica apresentou em sua composição 53,7% de ácidos graxos saturados e 46,3% de ácidos graxos insaturados. O óleo de cana mista apresentou 51,8% de ácidos graxos saturados e 48,2% de ácidos graxos insaturados. Conforme a Tabela 16, observa-se que a composição do óleo de cana mista e orgânica difere estatisticamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos ácidos mirístico (C14:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1) e eicosenóico (C20:1). A Figura 17 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos da fração óleo.

Conforme as Tabelas 6, 11 e 12, o índice de iodo sofreu uma redução significativa como resultado do processo de purificação das ceras brutas de cana, indicando que a fração mais insaturada das amostras foi separada juntamente com os triglicerídios e ácidos graxos livres (fração oleosa) presentes nas ceras brutas. Essas observações podem ser perfeitamente correlacionadas aos resultados de composição das amostras em ácidos graxos. Como resultado do processo de purificação, houve uma redução dos ácidos graxos insaturados nas amostras de ceras purificada e dura de cana-de-açúcar, ao passo que a proporção relativa desses ácidos, originalmente presentes nas ceras brutas, apresentou uma concentração significativa na fração óleo (Tabela 16).

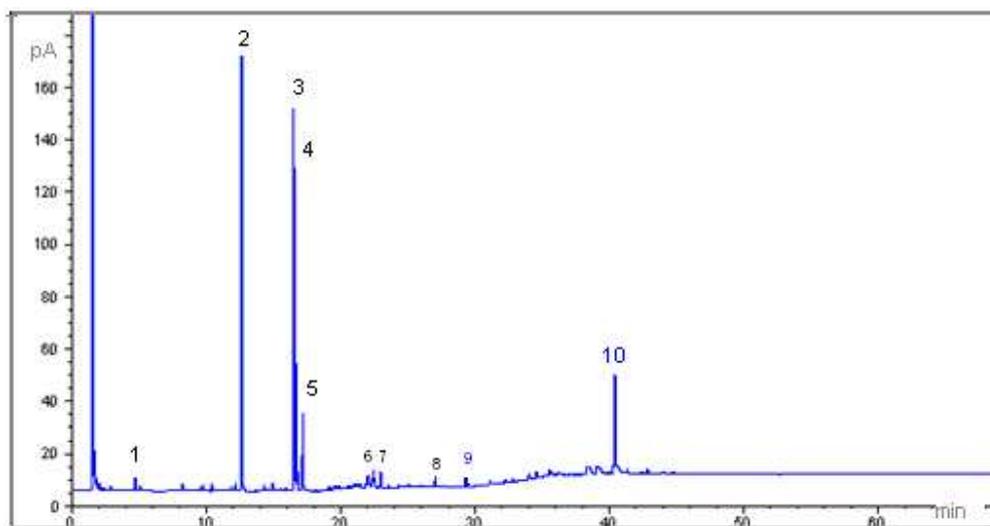


Figura 17. Cromatograma dos ácidos em óleo de cana-de-açúcar mista (Metodologia HARTMANN & LAGO, 1973). 1: ácido mirístico; 2: ácido palmítico; 3: ácido linolênico; 4: ácidos linoléico e oléico; 5: ácido esteárico; 6: ácido eicosenóico; 7: ácido araquídico; 8: ácido beênico; 9: ácido tetracosanóico; 10: ácido tetratriacontanóico.

O processo de purificação promoveu a concentração dos ácidos graxos de cadeia longa, de 24 a 34 carbonos, e redução na porcentagem relativa dos ácidos graxos de cadeia curta, de 12 a 18 carbonos, e redução na porcentagem relativa dos ácidos graxos de cadeia média, de 18 a 24 carbonos, na fração de cera purificada de cana. Conforme ilustrado nas Tabelas 7 e 14, os ácidos graxos palmítico, linolênico, linoléico e oléico representam juntos aproximadamente 60% do total de ácidos graxos nas amostras de cera bruta de cana e cerca de 43% a 46% nas ceras purificadas.

Como resultado do processo de purificação, observa-se que as frações de cera dura apresentaram uma proporção maior de ácido palmítico em relação às ceras brutas. Entretanto, a purificação promoveu a concentração dos ácidos

graxos de cadeia longa, de 24 a 32 carbonos, e a redução na porcentagem relativa dos ácidos graxos de cadeias menores nas frações de cera dura. Verifica-se que os ácidos graxos palmítico, linolênico, linoléico e oléico representam juntos aproximadamente 60% do total de ácidos graxos nas amostras de cera bruta de cana e cerca de 47% a 49% nas frações de cera dura. Isso indica que os ácidos graxos de cadeia normal fazem parte da fração oleosa da cera bruta, como pode ser observado na Figura 18.

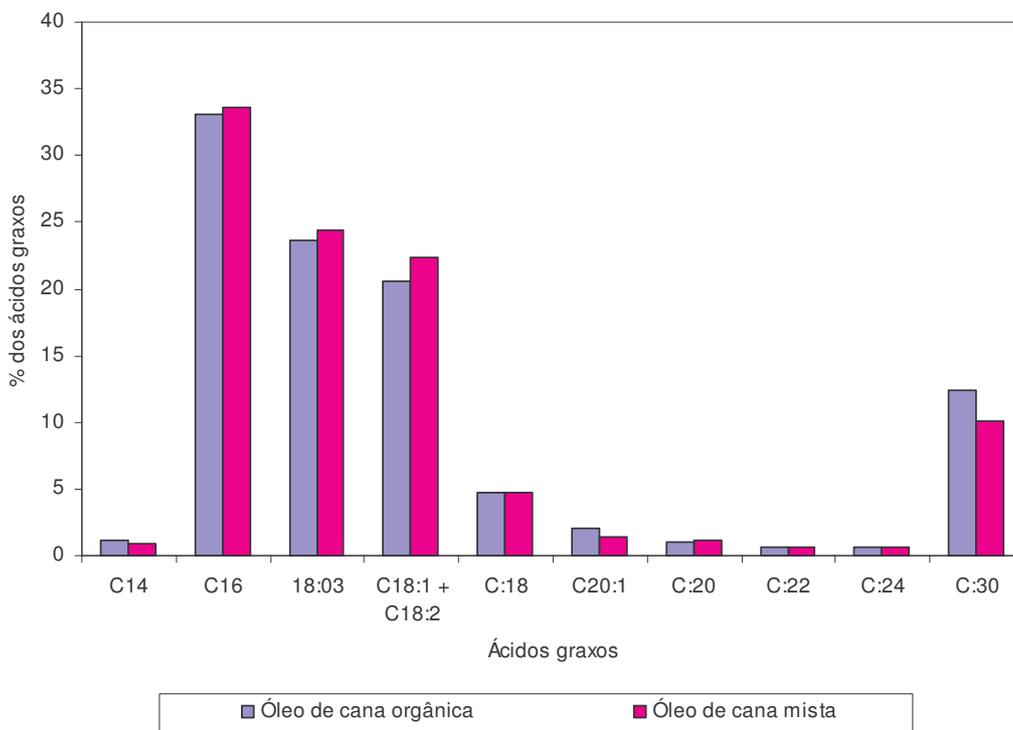


Figura 18. Comparação entre a contribuição de ácidos graxos na composição dos óleos de cana de açúcar obtidos pelo Método de Álcool Frio.

4.3.1.4. Composição em álcoois graxos das frações de cera e óleo

Na determinação de álcoois graxos, segundo a metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003), as amostras de cera analisadas apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 32 carbonos, sendo que o principal componente nas ceras purificadas e duras de cana-de-açúcar foi o octacosanol ($C_{28}H_{57}OH$). As Tabelas 17 e 18 apresentam a composição em álcoois graxos das amostras analisadas (proporção relativa dos álcoois graxos totais).

Tabela 17. Composição em álcoois graxos de ceras purificadas de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio (determinados pelo Método de Grignard*)**.

Álcool graxo*	%			
	Cera purificada de cana orgânica	Desvio padrão	Cera purificada de cana mista	Desvio padrão
24:0	1,0 ^a	0,1	1,4 ^a	0,1
26:0	13,1 ^a	0,4	13,7 ^a	0,8
27:0	3,2 ^a	0,2	3,8 ^a	0,2
28:0	62,4 ^a	1,1	62,9 ^a	0,9
29:0	6,0 ^a	0,2	3,5 ^b	0,1
30:0	9,8 ^a	0,8	10,5 ^a	0,7
32:0	4,4 ^a	0,1	4,1 ^a	0,1
34:0	-	-	-	-

* Pina *et al.* 1997 adaptado por Vieira, 2003. ** Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Tabela 18. Composição em álcoois graxos de ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Frio (determinados pelo Método de Grignard*)**.

Álcool graxo*	%			
	Cera dura de cana orgânica	Desvio padrão	Cera dura de cana mista	Desvio padrão
24:0	3,2 ^a	0,2	2,6 ^b	0,2
26:0	18,0 ^a	0,9	16,9 ^b	0,9
27:0	7,0 ^a	0,5	6,9 ^a	0,4
28:0	53,1 ^a	1,3	54,4 ^b	1,2
29:0	6,2 ^a	0,5	5,6 ^a	0,4
30:0	9,4 ^a	0,7	9,4 ^a	0,7
32:0	3,1 ^a	0,2	4,2 ^b	0,4
34:0	-	-	-	-

* Pina *et al.* 1997 adaptado por Vieira, 2003.

** Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Analisando-se a Tabela 17, pode-se observar que a composição em álcoois graxos das ceras purificadas de cana orgânica e mista apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) somente na proporção relativa de nonacosanol ($C_{29}H_{61}OH$). A cera purificada de cana orgânica apresentou maior proporção de álcool graxo de cadeia mais longa (nonacosanol). Nas duas amostras, o octacosanol contribuiu com mais de 62% do total de álcoois graxos. A Figura 19

apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil dos álcoois graxos das ceras purificadas de cana.

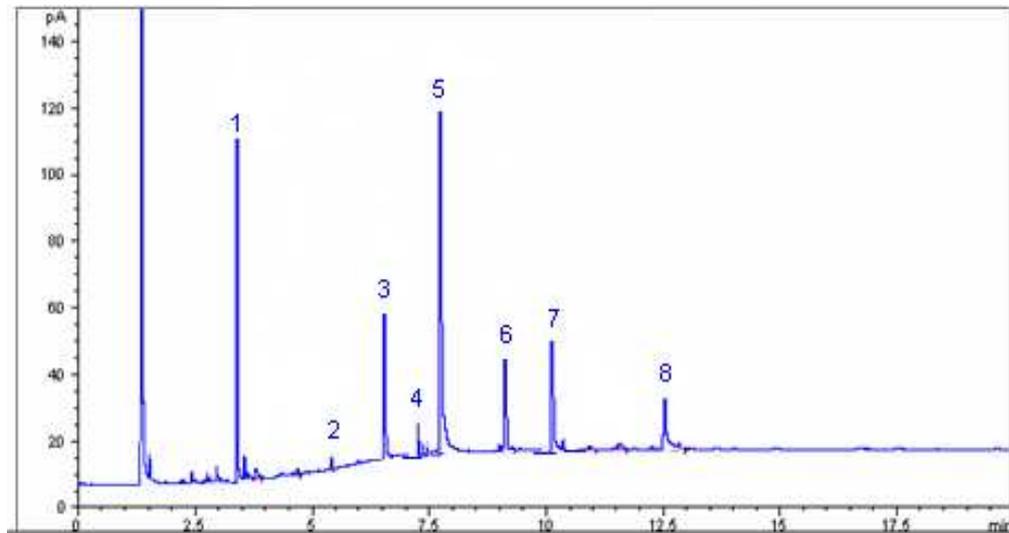


Figura 19. Cromatograma de álcoois graxos das ceras purificadas de cana-de-açúcar. 1: padrão interno eicosanol; 2: tetracosanol; 3: hexacosanol; 4: heptacosanol; 5: octacosanol; 6: nonacosanol; 7: triacontanol; 8: dotriacontanol.

Os resultados, apresentados na Tabela 18, mostraram que não houve diferença ao nível de 5% de significância na proporção relativa dos seguintes álcoois graxos presentes nas ceras duras de cana orgânica e mista: heptacosanol (C27:0), nonacosanol (C29:0) e triacontanol (C30:0). Nas duas amostras, o octacosanol contribuiu com mais de 53% do total de álcoois graxos. A Figura 20 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil dos álcoois graxos das ceras duras de cana.

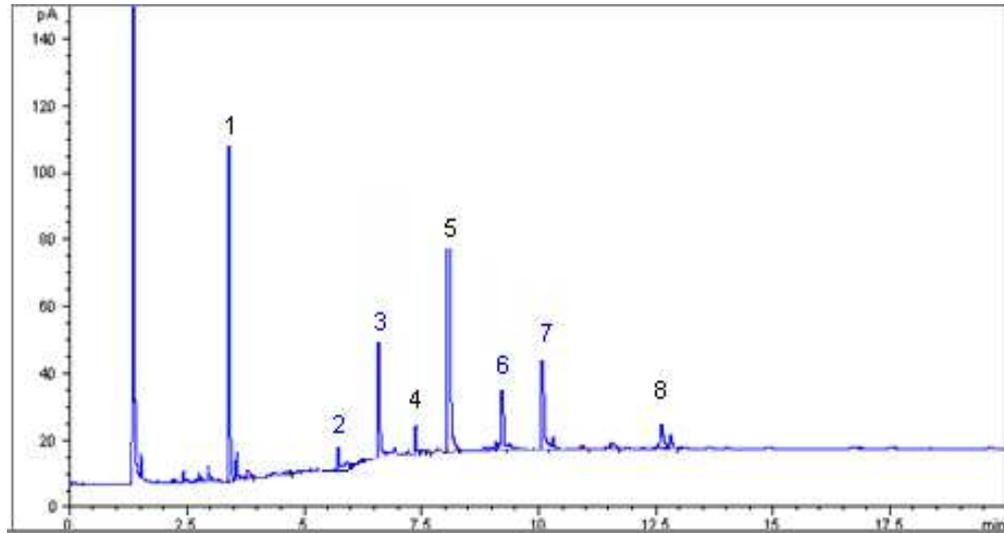


Figura 20. Cromatograma de álcoois graxos das ceras duras de cana-de-açúcar. 1: padrão interno eicosanol; 2: tetracosanol; 3: hexacosanol; 4: heptacosanol; 5: octacosanol; 6: nonacosanol; 7: triacontanol; 8: dotriacontanol.

