



SUBSTITUIÇÃO DO HEXANO NA EXTRAÇÃO DA CERA DA CASCA DA CANA-DE-AÇÚCAR

SILVA, G. J., HENRIQUES, J. D. O., MARTINEZ, P. F. M.

¹ Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: pfmmartinez@feq.unicamp.br

RESUMO – O solvente mais utilizado no processo de extração da cera de cana-de-açúcar é o hexano. Entretanto, a utilização do hexano é altamente prejudicial ao ambiente, à saúde humana e à segurança. O limoneno é um monoterpene encontrado na casca de frutas cítricas, que tem sido utilizado como um solvente biodegradável. Neste trabalho foi realizada a substituição parcial e total do hexano por limoneno no processo de extração da cera da casca da cana-de-açúcar para avaliar como esta substituição impacta nos rendimentos da cera no processo de extração. Também foi avaliada a utilização da mistura azeotrópica limoneno – água como solvente. Através desse estudo, tem-se como objetivo desenvolver uma alternativa ecologicamente amigável para a produção da cera da cana-de-açúcar. Os ensaios foram realizados em triplicatas utilizando um extrator Soxhlet em diversas proporções de solvente. Após as extrações, foi realizada a purificação da cera por cristalização. Foram calculados os rendimentos da cera bruta, da cera purificada, assim como o rendimento relativo ao teor de lipídios totais contidos na biomassa utilizada. Como resultado observa-se que o rendimento de cera bruta aumenta conforme a proporção do limoneno é maior, enquanto o de cera purificada diminui ao aumentar a proporção deste solvente. Este comportamento deve-se a extração de maior número de impurezas extraídas pelo limoneno, mas que são retiradas da cera durante o processo de purificação.

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma das culturas agrícolas mais importantes para o Brasil, uma vez que o seu cultivo se iniciou nos tempos coloniais e ainda hoje é muito difundido, à medida que é a principal matéria-prima para a produção de álcool e açúcar. O Brasil é o maior produtor mundial da cana-de-açúcar e segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a estimativa de produção da safra de 2017/2018 foi de 633.261,9 milhões de toneladas. A colheita e o processamento desta elevada produção de cana-de-açúcar estão associados a uma grande geração de resíduos, como as folhas, cascas, bagaço e torta do filtro rotativo (INARKAR e LELE, 2012). Uma maneira de se aproveitar a casca da cana-de-açúcar é utilizá-la para a extração de cera.

A cera extraída da casca da cana-de-açúcar é uma mistura de compostos apolares de cadeia longa, podendo constituir uma ampla gama de diferentes classes químicas, como hidrocarbonetos, ésteres de cera, ésteres de esteróis, cetonas, aldeídos e álcoois graxos. As características da cera não dependem apenas do tipo de matéria-prima utilizada, da composição



do solo, e das condições climáticas (GEORGES et al., 2006), mas também da temperatura e tipo de solvente empregado na extração.

Existem diversos produtos comerciais nos quais as ceras da cana-de-açúcar podem ser empregadas, como a sua utilização em cosméticos, tintas, revestimento de frutas, fármacos direcionados para a prevenção de doenças, dentre outros (NAZATO et al, 2012).

Geralmente, o hexano é utilizado como solvente em processos de extração de lipídios, como é o caso das ceras. Porém, apesar do hexano apresentar propriedades físico-químicas que propiciam a funcionalidade ideal na extração destes lipídios, como baixo ponto de ebulição (63 a 69 °C), a sua utilização pode acarretar efeitos nocivos devido à sua alta toxicidade, inflamabilidade e prejuízos para a saúde e meio ambiente, o que faz com que seja necessários gastos extras com segurança.

Uma alternativa que se pode propor é a substituição do hexano por um solvente que não seja tão nocivo à saúde e ao meio ambiente, como é o caso do limoneno. O limoneno é um biosolvente extraído da casca de frutas cítricas, que vem sendo testado como um substituto dos solventes provenientes do petróleo em processos de extração de lipídios, apresentado bons resultados por conta do seu poder de solvência. MAMIDIPALLY e LIU (2004) testaram a substituição do Hexano pelo limoneno na extração do óleo de farelo de arroz alcançando rendimentos ligeiramente superiores quando utilizado o limoneno. Virot et al. (2008) também avaliaram se o d-limoneno poderia ser uma alternativa viável de substituição ao hexano na extração de óleos e gorduras. Os autores observaram que a utilização do d-limoneno foi eficaz no processo de extração, com rendimento de 48,6% em comparação com 40,3% obtido quando utilizado o hexano. Entretanto a utilização de limoneno apresentou a desvantagem por requerer um alto consumo de energia relacionado à sua recuperação por rotoevaporação, uma vez que o seu ponto de ebulição é de 176 °C e do hexano, 69 °C.