Comparando-se estatisticamente a composição em álcoois graxos, observa-se que as amostras de ceras purificada e dura de cana orgânica não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa do nonacosanol (C29:0), triacontanol (C30:0) e dotriacontanol (C32:0). As ceras purificada e dura de cana mista não diferiram significativamente ($p < 0,05$) em relação à proporção relativa do triacontanol (C30:0) e dotriacontanol (C32:0).

Analisando-se as Tabelas 17 e 18, pode-se observar que as ceras purificadas apresentaram maiores proporções de octacosanol que as ceras duras de cana. A proporção relativa deste álcool graxo é, em média, 16,4% maior nas ceras purificadas.

Os resultados apresentados pelas ceras purificadas de cana-de-açúcar orgânica e mista foram similares aos obtidos por Nussier *et al.* (2002), onde a

proporção relativa de octacosanol foi de 63%. Em estudo conduzido por Vieira (2003), o octacosanol contribuiu com 67,3% e 67,7% do total de álcoois graxos presentes em cera purificada de cana orgânica e queimada, respectivamente.

A determinação do teor de álcoois graxos totais nas amostras foi realizada considerando-se que todos os álcoois presentes nas ceras de cana-de-açúcar apresentam o mesmo fator de resposta ao detector que o octacosanol. Desta forma, construiu-se uma curva de calibração (Figura 9) para o octacosanol, utilizando-se o eicosanol (C20:0) como padrão interno. Os valores resultantes são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Teor de álcoois graxos nas frações de ceras de cana-de-açúcar obtida pelo Método de Álcool Frio.

Amostra	Teor (%) [*]	Desvio padrão
Cera purificada de cana orgânica	39,13 ^a	1,89
Cera purificada de cana mista	39,87 ^a	1,77
Cera dura de cana orgânica	19,01 ^b	1,64
Cera dura de cana mista	19,35 ^b	1,53

^{*} Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

As amostras de cera purificada de cana orgânica e mista não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) no teor de álcoois graxos totais. Observa-se também, que as amostras de cera dura de cana orgânica e mista não diferiram entre si quanto ao teor de álcoois graxos totais. No entanto, o teor em álcoois graxos das frações de cera purificada foi significativamente superior ao das

frações de cera dura. Na fração óleo de cera de cana de açúcar não foi detectada a presença de álcoois graxos.

Os valores encontrados para o teor de álcoois graxos totais foram menores que os observados por García *et al.* (2003). Os autores analisaram as ceras obtidas por processo de purificação com etanol e reportaram valores de 42% em álcoois graxos totais. As amostras de ceras estudadas apresentaram álcoois graxos saturados de 22 a 32 carbonos.

Nuissier *et al.* (2002) saponificaram e analisaram a fração de cera insolúvel em metanol, acetona e isooctano por CCD analítica para quantificação dos seus componentes. A fração de cera apresentou 32% de álcoois graxos totais. Observa-se, que os resultados encontrados pelos autores diferem dos apresentados na Tabela 19. Isso é provavelmente devido ao emprego de matéria-prima e procedimentos de extração e purificação diferentes dos aplicados neste projeto.

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as ceras duras de cana orgânica e mista apresentaram composição diferente em álcoois graxos, já que as amostras diferiram-se significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos principais álcoois graxos presentes. As ceras purificadas de cana orgânica e mista também apresentaram composição diferente em álcoois graxos. Apesar de diferirem ($p < 0,05$) somente na proporção de nonacosanol, esta diferença foi de aproximadamente 41,7%.

Como resultado do processo de purificação, houve uma concentração do octacosanol nas frações de cera purificada e uma redução nas frações de cera dura. A proporção relativa deste álcool graxo aumentou em média 8,8% nas ceras purificadas e reduziu aproximadamente 6,6% nas ceras duras, em comparação com a porcentagem relativa deste álcool nas ceras brutas. A Figura 21 ilustra a distribuição dos tamanhos de cadeia dos ácidos graxos das amostras analisadas.

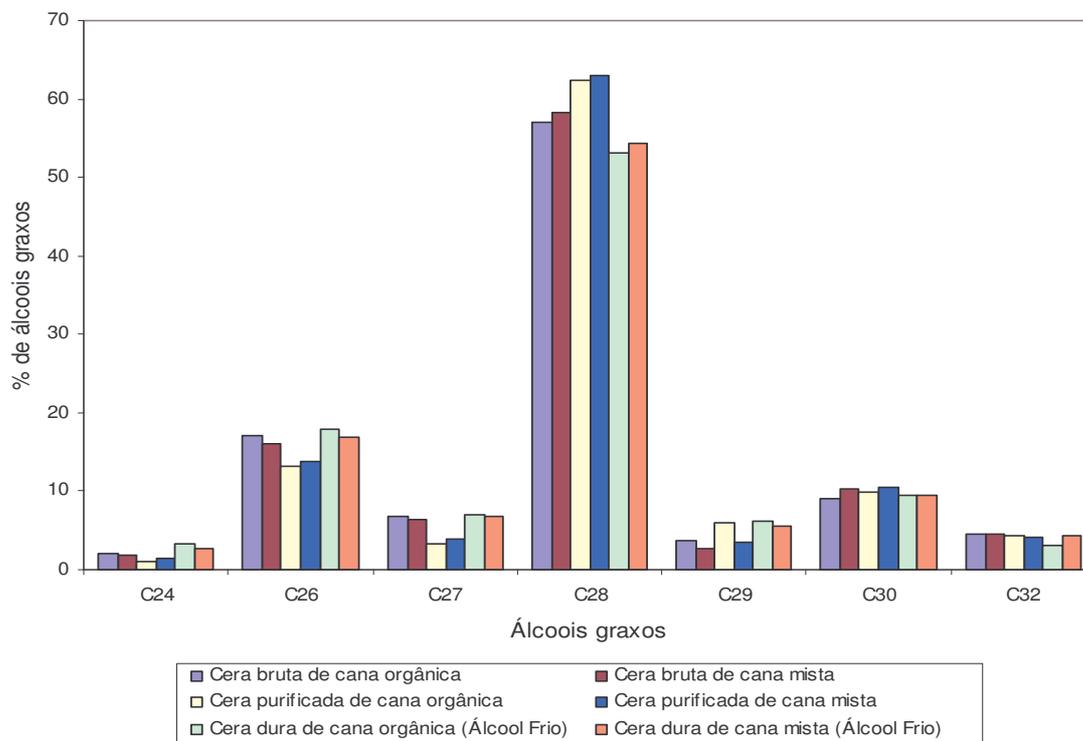


Figura 21. Comparação entre os teores de álcoois graxos de cadeia longa presentes em frações de cera de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio e cera bruta.

As Tabelas 20 e 21 apresentam a composição em álcoois graxos das frações de cera de cana orgânica e mista determinada segundo a metodologia proposta por HARTMANN & LAGO (1973).

Da mesma maneira como foi observado na metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003), as frações de cera de cana orgânica e mista analisadas apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 32 carbonos, sendo que o principal componente nas ceras brutas de cana-de-açúcar foi o octacosanol ($C_{28}H_{57}OH$).

Tabela 20. Composição percentual de álcoois graxos das ceras purificadas de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio.

Álcool graxo*	% de área do cromatograma			
	Cera purificada de cana orgânica	Desvio padrão	Cera purificada de cana mista	Desvio padrão
24:0	2,7 ^a	0,1	2,7 ^a	0,2
26:0	11,8 ^a	0,3	11,8 ^a	0,2
27:0	3,8 ^a	0,2	4,3 ^b	0,2
28:0	62,8 ^a	0,4	63,4 ^b	0,4
29:0	5,5 ^a	0,2	3,8 ^b	0,2
30:0	9,9 ^a	0,2	10,5 ^b	0,3
32:0	3,6 ^a	0,1	3,5 ^a	0,2
34:0	-	-	-	-

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Tabela 21. Composição percentual de álcoois graxos das ceras duras de cana obtidas pelo Método de Álcool Frio.

Álcool graxo*	%			
	Cera dura de cana orgânica	Desvio padrão	Cera dura de cana mista	Desvio padrão
24:0	4,4 ^a	0,3	4,1 ^b	0,2
26:0	14,6 ^a	0,6	14,3 ^b	0,5
27:0	6,4 ^a	0,1	6,4 ^a	0,3
28:0	53,6 ^a	1,0	55,0 ^b	0,8
29:0	7,1 ^a	0,3	6,6 ^a	0,4
30:0	10,1 ^a	0,3	9,9 ^a	0,6
32:0	3,9 ^a	0,1	3,8 ^b	0,1
34:0	-	-	-	-

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Observa-se que a composição em álcoois graxos das ceras purificadas de cana orgânica e mista não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção de tetracosanol (C24:0), hexacosanol (C26:0) e dotriacontanol (C32:0). O octacosanol contribuiu com mais de 62% do total de álcoois graxos presentes nestas frações. A Figura 15 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de álcoois graxos e ácidos graxos presentes nas ceras purificadas de cana.

Os resultados, apresentados na Tabela 21, mostraram que não houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa dos seguintes álcoois graxos presentes nas ceras duras de cana orgânica e mista: heptacosanol (C27:0), nonacosanol (C:29) e triacosanol (C30:0). Nas duas amostras, o octacosanol contribuiu com mais de 53% do total de álcoois graxos. A Figura 16 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de álcoois graxos e ácidos graxos presentes nas ceras duras de cana.

Analisando-se as Tabelas 20 e 21, pode-se observar que as ceras purificada e dura de cana orgânica diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si quanto à composição em álcoois graxos. A proporção relativa dos álcoois hexacosanol (C26:0), heptacosanol (C27:0), octacosanol (C28:0), nonacosanol (C29:0) e dotriaacosanol (C32:0) presentes nas duas frações apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). Porém, as ceras purificada e dura de cana mista apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa de tetracosanol (C24:0), octacosanol (C:28) e nonacosanol (C29:0).

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as ceras duras de cana orgânica e mista apresentaram composição diferente em álcoois graxos, já que as amostras diferiram significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos principais álcoois graxos presentes. As ceras purificadas de cana orgânica e mista também diferiram entre si quanto à composição em álcoois graxos.

Comparando-se a composição em álcoois graxos obtidas pelas duas metodologias (HARTMANN & LAGO (1973) e PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003) - Tabelas 17, 18, 20 e 21), pode-se observar que a cera purificada de cana orgânica apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa de tetracosanol (C24:0), hexacosanol (C26:0) e dotriaacosanol (C:32). Entretanto, a composição da cera purificada de cana mista apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) somente na proporção relativa do tetracosanol (C24:0). A cera dura de cana mista diferiu significativamente ($p < 0,05$)

na proporção de tetracosanol (C24:0) e nonacosanol (C29:0) e, na composição da cera dura de cana orgânica, houve diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa de tetracosanol (C24:0) e hexacosanol (C26:0). No geral, verifica-se que os dados obtidos pelas duas metodologias diferiram significativamente ($p < 0,05$), resultando em composição distinta para cada uma das frações de cera de cana.

4.3.1.5. Avaliação do comportamento térmico das frações de cera e óleo

Os resultados das propriedades térmicas de fusão das ceras, obtidos pela Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), são apresentados a seguir. Os termogramas de fusão das frações de cera e óleo de cana-de-açúcar são apresentados nas Figuras 22 a 27.

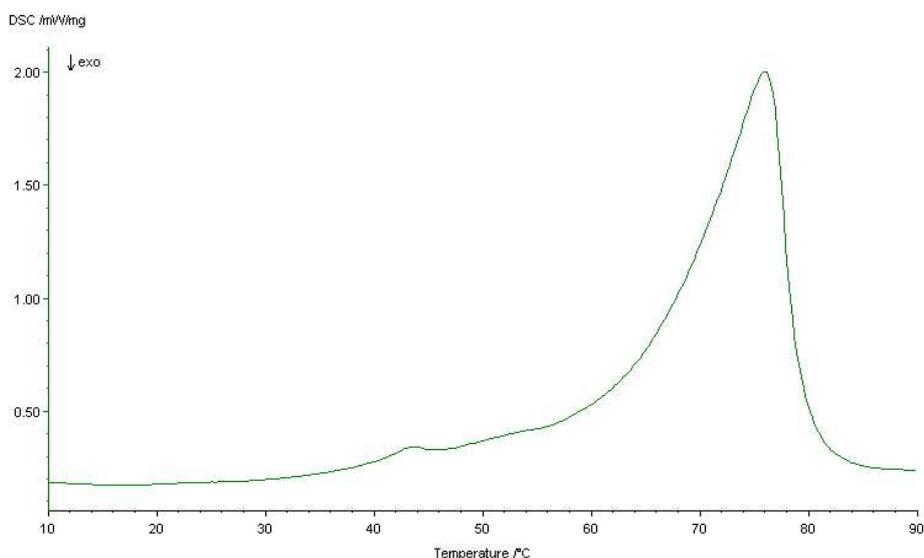


Figura 22. Termograma de fusão da cera purificada de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Frio.

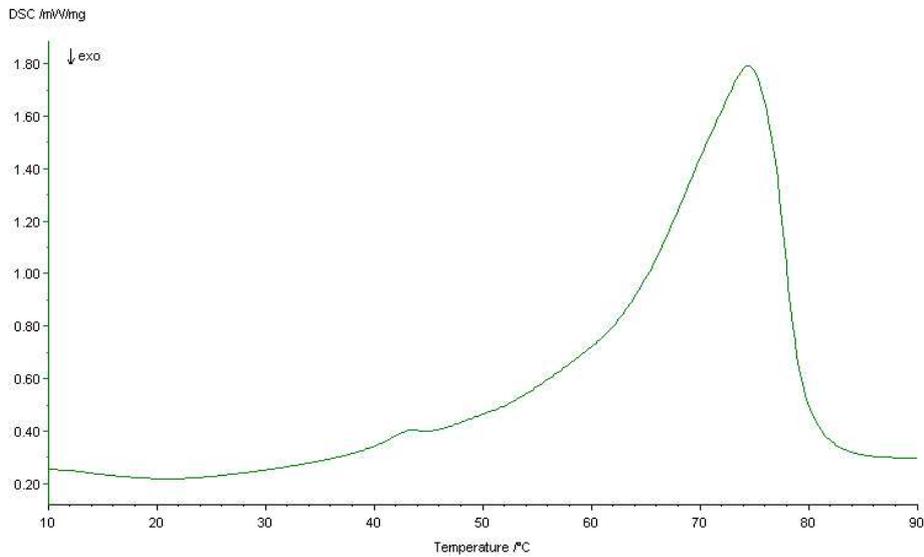


Figura 23. Termograma de fusão da cera purificada de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Frio.

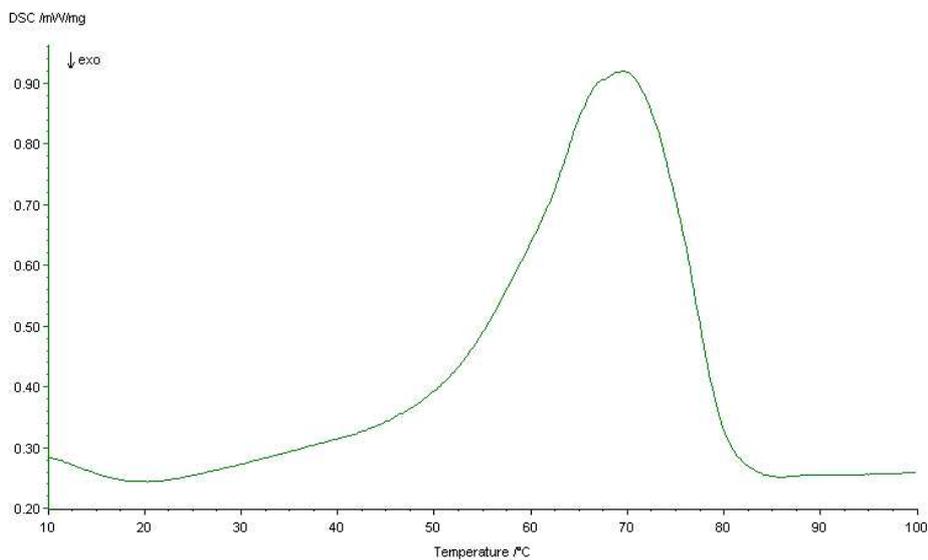


Figura 24. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Frio.

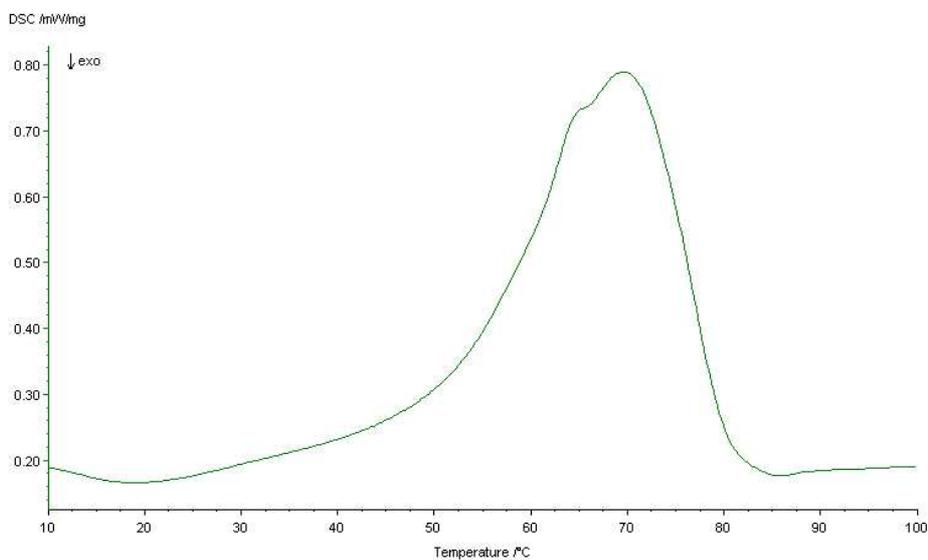


Figura 25. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Frio.

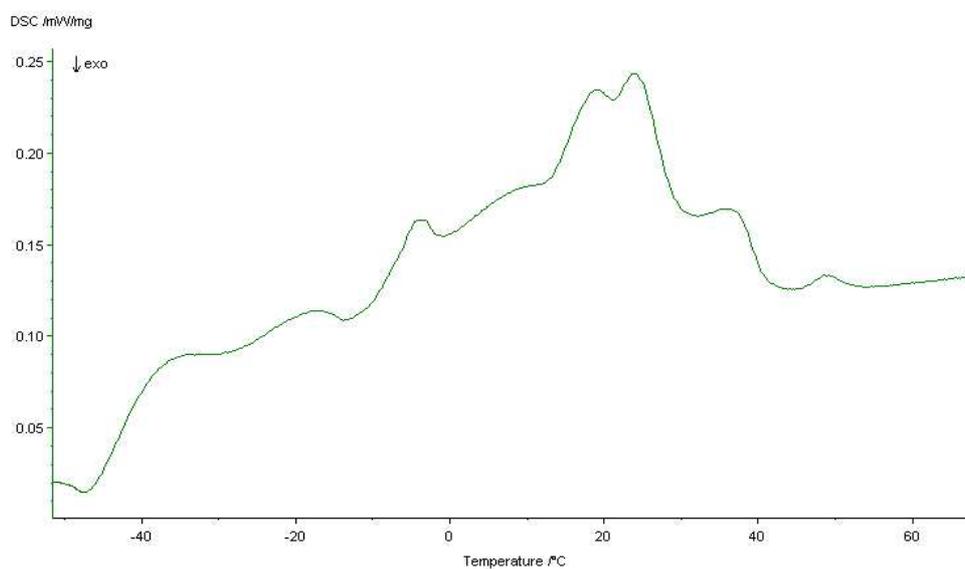


Figura 26. Termograma de fusão do óleo de cana-de-açúcar orgânica obtido pelo Método de Álcool Frio.

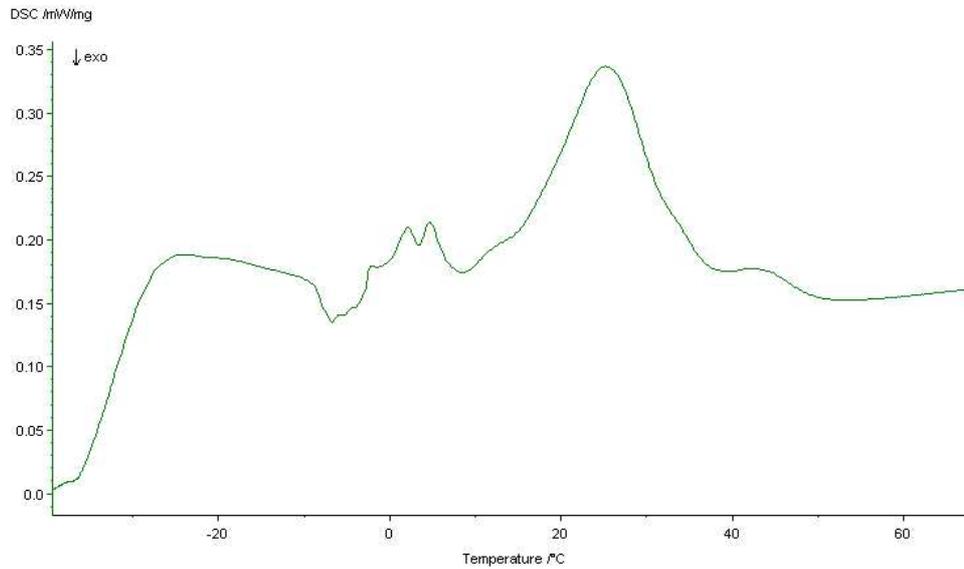


Figura 27. Termograma de fusão do óleo de cana-de-açúcar mista obtido pelo Método de Álcool Frio.

As frações de cera purificada de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram temperatura máxima de fusão (T_{pico}) de 74,4 e 75,1°C, respectivamente. Entretanto, as frações de cera dura apresentaram temperatura máxima de fusão (T_{pico}) de 70,9°C para a cera dura de cana mista e 71,3°C para a cera dura de cana orgânica. Apesar das frações de cera dura apresentarem temperatura máxima de fusão significativamente inferior à das ceras purificadas, observa-se que as frações de cera dura apresentam uma $Tendset$ (temperatura final de fusão) superior à encontrada para as ceras purificadas. A temperatura final de fusão – ($Tendset$) para a cera purificada de cana orgânica foi de 79,5°C e para a cera purificada de cana mista foi de 79,1°C, porém a $Tendset$ apresentada pelas frações de cera dura de cana mista e orgânica foi de 81,8°C e 82,1°C, respectivamente. Isto indica que as frações de cera dura possuem maior temperatura de fusão.

Observou-se que a entalpia de fusão das frações de cera purificada de cana de açúcar mista e orgânica ($142,3 \text{ J.g}^{-1}$ e $145,7 \text{ J.g}^{-1}$, respectivamente) foi maior do que a entalpia das frações de cera duras de cana-de-açúcar ($86,9 \text{ J.g}^{-1}$ e $90,6 \text{ J.g}^{-1}$, respectivamente). Com relação à temperatura de início de fusão – *Tonset* ($^{\circ}\text{C}$), também foram verificadas diferenças entre as frações de cera purificada e cera dura de cana. A *Tonset* das frações de cera dura foi 34°C , enquanto que das ceras purificadas de cana foi a partir de 40°C .

A energia requerida (J.g^{-1}) para as transições de fases e a temperatura de pico (*Tpico*) de fusão das amostras analisadas foram inferiores às obtidas por Vieira (2003), que relatou picos de fusão de $80,9^{\circ}\text{C}$ e $81,7^{\circ}\text{C}$, e entalpias de fusão de $157,9 \text{ J.g}^{-1}$ e $233,1 \text{ J.g}^{-1}$ para cera purificada de cana orgânica e queimada, respectivamente.

Os óleos de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram temperatura máxima de fusão (*Tpico*) entre $23,1$ e $25,1^{\circ}\text{C}$. Porém, verificou-se a presença de uma primeira temperatura de pico em $-3,4^{\circ}\text{C}$ na fração de óleo de cana orgânica e em $4,5^{\circ}\text{C}$ na fração óleo de cana mista. Este comportamento é um indicativo de que os óleos de cana apresentam componentes com diferentes propriedades térmicas.

As frações óleo de cera de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram entalpias de fusão de, respectivamente, $19,8 \text{ J.g}^{-1}$ e $22,4 \text{ J.g}^{-1}$. Com relação à temperatura de início de fusão – (*Tonset* ($^{\circ}\text{C}$)), também não foram verificadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as frações óleo. A *Tonset* do óleo de cana orgânica foi de $-8,9^{\circ}\text{C}$ e do óleo de cana mista foi de $-6,1^{\circ}\text{C}$.

Quando comparadas às ceras brutas e às frações de cera dura, as endotermas de fusão das ceras purificadas de cana-de-açúcar exibiram uma menor faixa de temperatura e um deslocamento para regiões de temperaturas mais elevadas. De acordo com Vieira (2003), picos altos e estreitos e que requerem mais energia para a transição de fases (entalpia) indicam que os

componentes da amostra são de composição homogênea, com propriedades de fusão e formas de cristais semelhantes. Conclui-se, portanto, que o processo de purificação utilizado promoveu a obtenção de um material mais homogêneo quanto à composição em classes de lipídios.

Podem-se relacionar estas mudanças no comportamento térmico aos resultados encontrados para a composição em ácidos e álcoois graxos das ceras brutas e suas frações. Constatou-se, que com o processo de purificação houve uma redução significativa ($p < 0,05$) na proporção dos ácidos ácido palmítico, linolênico, linoléico e oléico, originalmente presentes nas ceras brutas, e uma concentração estatisticamente significativa ($p < 0,05$) do ácido octacosanóico e do octacosanol nas amostras de cera purificada de cana-de-açúcar. Observou-se que a fração óleo presente nas ceras brutas de cana-de-açúcar apresentava altos teores de ácido palmítico, além dos ácidos linolênico, oléico e linoléico, em sua composição. Como esta fração possui grande quantidade de ácidos graxos insaturados, a sua separação das frações de cera foi responsável pelas alterações nos termogramas de fusão das ceras purificadas de cana-de-açúcar (Vieira, 2003).

As frações de cera dura apresentaram temperatura máxima de fusão (T_{pico}) e entalpias de fusão menores que as apresentadas pelas ceras brutas, entretanto, observa-se que as frações de cera dura apresentaram uma $Tendset$ (temperatura final de fusão) superior à encontrada para as ceras brutas. A temperatura final de fusão – ($Tendset$) para a cera dura de cana orgânica foi de 82,1°C, e para a cera dura de cana mista foi de 81,8°C, enquanto a $Tendset$ apresentada pelas ceras brutas de cana mista e orgânica foi de 77,6°C e de 77,8°C, respectivamente. Isto indica que as frações de cera dura possuem maior temperatura de fusão.

A energia requerida ($J.g^{-1}$) para as transições de fases e a temperatura de pico (T_{pico}) de fusão das ceras de abelha e carnaúba são apresentadas na Tabela 22. Comparando-se o comportamento térmico das frações de cera de cana

de açúcar com ceras comerciais de abelha e carnaúba, pode-se observar que as endotermas de fusão das ceras purificadas de cana-de-açúcar foram as que mais se assemelharam com a cera de carnaúba. As frações de cera purificada exibiram um deslocamento para regiões de temperaturas mais elevadas, verificando-se o mesmo na curva de fusão da carnaúba (Figura 28). A cera de abelha apresentou picos de fusão largos (Figura 29), com temperaturas de picos significativamente menores do que a das ceras purificadas e duras de cana de açúcar. A temperatura final de fusão das frações de cera dura e cera purificada de cana foi significativamente ($p < 0,05$) superior a da cera de abelha (68,3°C).

Tabela 22. Parâmetros térmicos obtidos na fusão das ceras de carnaúba e abelha analisadas por DSC

Amostra	Tpico (°C)	Entalpia (J.g ⁻¹)
Cera de abelha	63,3	152,7
Cera de carnaúba	82,6	168,5

*Cada valor é a média de 2 repetições

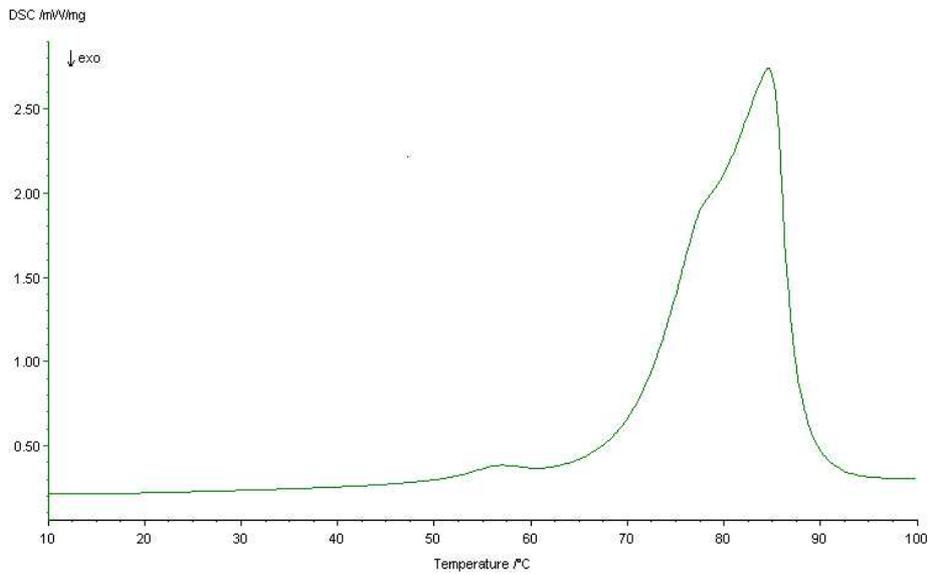


Figura 28: Termograma de fusão da cera de carnaúba.

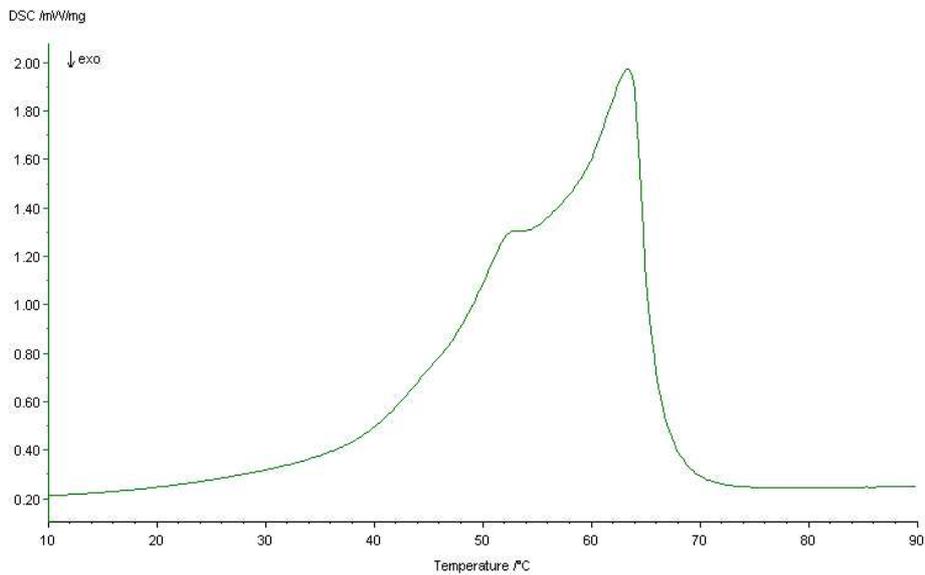


Figura 29: Termograma de fusão da cera de abelha.

Segundo Nussier et al. (2002), a cera de cana-de-açúcar é um potencial substituto para a cera de carnaúba, a qual é amplamente utilizada em indústrias alimentícias, de cosméticos e farmacêuticas. Como as frações de cera purificada de cana-de-açúcar foram as que apresentaram comportamento térmico mais próximo à da cera de carnaúba, verifica-se que estas frações poderiam substituir a cera de carnaúba em algumas aplicações comerciais.

As frações de cera purificada apresentaram comportamento térmico similar, ou seja, não houve diferença quanto ao tipo de cera, se de origem de cana-de-açúcar mista ou orgânica. As frações de cera dura também não diferiram entre si quanto ao comportamento térmico. Entretanto, comparando os resultados obtidos para as frações de cera dura e purificada, observa-se que apresentaram diferença, ou seja, as frações de cera dura e purificada possuem comportamento térmico diferente. As frações óleo de cana orgânica e mista não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si quanto ao comportamento térmico, mas sim, com as outras frações.

4.3.2. Purificação das ceras pelo Método de Álcool Quente

No processo de purificação pelo Método de Álcool Quente, conforme item 3.3.4.3 (Material e Métodos), obtiveram-se duas frações denominadas de “cera mole” e “cera dura”. A cera mole de cana mista apresentou coloração verde escuro e a cera dura apresentou coloração marrom clara. O rendimento do processo de purificação foi de aproximadamente 89,8% ($\pm 1,2$) em cera mole e 9,2% ($\pm 0,7$) em cera dura. A cera mole de cana orgânica apresentou coloração verde escuro e a cera dura apresentou coloração marrom. O rendimento do processo de purificação foi de aproximadamente 88% ($\pm 1,1$) em cera mole e 11,2% ($\pm 0,8$) em cera dura.

Rozário (2006) apresentou um processo de purificação conduzido em escala piloto, utilizando fracionamento com etanol a quente. O rendimento do processo de purificação foi de aproximadamente 55,1% em cera de cana e 42,8% em resina (cera dura). Nos processos de purificação da cera bruta de cana apresentados na literatura, geralmente, se obtém três frações: cera purificada, óleo e resina (cera dura). Rozário (2006) foi a única referência encontrada que purificou a cera bruta obtendo frações de cera e resina (cera dura), sem separar a fração óleo.

4.3.2.1. Caracterização das frações obtidas pelo Método de Álcool Quente

Os resultados das características físico-químicas das frações de cera de cana obtidas pelo Método de Álcool Quente estão apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Comparando-se estatisticamente os valores encontrados para as características físico-químicas, observa-se que as amostras de cera mole de cana orgânica e mista apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) apenas na viscosidade. Na Tabela 24, pode-se observar que os parâmetros penetração e viscosidade apresentaram-se estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) nos dois tipos de ceras duras. A cera mole de cana orgânica apresentou viscosidade significativamente maior que a cera mole de cana mista. A cera dura de cana orgânica apresentou viscosidade significativamente inferior que a cera dura de cana mista.

Tabela 23: Características físico-químicas das ceras moles de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.

Determinações*	Cera mole de cana			
	Orgânica	Desvio padrão	Mista	Desvio padrão
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	34,19 ^a	0,7	33,35 ^a	0,8
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	113,3 ^a	1,4	114,7 ^a	1,1
Índice de Iodo – Wijs (mg I.100g ⁻¹)	43,2 ^a	0,7	43,9 ^a	0,5
Ponto de Fusão (°C)	75,8 ^a	0,8	75,5 ^a	0,5
Ponto de Amolecimento (°C)	75,3 ^a	0,7	75,1 ^a	0,6
Ponto de Gotejamento (°C)	74,6 ^a	0,6	74,5 ^a	0,5
Viscosidade (cP), 90°C	22,6 ^a	0,3	11,1 ^b	0,2
Penetração (1/10 mm), 25°C	7,9 ^a	0,2	7,7 ^a	0,3

* Cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Tabela 24: Características físico-químicas das ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.

Determinações*	Cera dura de cana			
	Orgânica	Desvio padrão	Mista	Desvio padrão
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	18,2 ^a	0,3	17,4 ^a	0,8
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	93,6 ^a	1,7	95,1 ^a	1,5
Índice de Iodo – Wijs (mg I.100g ⁻¹)	17,2	0,7	16,5	0,5
Ponto de Fusão (°C)	79,4 ^a	0,6	79,1 ^a	0,7
Ponto de Amolecimento (°C)	78,9 ^a	0,5	78,6 ^a	0,6
Ponto de Gotejamento (°C)	78,0 ^a	0,8	78,3 ^a	0,7
Viscosidade (cP), 115°C	453,5 ^a	2,1	462,5 ^b	2,3
Penetração (1/10 mm), 25°C	1,7 ^a	0,1	2,0 ^b	0,1

*Cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 23 e 24, observa-se que a cera mole de cana orgânica difere significativamente ($p < 0,05$) da cera dura de cana orgânica em suas propriedades físico-químicas, verificando-se o mesmo para as ceras mole e dura de cana mista. As frações de cera dura apresentaram viscosidade significativamente ($p < 0,05$) superior e valor de penetração significativamente inferior à das frações de cera mole, sendo estas diferenças relevantes a nível tecnológico.

Comparando-se os dados das Tabelas 11 e 23, verificam-se maiores índices de acidez e saponificação para as frações de cera mole em relação às frações de cera purificada. Essas variações devem-se às diferenças existentes entre os métodos de purificação empregados. Os resultados são coerentes, já que pelo Método Álcool Frio obtém-se a separação da fração oleosa. Porém, as ceras moles apresentaram índice de acidez e saponificação pouco menores que as ceras brutas.

Os resultados obtidos com o teste de penetração indicam que a cera dura de cana mista apresentou consistência mais macia que a cera dura de cana orgânica. Verifica-se, também, que as ceras moles de cana mista e orgânica apresentaram consistências similares.

As ceras moles apresentaram índice de iodo significativamente menor que as ceras brutas e maior que as frações de cera purificada e dura. As ceras purificadas e moles apresentaram menor valor de viscosidade que as ceras brutas, enquanto que as ceras duras apresentaram valores extremamente altos. Em relação ao teste de penetração, pode-se observar que as frações de cera dura apresentaram valores significativamente ($p < 0,05$) menores que as ceras brutas. Já as ceras moles apresentaram valores significativamente ($p < 0,05$) maiores que as ceras brutas, porém esta diferença não é relevante tecnologicamente. Os resultados obtidos no teste de penetração para as frações de cera mole podem ser explicados pela separação da fração de cera dura.

As ceras duras de cana obtidas pelos processos de purificação com Álcool Quente e Álcool Frio não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) em relação aos pontos de fusão, amolecimento e gota. Além disso, a viscosidade e penetração apresentadas pelas frações de cera dura, obtidas pelos dois métodos de purificação, são tecnologicamente iguais.

Os resultados encontrados para os índices de saponificação e de acidez das ceras de cana-de-açúcar foram similares aos reportados por WARTH (1947),

onde os índices de saponificação e de acidez variaram de 54 a 148 mg KOH.g⁻¹ e de 8 a 47 mg KOH.g⁻¹, respectivamente. GARCÍA *et al.* (1999) estudaram as ceras obtidas por processo de purificação com etanol e apresentaram valores de índice de saponificação variando de 90 a 100 mg KOH.g⁻¹. O índice de acidez dessas mesmas amostras variou de 25 a 40 mg KOH.g⁻¹. Estudos conduzidos por Bennet (1956) relataram valores de índice de saponificação de 27 a 135 mg KOH.g⁻¹, e de índice de acidez de 9,6 a 23,4 mg KOH.g⁻¹, para ceras de cana, dependendo do grau de pureza da amostra.

Os resultados do índice de iodo das ceras de cana-de-açúcar estiveram próximos aos citados por Warth (1947), que relatou valores de 8 a 40 mg I.100 mg⁻¹, dependendo da origem da cana e do tipo de processo de purificação utilizado. As frações de cera de cana-de-açúcar apresentaram valores de pontos de fusão similares aos resultados obtidos por Azzam (1986), que reportou faixa de fusão de 75° a 82°C.

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que as características físico-químicas das frações de cera mole de cana orgânica e mista são iguais, já que tecnologicamente não há diferença entre as viscosidades. As frações de cera dura também apresentam características físico-químicas idênticas, pois a nível tecnológico não há diferença entre a viscosidade e a penetração apresentadas pelos dois tipos de cera (orgânica e mista).

4.3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das frações de ceras mole e dura

Os principais grupos funcionais das ceras de cana-de-açúcar foram identificados empregando-se a espectrometria no infravermelho. Apresentaram-se somente os espectros das frações de cera de cana mista, pois os espectros infravermelhos são iguais para o mesmo tipo de fração obtida a partir de cera de

cana orgânica e mista. Nas Figuras 30 e 31, estão representados os espectros de absorção no infravermelho das ceras moles e duras de cana. É possível verificar que as ceras apresentam as mesmas bandas, características de sua estrutura química, na região de 1300 a 909 cm^{-1} , que é uma região conhecida como a impressão digital do produto.

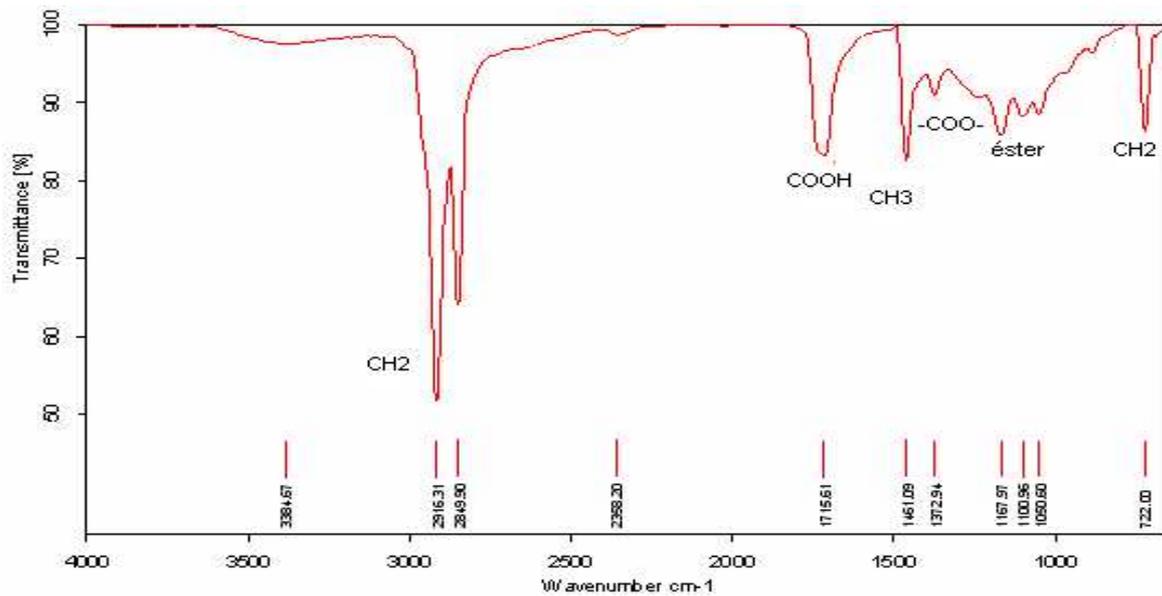


Figura 30: Espectro de absorção no infravermelho da cera mole de cana mista obtida pelo Método de Álcool Quente.

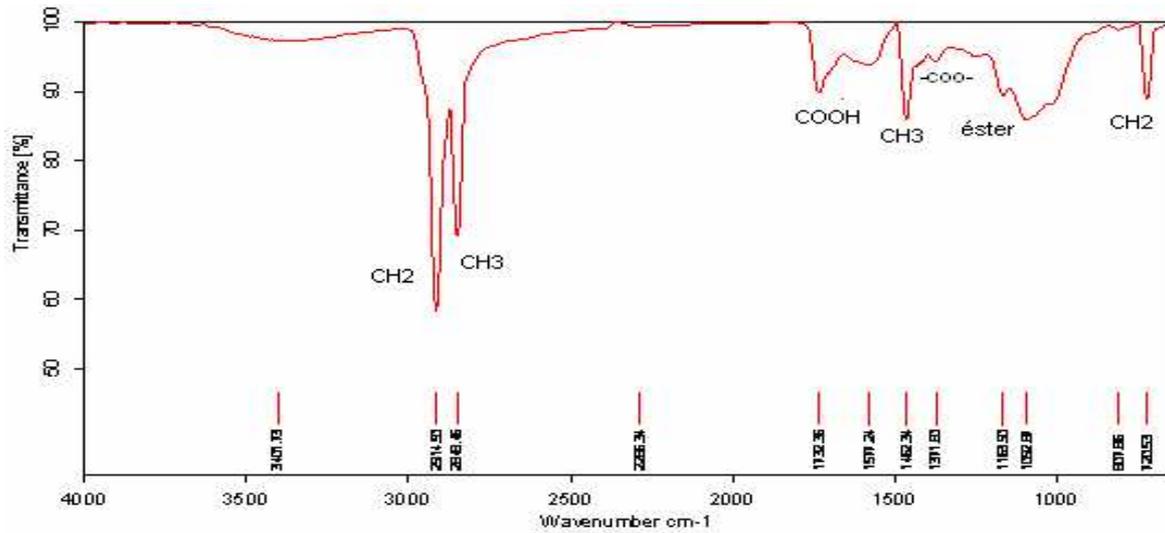


Figura 31: Espectro de absorção no infravermelho da cera dura de cana mista obtida pelo Método de Álcool Quente.

As ceras moles apresentaram bandas de absorção nas regiões de 3397 cm^{-1} (grupo funcional OH); 2849 cm^{-1} e 1461 cm^{-1} (grupo funcional CH₃); 2916 cm^{-1} e 722 cm^{-1} (grupo funcional CH₂); 1372 cm^{-1} e 2358 cm^{-1} (íon carboxilato, -COO-), 1104 cm^{-1} e 1733 cm^{-1} (ácido carboxílico), e 1052 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} e 1733 cm^{-1} , que correspondem à presença de ligação éster.

As ceras duras apresentaram bandas de absorção nas regiões de 3383 cm^{-1} (grupo funcional OH); 2848 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} (grupo funcional CH₃); cm^{-1} e 722 cm^{-1} (grupo funcional CH₂); 2358 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} e 1372 cm^{-1} (íon carboxilato, -COO-); 1082 cm^{-1} (ácido carboxílico), 806 cm^{-1} (que corresponde ao grupo funcional C=C) e 1164 e 1733 cm^{-1} , que correspondem à presença de ligação éster.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que as frações de cera mole e cera dura apresentaram espectros de absorção com o mesmo perfil, diferindo apenas na intensidade das bandas de absorção.

4.3.2.3. Composição em ácidos graxos das frações de ceras mole e dura

Os ácidos graxos presentes nas amostras de cera mole de cana-de-açúcar orgânica e mista foram principalmente os ácidos palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1), octacosanóico (C28:0) e triacontanóico (C30:0), com uma predominância do ácido palmítico, conforme apresentado na Tabela 25.

Os ácidos graxos das amostras de cera dura de cana-de-açúcar orgânica e mista foram principalmente os saturados de cadeia normal e longa, de 16 a 34 carbonos, com uma predominância do ácido palmítico (C16:0) e octacosanóico (C28:0), conforme apresentado nas Tabela 26.

Nuissier *et al.* (2002) utilizaram o resíduo de fermentação e destilação de caldo de cana para a extração de cera com ciclohexano. A fração de cera insolúvel em metanol, acetona e isooctano foi saponificada e submetida à análise por CG/MS para determinação de seus componentes. Os ácidos graxos encontrados foram especialmente os saturados de cadeia normal e longa, de 10 a 30 carbonos. O principal ácido graxo foi o palmítico (C16:0), representando 42% dos ácidos graxos. No entanto, como utilizaram matéria-prima, procedimento de extração e purificação diferentes do que foi aplicado neste trabalho, as proporções relativas de cada ácido graxo não foram as mesmas observadas neste estudo.

Tabela 25. Composição em ácidos graxos de ceras moles de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.

Ácido graxo	%	
	Cera mole de cana orgânica	Cera mole de cana mista
14:0	0,8 ^a	0,6 ^a
16:0	29,6 ^a	26,5 ^b
18:3	14,1 ^a	17,4 ^b
18:1 + 18:2	13,8 ^a	15,7 ^b
18:0	4,6 ^a	4,2 ^a
20:1	1,1 ^a	1,0 ^a
20:0	1,6 ^a	1,6 ^a
22:0	1,2 ^a	1,1 ^a
24:0	2,6 ^a	2,5 ^a
26:0	1,6 ^a	1,6 ^a
28:0	12,0 ^a	12,0 ^a
30:0	12,3 ^a	11,2 ^a
32:0	2,3 ^a	2,2 ^a
34:0	2,2 ^a	2,2 ^a

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância). O desvio padrão máximo foi de 0,4 para C28:0 e C30:0.

Tabela 26. Composição em ácidos graxos de ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.

Ácido graxo	% de área do cromatograma	
	Cera dura de cana orgânica	Cera dura de cana mista
14:0	-	0,5
16:0	39,6 ^a	41,2 ^b
18:3	2,5 ^a	2,1 ^b
18:1 + 18:2	8,7 ^a	8,7 ^a
18:0	4,3 ^a	4,1 ^b
20:1	0,7	-
20:0	2,0 ^a	2,6 ^a
22:0	2,0 ^a	2,5 ^b
24:0	3,5 ^a	4,1 ^a
26:0	2,2 ^a	2,1 ^a
28:0	18,1 ^a	16,3 ^b
30:0	8,3 ^a	8,2 ^b
32:0	4,1 ^a	3,7 ^b
34:0	4,1 ^a	3,7 ^b

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância). O desvio padrão máximo foi de 0,4 para C16:0 e C28:0.

As amostras de cera mole de cana orgânica e mista apresentaram 70,8% e 65,7% de ácidos graxos saturados, respectivamente. O ácido graxo insaturado que aparece em maior proporção é o linolênico (C18:3), representando aproximadamente 14% dos ácidos graxos presentes na cera mole de cana orgânica e 17% dos ácidos graxos presentes na cera mole de cana mista. Os resultados, apresentados na Tabela 25, mostraram que as ceras moles de cana-de-açúcar orgânica e mista diferiram quanto à proporção relativa dos ácidos palmítico (C16:0), linolênico (C18:3), linoléico e oléico (C18:2 + C18:1). A Figura 32 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos e álcoois graxos das ceras moles.

As amostras de ceras duras de cana orgânica e mista apresentaram 88,2% e 89,0% de ácidos graxos saturados, respectivamente. Os ácidos graxos insaturados que aparecem em maior proporção são o linoléico e oléico (C18:2 + C18:1), representando 8,7% dos ácidos graxos presentes na cera dura de cana orgânica e mista. Os resultados, apresentados na Tabela 26, mostraram que as ceras duras de cana-de-açúcar orgânica e mista não apresentaram diferença significativa quanto à proporção relativa dos ácidos linoléico e oléico (C18:2 + C18:1), araquídico (C20:0), tetracosanóico (C24:0) e hexacosanóico (C26:0). A Figura 33 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos e álcoois graxos das ceras duras.

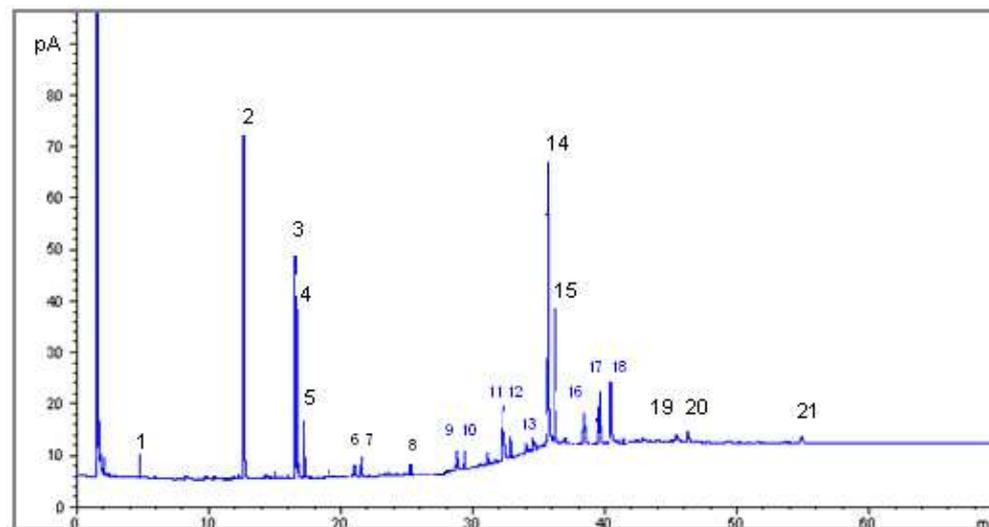


Figura 32. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em ceras moles de cana-de-açúcar mista (Metodologia HARTMANN & LAGO, 1973). 1: ácido mirístico; 2: ácido palmítico; 3: ácido linolênico; 4: ácidos linoléico e oléico; 5: ácido esteárico; 6: ácido eicosenóico; 7: ácido araquídico; 8: ácido beênico; 9: tetracosanol; 10: ácido tetracosanóico; 11: hexacosanol; 12: ácido hexacosanóico; 13: heptacosanol; 14: octacosanol; 15: octacosanóico; 16: nonacontanol; 17: triacontanol; 18: ácido triacontanóico; 19: dotriacontanol; 20: ácido dotriacontanóico; 21: ácido tetratriacontanóico.

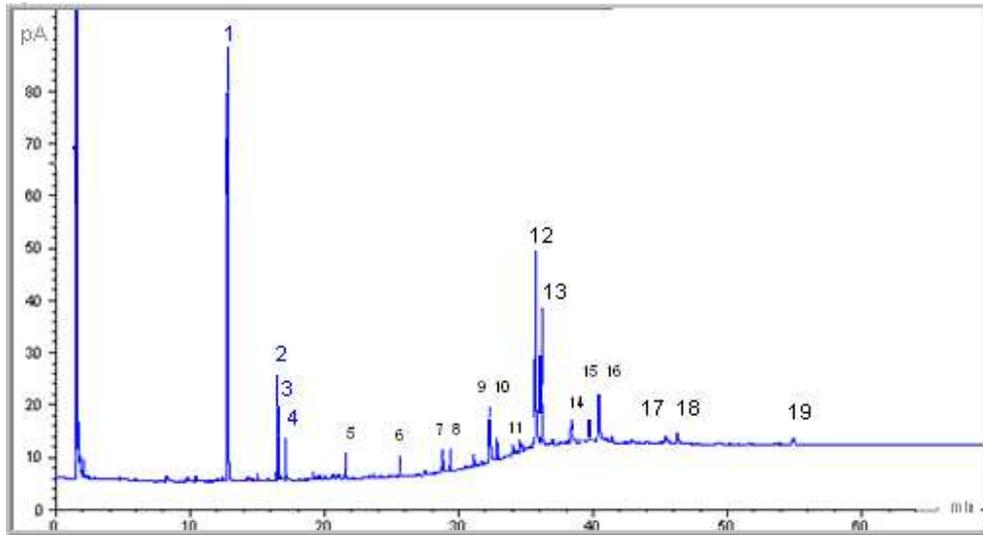


Figura 33. Cromatograma dos ácidos e álcoois graxos em ceras duras de cana-de-açúcar mista (Metodologia HARTMANN & LAGO, 1973). 1: ácido palmítico; 2: ácido linolênico; 3: ácidos linoléico e oléico; 4: ácido esteárico; 5: ácido araquídico; 6: ácido beênico; 7: tetracosanol; 8: ácido tetracosanóico; 9: hexacosanol; 10: ácido hexacosanóico; 11: heptacosanol; 12: octacosanol; 13: octacosanóico; 14: nonacontanol; 15: triacontanol; 16: ácido triacontanóico; 17: dotriacontanol; 18: ácido dotriacontanóico; 19: ácido tetratriacontanóico.

Analisando-se as Tabela 25 e 26, pode-se observar que as ceras mole e dura de cana orgânica não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa dos ácidos esteárico (C18:0), eicosenóico (C20:1), araquídico (C20:0), beênico (C22:0) e hexacosanóico (C26:0). Verifica-se também que as ceras mole e dura de cana mista apresentaram composição em ácidos graxos distinta, já que as amostras não diferiram entre si ($p < 0,05$) apenas na proporção relativa dos ácidos graxos esteárico (C18:0) e hexacosanóico (C26:0).

Pelos resultados obtidos, observa-se que a composição das ceras moles, de cana orgânica e mista, não são iguais, já que apresentaram diferença significativa na proporção relativa dos principais ácidos graxos (palmítico, linolênico, linoléico e oléico). As ceras duras de cana-de-açúcar também diferiram entre si quanto à composição em ácidos graxos.

4.3.2.4. Composição em álcoois graxos das frações de ceras mole e dura

Na determinação de álcoois graxos segundo a metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003), as amostras de cera analisadas apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 32 carbonos, sendo que o principal componente nas ceras moles e duras de cana-de-açúcar foi o octacosanol ($C_{28}H_{57}OH$). As Tabelas 27 e 28 apresentam a composição em álcoois graxos das amostras analisadas (proporção relativa dos álcoois graxos).

Tabela 27. Composição em álcoois graxos das frações de ceras moles de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente (determinados pelo Método de Grignard*)**

Álcool graxo*	%			
	Cera mole de cana orgânica	Desvio padrão	Cera mole de cana mista	Desvio padrão
24:0	1,4 ^a	0,1	1,5 ^a	0,1
26:0	15,7 ^a	0,5	14,8 ^a	0,6
27:0	5,4 ^a	0,3	4,5 ^a	0,2
28:0	59,5 ^a	1,2	60,4 ^a	1,3
29:0	2,1 ^a	0,1	2,9 ^b	0,1
30:0	10,7 ^a	0,6	11,0 ^a	0,8
32:0	5,2 ^a	0,3	5,0 ^a	0,2
34:0	-	-	-	-

* Pina *et al.* 1997 adaptado por Vieira, 2003.

** Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Tabela 28. Composição em álcoois graxos das frações de ceras duras de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente (determinados pelo Método de Grignard*)**

Álcool graxo*	%			
	Cera dura de cana orgânica	Desvio padrão	Cera dura de cana mista	Desvio padrão
24:0	4,6 ^a	0,1	3,7 ^b	0,2
26:0	19,8 ^a	0,8	18,5 ^b	0,7
27:0	6,3 ^a	0,4	5,3 ^b	0,3
28:0	51,1 ^a	1,1	53,3 ^b	1,1
29:0	6,1 ^a	0,3	5,3 ^a	0,3
30:0	8,8 ^a	0,4	8,9 ^a	0,6
32:0	3,1 ^a	0,2	4,9 ^b	0,3
34:0	-	-	-	-

* Pina *et al.* 1997 adaptado por Vieira, 2003.

** Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Verifica-se que a composição em álcoois graxos das ceras moles de cana orgânica e mista apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) somente na proporção relativa de nonacontanol (C29:0). O ácido graxo octacosanol contribuiu com mais de 59% do total de álcoois graxos presentes. A Figura 34 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos das frações de cera mole de cana.

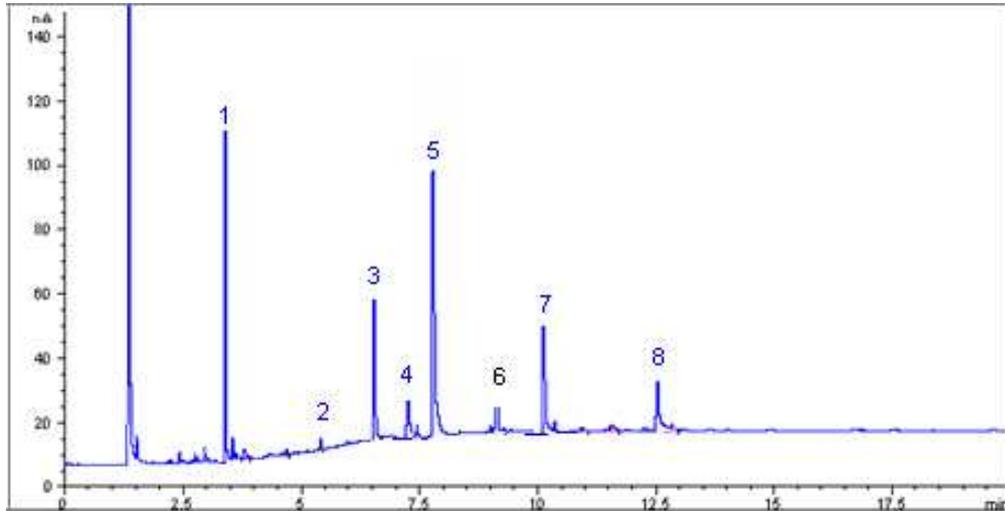


Figura 34. Cromatograma de álcoois graxos das frações de cera mole de cana-de-açúcar mista. 1: padrão interno eicosanol; 2: tetracosanol; 3: hexacosanol; 4: heptacosanol; 5: octacosanol; 6: nonacontanol; 7: triacontanol; 8: dotriacontanol.

Os resultados, apresentados na Tabela 28, mostraram que não houve diferença ao nível de 5% de significância na proporção relativa do nonacontanol (C29:0) e triacontanol (C30:0) presentes nas ceras duras de cana orgânica e mista. Nas duas amostras, o octacosanol contribuiu com mais de 50% do total de álcoois graxos. A Figura 35 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil de ácidos graxos das frações de cera dura de cana.

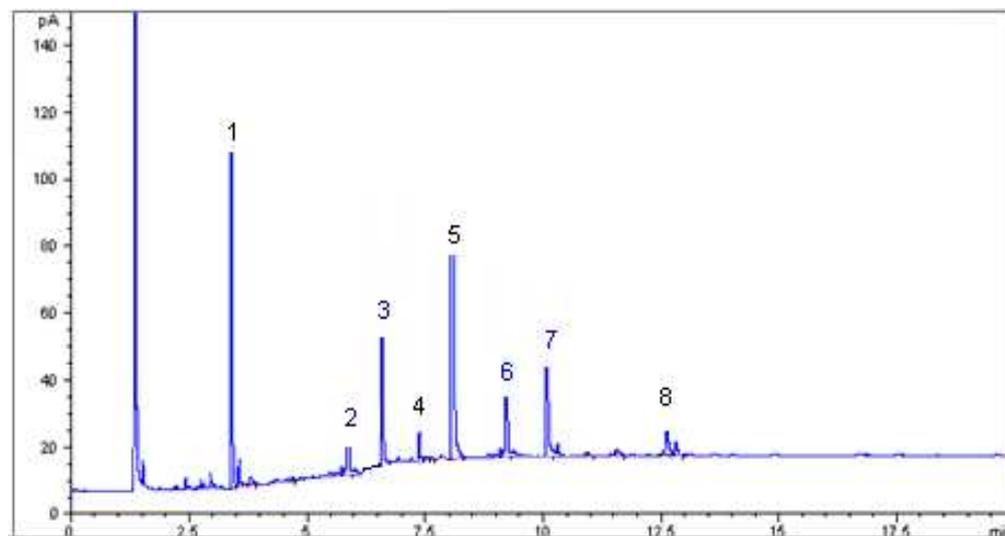


Figura 35. Cromatograma de álcoois graxos das frações de cera dura de cana-de-açúcar mista. 1: padrão interno eicosanol; 2: tetracosanol; 3: hexacosanol; 4: heptacosanol; 5: octacosanol; 6: nonacontanol; 7: triacontanol; 8: dotriacontanol.

Analisando-se as Tabelas 27 e 28, pode-se observar que as ceras moles apresentaram maiores proporções em octacosanol que as ceras duras de cana. A proporção relativa deste álcool graxo é, em média, 14,8% maior nas frações de ceras moles.

Comparando-se estatisticamente a composição em álcoois graxos, observa-se que as amostras de ceras mole e dura de cana orgânica apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa de tetracosanol (C24:0), octacosanol (C28:0) e nonacontanol (C29:0). As ceras mole e dura de cana mista não diferiram significativamente ($p < 0,05$) em relação à proporção relativa do tetracosanol (C24:0), heptacosanol (C27:0) e dotriacontanol (C32:0).

Os resultados apresentados pelas frações de cera mole de cana-de-açúcar orgânica e mista foram similares aos obtidos por ROZÁRIO (2006), onde a proporção relativa de octacosanol foi de 59,3%.

Considerando-se que todos os álcoois graxos presentes nas ceras de cana-de-açúcar apresentem o mesmo fator de resposta ao detector que o octacosanol, o teor de álcoois graxos nas frações de ceras mole e dura pode ser calculado com base na porcentagem relativa de octacosanol. Sendo assim, foi construída uma curva de calibração (Figura 9) para o octacosanol, utilizando-se o eicosanol (C20:0) como padrão interno. A Tabela 29 apresenta os valores obtidos.

Tabela 29. Teor de álcoois em frações de cera de cana-de-açúcar obtidas pelo Método de Álcool Quente.

Amostra	Teor (%) *	Desvio padrão
Cera mole de cana orgânica	25,03 ^a	1,46
Cera mole de cana mista	25,35 ^a	1,76
Cera dura de cana orgânica	17,42 ^b	1,23
Cera dura de cana mista	18,29 ^b	1,55

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Em relação ao teor de álcoois graxos, verifica-se que as amostras de cera mole de cana orgânica e mista não diferiram entre si ao nível de 5% de significância. As amostras de cera dura de cana orgânica e mista também não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) quanto ao teor de álcoois graxos. Porém, o teor em álcoois graxos das frações de cera mole foi significativamente ($p < 0,05$) superior ao das frações de cera dura.

Os valores encontrados para o teor de álcoois graxos totais foram menores que os observados por Vieira (2003). O autor analisou ceras obtidas do processo de purificação utilizando cristalização fracionada com n-hexano e reportou teores de álcoois totais de 28,35% e 33,20% para ceras de cana orgânica e queimada, respectivamente. As amostras de ceras estudadas apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 34 carbonos. O principal álcool graxo foi o octacosanol, representando aproximadamente 67% dos álcoois graxos. Observa-se que os resultados encontrados pelo autor se diferenciaram dos obtidos neste trabalho. Isso é provavelmente devido à utilização de processo de purificação diferente do aplicado neste estudo.

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que as frações de cera dura de cana orgânica e mista apresentaram composição distinta em álcoois graxos, pois as amostras diferiram significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos principais álcoois graxos. Observa-se também, que as frações de cera mole de cana orgânica e mista apresentaram composição diferente em álcoois graxos. Apesar de diferirem ($p < 0,05$) exclusivamente na proporção de nonacontanol, esta diferença foi de aproximadamente 27,6%.

O processo de purificação aplicado (Método de Álcool Quente) promoveu uma concentração do octacosanol nas frações de cera mole e uma redução nas frações de cera dura. A proporção relativa deste álcool graxo aumentou em média 4,1% nas ceras moles e diminuiu, aproximadamente, 9,3% nas ceras duras. A Figura 36 demonstra a distribuição dos tamanhos de cadeia dos ácidos graxos das ceras brutas e das frações de cera mole e dura obtidas pelo Método de Álcool Quente.

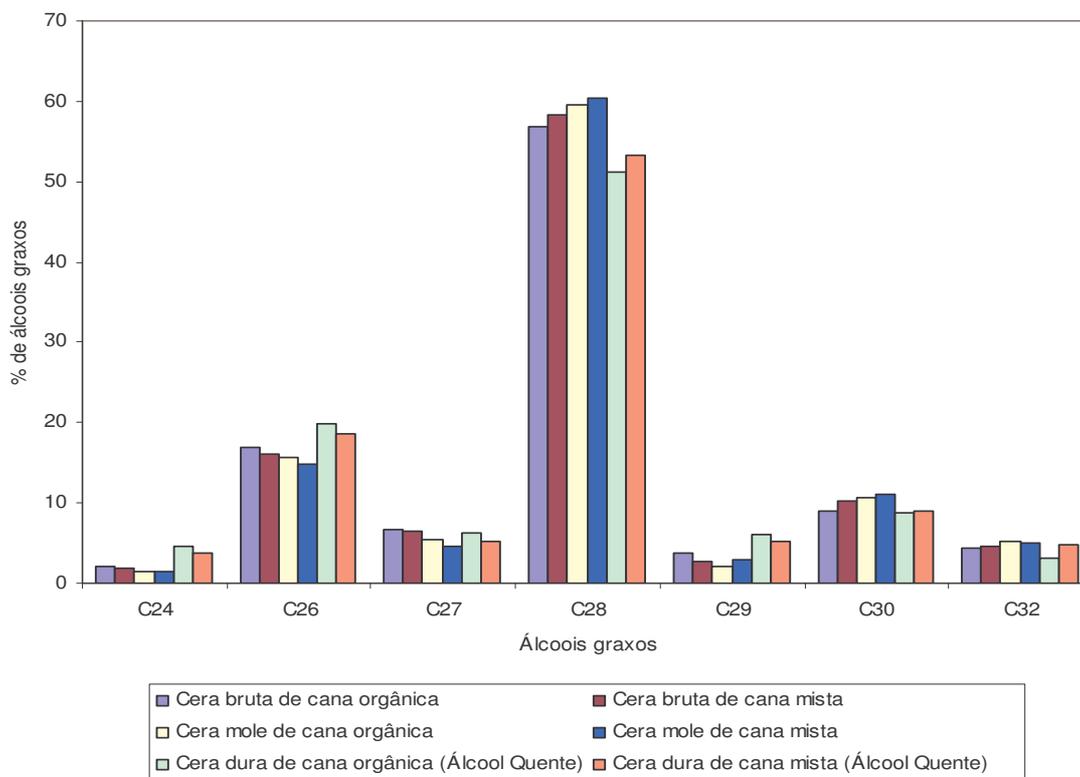


Figura 36. Comparação entre os teores de álcoois graxos de cadeia longa presentes em frações de cera de cana obtidas pelo Método de Álcool Quente.

A composição em álcoois graxos das frações de cera de cana orgânica e mista, determinada segundo a metodologia proposta por HARTMANN & LAGO (1973), é apresentada nas Tabelas 30 e 31.

As frações de ceras mole e dura apresentaram álcoois graxos saturados de 24 a 32 carbonos, sendo que o principal componente foi o octacosanol ($C_{28}H_{57}OH$). Constatou-se este mesmo resultado empregando a metodologia proposta por PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003).

Tabela 30. Composição percentual de álcoois graxos das frações de cera mole de cana obtidas pelo Método de Álcool Quente

Álcool graxo*	%			
	Cera mole de cana orgânica	Desvio padrão	Cera mole de cana mista	Desvio padrão
24:0	3,1 ^a	0,1	2,8 ^b	0,1
26:0	14,7 ^a	0,6	13,2 ^a	0,4
27:0	4,7 ^a	0,3	4,9 ^a	0,2
28:0	60,0 ^a	0,8	60,9 ^b	0,9
29:0	3,0 ^a	0,1	4,0 ^a	0,3
30:0	10,2 ^a	0,4	10,2 ^a	0,6
32:0	4,3 ^a	0,2	4,1 ^a	0,1
34:0	-	-	-	-

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Tabela 31. Composição percentual de álcoois graxos das frações de cera dura de cana obtidas pelo Método de Álcool Quente

Álcool graxo*	%			
	Cera dura de cana orgânica	Desvio padrão	Cera dura de cana mista	Desvio padrão
24:0	5,3 ^a	0,3	5,0 ^a	0,3
26:0	16,6 ^a	0,6	15,4 ^b	0,6
27:0	6,4 ^a	0,4	5,9 ^a	0,2
28:0	51,6 ^a	0,9	53,8 ^b	1,0
29:0	6,4 ^a	0,3	5,7 ^b	0,3
30:0	9,9 ^a	0,5	10,1 ^a	0,4
32:0	3,9 ^a	0,1	4,1 ^b	0,1
34:0	-	-	-	-

* Cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Observa-se que a composição em álcoois graxos das ceras moles de cana orgânica e mista apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção de tetracosanol (C26:0) e octacosanol (C28:0). O octacosanol contribuiu com aproximadamente 60% do total de álcoois graxos presentes nestas frações. A Figura 32 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil dos álcoois graxos e ácidos graxos presentes nas frações de cera mole de cana.

Analisando-se a Tabela 31, pode-se constatar que não houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa dos seguintes álcoois

graxos presentes nas ceras duras de cana orgânica e mista: tetracosanol (C24:0), heptacosanol (C27:0) e triacontanol (C30:0). Nas duas amostras, o octacosanol contribuiu com mais de 50% do total de álcoois graxos. A Figura 33 apresenta um exemplo de cromatograma com o perfil dos álcoois graxos e ácidos graxos presentes nas frações de cera dura de cana.

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 30 e 31, é possível notar que as ceras mole e dura de cana orgânica não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa de hexacosanol (C26:0), triacontanol (C30:0) e dotriacontanol (C:32). Já as ceras mole e dura de cana mista não diferiram entre si ($p < 0,05$) quanto à proporção relativa de triacontanol (C30:0) e dotriacontanol (C32:0). Observa-se que as ceras duras de cana orgânica e mista apresentaram composição diferente em álcoois graxos, uma vez que as amostras diferiram significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa dos principais álcoois graxos. As ceras moles de cana orgânica e mista também apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) quanto à composição em álcoois graxos.

Comparando-se a composição em álcoois graxos obtida pelas duas metodologias (HARTMANN & LAGO (1973); PINA *et al.* (1987), adaptada por VIEIRA (2003) - Tabelas 27, 28, 30 e 31), verifica-se que as amostras de cera mole de cana orgânica diferiram significativamente ($p < 0,05$) na proporção relativa de tetracosanol (C24:0), hexacosanol (C26:0) e nonacosanol (C29:0). Porém, as frações de cera mole de cana mista apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) apenas na proporção relativa de tetracosanol (C24:0) e nonacosanol (C29:0). As amostras de cera dura de cana mista diferiram significativamente ($p < 0,05$) na proporção de hexacosanol (C26:0), heptacosanol (C27:0) e nonacosanol (C29:0) e, na composição das frações de cera dura de cana orgânica, houve diferença significativa ($p < 0,05$) na proporção relativa de hexacosanol (C26:0) e dotriacontanol (C:32). Pode-se concluir que os dados obtidos pelas duas

metodologias diferiram significativamente ($p < 0,05$), resultando em composição distinta para cada uma das frações de cera de cana.

4.3.2.5. Avaliação do comportamento térmico das frações de ceras mole e dura

Os resultados das propriedades térmicas de fusão das ceras de cana-de-açúcar, obtidos por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), são apresentados a seguir. Os termogramas de fusão das ceras de cana-de-açúcar são apresentados nas Figuras 37 a 40.

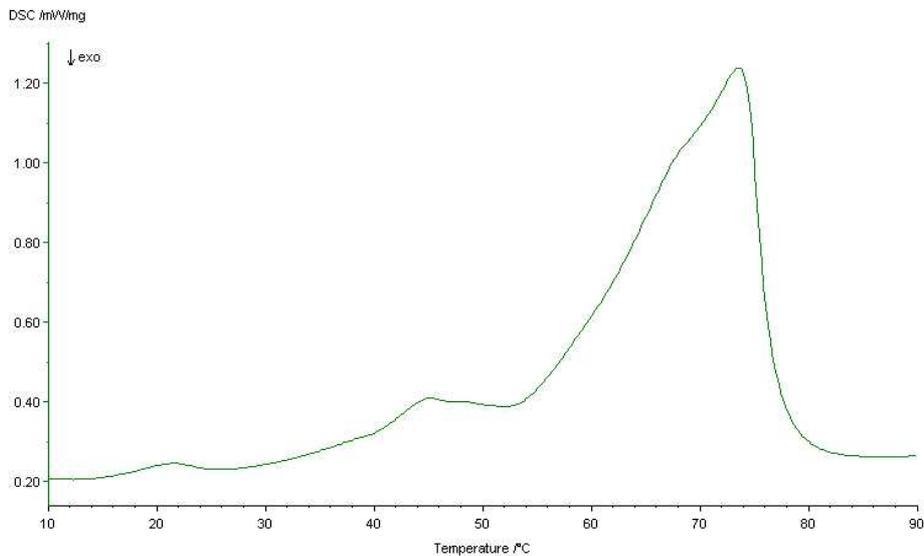


Figura 37. Termograma de fusão da cera mole de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Quente.

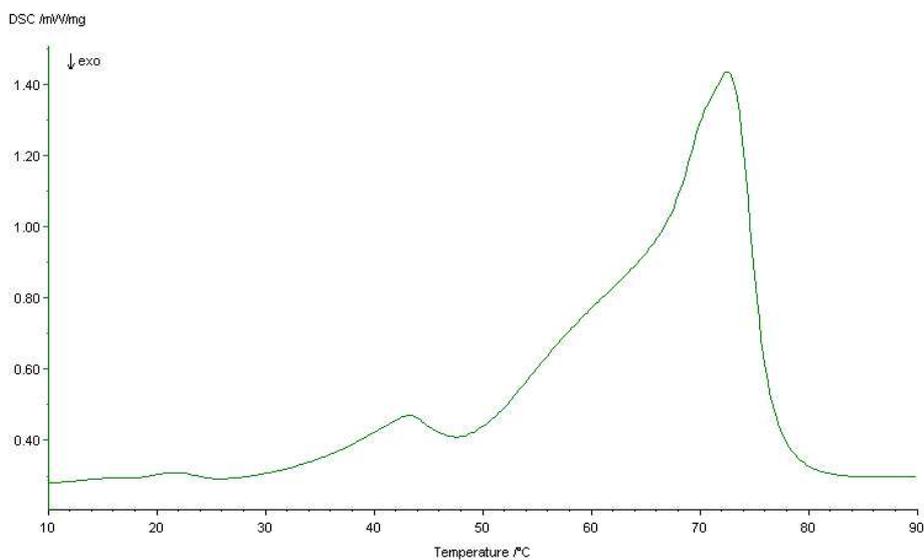


Figura 38. Termograma de fusão da cera mole de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Quente.

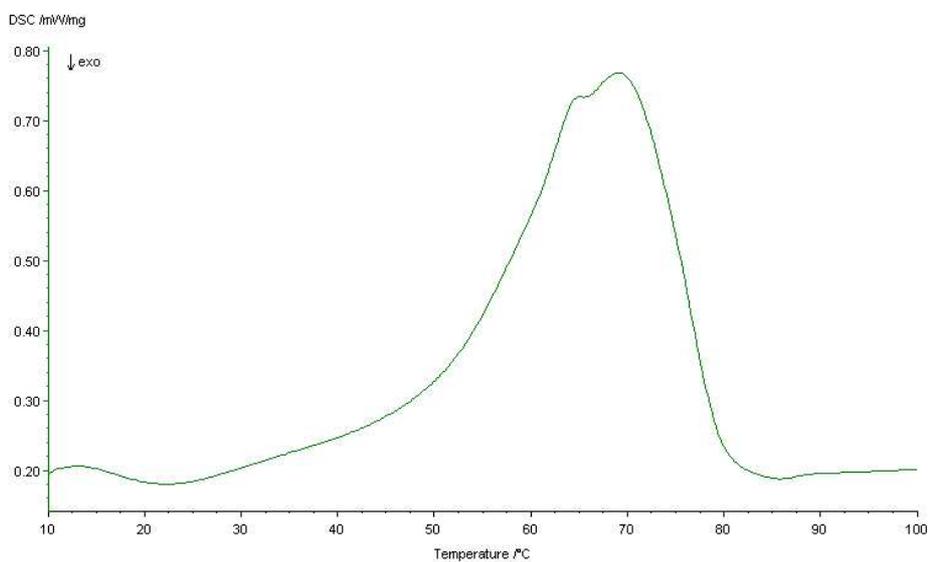


Figura 39. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar orgânica obtida pelo Método de Álcool Quente.

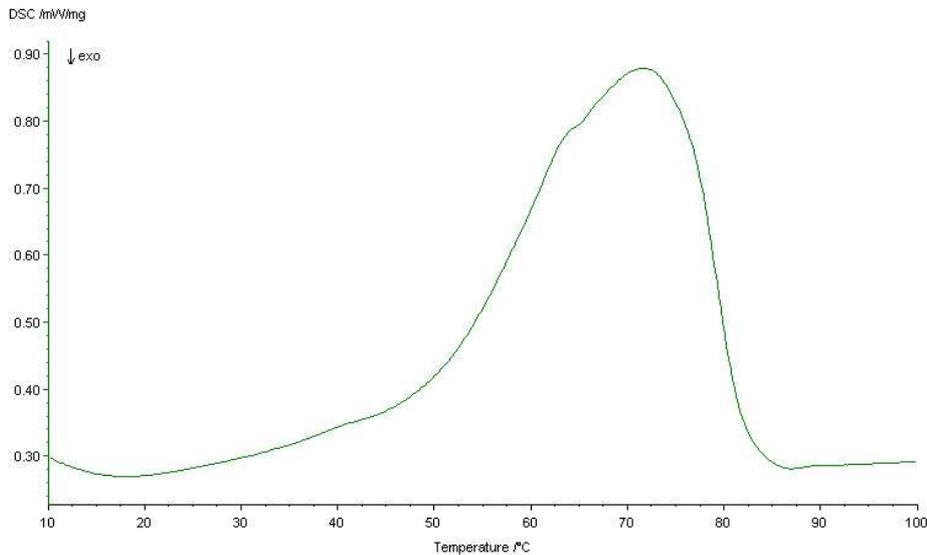


Figura 40. Termograma de fusão da cera dura de cana-de-açúcar mista obtida pelo Método de Álcool Quente.

Durante a fusão, as ceras moles e duras de cana-de-açúcar apresentaram picos largos, o que fornece a indicação de que tais ceras são misturas complexas. As ceras moles de cana-de-açúcar orgânica e mista apresentaram temperatura máxima de fusão (*T_{pico}*) de 73,4°C e 73,6°C, respectivamente. Porém, verificou-se a presença de uma primeira temperatura de pico a 45,2°C na amostra de cera mole de cana orgânica e de 43,3°C na cera mole de cana mista. Este comportamento é um indicativo de que as ceras moles de cana apresentam componentes com diferentes propriedades térmicas. Observa-se que as ceras duras apresentaram somente um pico de fusão. As frações de cera dura apresentaram temperatura máxima de fusão (*T_{pico}*) de 70,2°C para a cera dura de cana mista e 70,6°C para a cera dura de cana orgânica. Apesar das frações de cera dura apresentarem temperatura máxima de fusão significativamente inferior a das ceras moles, observa-se que as frações de cera dura apresentam uma *Tendset* (temperatura final de fusão) superior à encontrada para as ceras moles. A

temperatura final de fusão – (*Tendset*) para a cera mole de cana orgânica foi de 76,6°C e para a cera purificada de cana mista foi de 76,1°C, porém a *Tendset* apresentada pelas frações de cera dura de cana mista e orgânica foi de 80,1°C e 81°C, respectivamente. Isto indica que as frações de cera dura possuem maior temperatura de fusão.

Observou-se que a entalpia de fusão das frações de cera mole de cana de açúcar mista e orgânica (106,6 J.g⁻¹ e 107,9 J.g⁻¹, respectivamente) foi maior do que a entalpia das frações de cera dura de cana-de-açúcar mista e orgânica (81,3 J.g⁻¹ e 84,1 J.g⁻¹, respectivamente). Com relação à temperatura de início de fusão – *Tonset* (°C), também foram verificadas diferenças entre as frações de cera mole e cera dura de cana. A *Tonset* das frações de cera dura foi 32°C, enquanto que das ceras purificadas de cana foi a partir de 30°C.

Quando comparadas às ceras brutas, as endotermas de fusão das ceras moles de cana-de-açúcar apresentaram comportamento similar, apesar de diferirem estatisticamente ($p < 0,05$) na temperatura máxima de fusão (*Tpico*) e na entalpia de fusão.

As frações de cera dura apresentaram temperatura máxima de fusão (*Tpico*) e entalpias de fusão menores que as apresentadas pelas ceras brutas, entretanto, observa-se que as frações de cera dura apresentaram uma *Tendset* (temperatura final de fusão) superior à encontrada para as ceras brutas. A temperatura final de fusão – (*Tendset*) para a cera dura de cana orgânica foi de 81°C e para a cera dura de cana mista foi de 80,1°C, enquanto a *Tendset* apresentada pelas ceras brutas de cana mista e orgânica foi de 77,6°C e de 77,8°C, respectivamente.

As frações de cera mole apresentaram comportamento térmico similar, ou seja, não houve diferença quanto à origem, se de cana-de-açúcar mista ou orgânica. As frações de cera dura também não diferiram entre si quanto ao comportamento térmico. Entretanto, comparando os resultados obtidos para as

frações de cera dura e mole, observa-se que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), ou seja, as frações de cera dura e mole obtidas pelo Método de Álcool Quente possuem comportamento térmico diferente.

5. Conclusões

- O rendimento da extração de cera é influenciado pela origem da torta de filtro de cana-de-açúcar. O maior rendimento em cera bruta (7%) foi obtido com torta de filtro de cana orgânica. Entretanto, a eficiência da extração não variou em função do tipo de torta (orgânica ou mista).
- Os processos de purificação com álcool frio e quente permitiram a obtenção de frações de melhor qualidade tecnológica que as ceras brutas.
- O processo de purificação com Álcool Frio gerou três frações: óleo, cera purificada e cera dura, as quais apresentam, em geral, características físico-químicas, térmicas e composição em álcoois e ácidos graxos específicas e independentes da origem da cera bruta (orgânica ou mista).
- O processo de purificação com Álcool Quente gerou duas frações: cera mole e cera dura, as quais apresentam características físico-químicas, térmicas e composição em álcoois e ácidos graxos específicas e independentes da origem da cera bruta (orgânica ou mista).
- As ceras duras obtidas pelos dois processos (Álcool Frio e Álcool Quente) apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) em algumas das características físico-químicas, térmicas e de composição, entretanto, ambas as ceras puderam ser consideradas de qualidade tecnológica similar.

Referências Bibliográficas

ADAMENAS, J. O negócio é fazer cera. **Química e Derivados**, p. 24-29, 1982.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY. **Official Methods and Recommend Practices**. 5. ed. Champaign: AOCS Press, 2003.

ARRUZAZABALA, M. L.; MOLINA, V.; CARBAJAL, D.; MAS, R. D-003 and warfarin interaction on the bleeding time and venous thrombosis experimentally induced in rats. **Journal of Medicinal Food**, v.7, n.2, p.260-263, 2004.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for determining the apparent viscosity of polyethylene wax. **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, D 1986-91, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for drop melting point of petroleum wax including petrolatum. **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, D 127-87, 1999.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for needle penetration of petroleum waxes. **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, D 1321, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for softening point of resins derived from naval stores by ring-and-ball apparatus. **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, E 28, 1999.

- AZZAM, A. M. Further investigations on cane wax refining and bleaching. **Fette Seifen Anstrichmittel**, v.88, n.5, p.191-194, 1986.
- AZZAM, A. M. Separation and analysis of wax from Egyptian sugar cane filter press cake. **Fette Seifen Anstrichmittel**, v.86, n.6, p.247-250, 1984.
- BALCH, R. T. Hard waxes and fatty products derived from crude sugar cane waxes. US Patent 2381420, 1945.
- BARRERA-ARELLANO, D. **Comunicação pessoal**, 2005.
- BENNET, H. **Commercial Waxes**. 2 ed. New York: Chemical Publishing, 1956. 688p.
- BERNARDINI, E. Batch and continuous solvent extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.53, n.6, p.275-278, 1976.
- BEEHARRY, R.P. Extend sugarcane biomass utilization for exportable electricity production in Mauritius. **Biomass and Bioenergy**, v.11, n.6, p.441-449, 1996.
- BUTTAR, G. S.; PARMAR, S. S.; SINGH, K. An efficacious protocol of wax extraction from filter cake of sugar industry and its chemical analysis. In: 61ST ANNUAL CONVENTION OF THE SUGAR TECHNOLOGISTS' ASSOCIATION OF INDIA, New Delhi, 1999. Proceedings. New Delhi: The Sugar Technologists' Association of India, 1999. p. 40-44.
- CASTRO, P. R. C.; KLUGE, R. A. **Ecofisiologia de culturas extrativas**: cana-de-açúcar; seringueira; coqueiro; dendezeiro e oliveira. Cosmópolis: Editora Stoller do Brasil, 2001. 138p.
- CHRISTIE, W. W. Waxes: **Structure, Composition, Occurrence and Analysis**. Dunde: Scottish Crop Research Institute, 2003. Disponível na internet:

- <http://www.lipidlibrary.co.uk/Lipids/waxes/file.pdf>. Acesso em novembro de 2004.
- COSTA, M. R. J. **Ultrafiltração do caldo filtrado de lodo decantado da usina açucareira**. 2002. 101p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- COUPLAND, K.; NICHOLS, J. A. Lipids: their use in personal care products. In: GUNSTONE, F. D.; PADLEY, F. B. **Lipid Technologies and Applications**. New York: Marcel Dekker, 1997. Chap. 26, p.685-709.
- DANIELS, J.; ROACH, B.T. Taxonomy and evolution. In: HEINZ, D.J. (Ed.) **Sugarcane improvement through breeding**. Amsterdam: Elsevier, 1987. p.7-84.
- DOMÍNGUES, E.; HEREDIA, A. Waxes: a forgotten topic in lipid teaching. **Biochemical Education**, v.26, p.315-316, 1998.
- ESTEVES, W; GONÇALVES, L. A. G.; BARRERA-ARELLANO, D. **Metodologia padrão alemã: para análise de gorduras e outros lipídios**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 1995.
- FIGUEIREDO, P.; LANDELL, M.G.A.; CAMPANA, M.P. **Cana-de-açúcar** (compact disc) 6. ed. Campinas: IAC, 1995. (IAC. Boletim 200)
- FNP CONSULTORIA & AGRO-INFORMATIVO. **AGRIANUAL 2004**: Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo, 2003. 496p.
- FRUTUOSO, E. S. **Extração, refinação e estudo das propriedades termodinâmicas de cera de cana-de-açúcar**. 1989. 65p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- GARCÍA, A.; GARCÍA, M. A.; RIBAS, M.; BROWN, A. Recuperación de cera de cutícula de caña de azúcar mediante separación mecánica y extracción con solventes. **Grasa y Aceites**, v.54, n.2, p.169-174, 2003.
- GARCÍA, A. G.; RODRÍGUEZ, G. B.; TÍO, M. V. Cera refinada de torta. In: **Manual dos derivados de cana-de-açúcar (ICIDCA)**. Brasília: ABIPTI, 1999. p.399-404.
- GARCÍA, A.; TÍO, M. V.; ALVAREZ, A. Cera de cachaza. Desarrollo actual y perspectivas. In: **Subproductos y derivados de la agroindustria azucarera**. México, Geplacea, 1988. p. 315-327.
- GRAILLE, J.; BAREA, B.; BARRERA-ARELLANO, D.; VIEIRA, T. M. F. S.; MAHLER, B. **Caracterização analítica da cera de cana-de-açúcar para seu uso cosmético**. Cirad-Amis Agroalimentaire, 2003. Disponível na internet: <http://www.cirad.org.br/br/recherche/506br.html>. Acesso em outubro de 2005.
- GREENER-DONHOWE, I.; FENNEMA, O. Water vapor and oxygen permeability of wax films. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.9, p.867-873, 1993
- HAMILTON, R. J. Analysis of Waxes. In: HAMILTON, R. J. **Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions**. Dundee: Oily Press, 1995. Chap.6, p.311-342.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v.22, n.8, p.475-476, 1973.
- HATT, H. H. Refining and bleaching of sugar cane wax. US Patent 2640841, 1953.
- HERNANDEZ, E.; BAKER, R. A. Candelilla wax emulsion, preparation and stability. **Journal of Food Science**, v.56, n.5, p.1392-1387, 1991.

- HWANG, K.; CUPPETT, S. L.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A. Properties, composition, and analysis of grain sorghum wax. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, n.6, p.521-527, 2002.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2005. Disponível na internet: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>. Acesso em dezembro de 2005.
- IRMAK. S.; DUNFORD. N. T.; CUPPETT, S. L.; MILLIGAN, J. Policosanol contents and beeswax, sugar cane and wheat extracts. **Food Chemistry**, v.95, p.312-318, 2006.
- ITO, S.; SUZUKI, T.; FUJINO, Y. Wax lipid in rice bran. **Cereal Chemistry**, v.25, n.3, p.252-253, 2003.
- JACOMINO, A. P; OJEDA, R. M.; KLUNGE, R. A.; FILHO, J. A. S. Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de carnaúba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.60, n.3, p.401-405, 1983.
- JOH, Y. G.; BRECHANY, E. Y.; CHRISTIE, W. W. Characterization of wax esters in the roe oil of amber fish *Seriola aureovittata*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72, n.6, p.707-713, 1995.
- KARNOFSKY, G. The theory of solvent extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.26, n.10, p.564-569, 1949.
- LARIOS, M. E.; PÉREZ, M. D.; MARRERO, R. M. Estudio de la distribución de la cera en las distintas partes de la cana. **Centro Azúcar**, v.20, n.3, p.6-10, 1993.
- LAGUNA, A. G.; CARVAJAL, D. H.; GARCÍA, M. M.; MAGRANER, J. H.; ARRUZAZABALA, M. L. V.; MÁZ, R. F. Policonasol, una mezcla de alcoholes alifáticos primarios superiores para el tratamiento de complicaciones ateroscleróticas tales como la hiperagregabilidad plaquetaria, loa accidents

- isquémicos, trombosis e incluso su efectividad contra úlceras gástricas quimicamente inducidas y su proceso de obtención de la caña. Patente Cubana CU 22229A1, 1996.
- LEME, Jr.; BORGES, J.M. **Açúcar de cana**. Viçosa, Imprensa Universitária, 1965. 328p.
- LI, S.; PARISH, E. J. The chemistry of waxes and sterols. In: AKOH, C.; MIN, D. B. **Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1998. Chap. 4, pp. 89-114.
- LUCCHESI, A. A. Processos fisiológicos da cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). **Boletim técnico, ESALQ/CENA**, n.7, PCLQ/USP, Piracicaba. p.1-3. 1995. 50p.
- LUTZ, H.; ESUOSO, K.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. Low temperature conversion of Sugar-Cane by-products. **Biomass and Bioenergy**, v.15, n.2, p.155-162, 1998.
- MANOHAR RAO, P.J. Industrial utilization of sugarcane and its co-products, ISPCK Publishers and Distributors, Delhi-India, 1997.
- MARTINS, N. G. S. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. 2004. 87p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- MATSUOKA, S.; LAVORENT, N.A.; MENEZES, L.L.; SAILIBE, A.C.; GHELLER, A.C.A.; ARIZONO, H. Novas variedades de cana-de-açúcar para a região oeste do estado de São Paulo. IN: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 7., Londrina, 1999. **Anais**. Piracicaba: STAB, 1999. p.34-39.
- MENDONÇA, C. G. **Características das superfícies foliares de algumas plantas daninhas e estudo da absorção e translocação de 2,4-D em**

- Memora peregrina (Miers) Sandwith***. 2004. 91p. Tese (Doutor em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- MEUNCHANG, S.; PANICHSACPATANA, S.; WEAVER, R.W. Co-composting of filter cake and bagasse; by-products from a sugar mill. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 437-442, 2005.
- MIWA, T. K. Structural determination and use of jojoba oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, n.2, p.407-410, 1984.
- MUÑOZ, D. H. **Las Ceras: Introducción y Aplicaciones**. IBERCERAS, 2005. Disponível na internet: <http://www.iberceras.com/paginas/documentacion.htm>. Acesso 14 de novembro de 2005.
- CHRISTIE, W. W. **Waxes: Structure, Composition, Occurrence and Analysis**. Dundee: Scottish Crop Research Institute, 2003. Disponível na internet: <http://www.lipidlibrary.co.uk/Lipids/waxes/file.pdf>. Acesso em novembro de 2004.
- NASSU, R. T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. 1994. 93p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- NUISSIER, G.; BOURGEOIS, P.; GRIGNON-DUBOIS, M.; PARDON, P.; LESCURE, M. H. Composition of sugarcane waxes in rum factory wastes. **Phytochemistry**, v.61, p.721-726, 2002. Disponível na internet: <http://www.elsevier.com/locate/phytochem>
- PATURAU, J. M. **By-products of the Cane Sugar Industry**. New York: Elsevier Publishing Company, 1969. 274p.

- PEPPING, J. Policosanol. **American Journal Health-System Pharmacy**, v.60, n.1, p.1112-1115, 2003.
- PERIS - VICENTE, J.; ADELANTADO, J.V.G.; CARBÓ, M.T.D.; CASTRO, R.M.; REIG, F.B. Characterization of waxes used in pictorial artworks according to their relative amount of fatty acids and hydrocarbons by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.1101, n.1-2, p.254-260, 2006.
- PERKINS, E. G. Nomenclature and classification of lipids. In: PERKINS, E. G. **Analysis of Fats, Oils and Lipoproteins**. Champaign: AOCS Press, 1993. Chap.1, pp.1-19.
- PHUKAN, A. C., BORUAH, R. K. Extraction and evaluation of microcrystalline wax from press mud waste of the sugar industry. **Separation and Purification Technology**, v.17, p.189-194, 1999. Disponível na internet: <http://www.elsevier.com/locate/seppur>. Acesso em agosto de 2005.
- PINA, M.; PIOCH, D.; GRAILLE, J. Rapid analysis of jojoba wax fatty and alcohols after derivatization using Grignard reagents. **Lipids**, v.22, n.5, p.358-361, 1987.
- PULZATTO, M. E. **Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfodefecação do caldo de cana-de-açúcar**. 1995. 77p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- RIPOLI, M. L. C. S. **Mapeamento do palhiço enfardado de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) e do seu potencial energético**. 2002. 91p. Dissertação (Mestre em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

- RITTER, B.; SCHULTE, J.; SCHULTE, E.; THEIR, H - P. Detection of coating waxes on apples by differential scanning calorimetry. **Eur Food Res Technol**, v.212, p.603-607, 2001.
- ROZÁRIO, C. H. R. **Desenvolvimento de um processo para a obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)**. 2006. 113p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- SINGH, K.; BUTTAR; G. S. Effect of cane wax on cane juice settling, turbidity and ICUMSA color. **International Sugar Journal**, v.104, n.1246, p.440-444, 2002.
- SIQUEIRA, D.S.; PEREIRA, A.S.; AQUINO NETO, F.R. Determinação de compostos de massa molecular alta em folhas de plantas da Amazônia. **Química Nova**, v.26, n.5, p.633-640, 2003.
- TAMAKI, H.; MAN, S. L.; OHTA, Y.; KATSUYAMA, N.; CHINEN, I. Inhibition of osteoporosis in rats fed with sugar cane wax. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v.67, n.2, p.423-425, 2003.
- TAYLOR, J. C.; RAPPORT, L.; LOCKWOOD, G. B. Octacosanol in human health. **Nutrition**, v.19, n.2, p.192-195, 2003.
- VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 128p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- VALIX, M. G. Food grad wax and process for preparing same. US Patent 0076732A1, 2004.

VIEIRA, T. M. F. S.; BARRERA-ARELLANO, D. Processo de obtenção de cera de torta de filtração de cana-de-açúcar. Patente Brasileira PI0205153-2, 2002. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VIEIRA, T. M. F. S. **Obtenção de cera de cana-de-açúcar a partir de subproduto da indústria sucro-alcooleira: extração, purificação e caracterização.** 2003. 139p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VILLAR, J.; GARCÍA, M. A.; GARCÍA, A.; MANGANALLY, E. Crude wax extraction from filter cake in stirred tank. **International Sugar Journal**, v.107, n.1277, p.308-311, 2005.

WARTH, A. H. **The Chemistry and Technology of Waxes.** New York: Reinhold Publishing Corporation, 1947. 519p.