Esse trabalho teve como objetivo verificar como a substituição parcial e total do hexano no processo de extração da cera da cana-de-açúcar por solventes provenientes de fontes renováveis (limoneno e limoneno-água) influenciam no rendimento de cera. Avaliou-se os rendimentos da cera da casca da cana-de-açúcar extraída com a substituição parcial, e total do hexano pelo limoneno e de uma mistura azeotrópica formada entre limoneno e água.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação das matérias primas

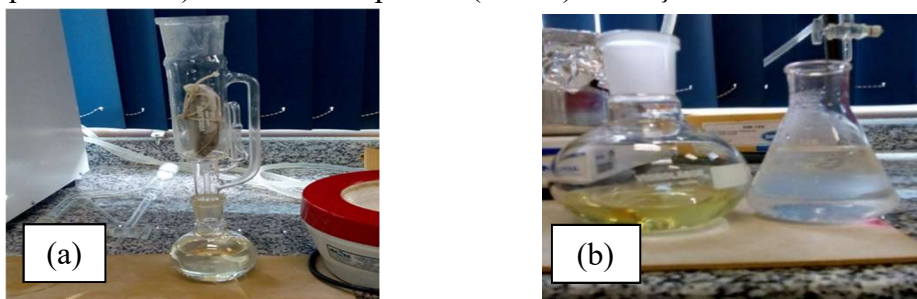
O material utilizado neste trabalho foi a casca da cana-de-açúcar proveniente da raspagem da cana antes de que ela fosse enviada aos garapeiros, e foi fornecida pelo sítio Santo Antônio, localizado na cidade de Rio Claro – SP.

Antes de dar início ao processo de extração, a matéria prima foi seca e moída, pois o tempo de extração depende fortemente das características do sólido e do tamanho da partícula (WANG e WELLER, 2006). As partículas da casca de cana-de-açúcar utilizadas apresentaram diâmetro médio entre 0,1875 e 0,3750 mm.

2.2 Extração da cera bruta

O processo de extração foi realizado durante 1 hora utilizando um extrator do tipo Soxhlet, juntamente com 10 g de biomassa (casca da cana-de-açúcar) e 200 ml do solvente (Figura 1a). O solvente utilizado foi formado por misturas de hexano-limoneno em diversas proporções (v/v) (100%, 70%, 50%, 30%, 10% e 0%), além do azeótropo formado por limoneno-água na proporção molar de 23,64% limoneno e 76,36 % de água. Depois da extração, foi realizada a separação da cera e a recuperação do solvente (Figura 1b). Após a extração, as amostras foram secas em estufa a 90°C por 24h, com exceção das amostras extraídas com 100% hexano. Por conta do baixo ponto de ebulição do hexano as amostras foram secas em uma capela. O rendimento de cera bruta foi determinado gravimetricamente (Equação 1).

FIGURA 1 – a) Extrator Soxhlet antes de ser acoplado no condensador e submetido a aquecimento. b) Solvente recuperado (direita) e solução contendo cera e solvente (esquerda)



$$\text{Rendimento de cera bruta}(\%) = \frac{\text{Massa de cera bruta}(g)}{\text{Massa de cana-de-açúcar}(g)} \times 100 \quad (1)$$

2.3 Purificação da cera bruta

A purificação da cera foi realizada por cristalização com acetona. As amostras foram solubilizadas em hexano à quente e na sequência foi realizado o resfriamento controlado do sistema através da imersão da amostra em um banho termostatizado. Ao atingir a temperatura de 10°C, o sistema foi mantido nesta temperatura por 1 hora para crescimento dos cristais. Os cristais foram lavados com acetona, filtrados, e secos em estufa. O rendimento de cera purificada foi calculado a partir da Equação 2.

$$\text{Rendimento de cera purificada}(\%) = \frac{\text{Massa de cera purificada}(g)}{\text{Massa de cera bruta}(g)} \times 100 \quad (2)$$

2.4 Rendimento Relativo de cera

Para uma análise mais completa dos dados de rendimentos obtidos é necessária a determinação do rendimento relativo da cera em relação ao teor de lipídios totais contidos na casca da cana-de-açúcar, conforme Equação 3:

$$\text{Rendimento relativo de cera (\%)} = \frac{\text{Massa de cera purificada(g)}}{\text{Massa de lipídios totais (g)}} \times 100 \quad (3)$$

Os lipídios totais da casca da cana-de-açúcar foram determinados pelo método BLIGH DYER (1959) modificado segundo RIOS (2015). O método contém duas etapas principais: a digestão ácida e a extração dos lipídios.

Na etapa de digestão ácida, foi misturado cerca de 500 mg de biomassa e 5 mL de ácido clorídrico 2 M, essa mistura foi homogeneizada por 2 minutos em um agitador vórtex. Após esta etapa foi levada a um banho a 80°C por 1 hora para a digestão da parede celular da casca da cana-de-açúcar. Na sequência, o tubo contendo o material foi resfriado e centrifugado a 2000 rpm por 15 min, sendo descartado na sequência o sobrenadante.

Após essa etapa, foi realizada a extração lipídica. A biomassa digerida foi misturada com 4 mL de metanol (P.A.), 2 mL de clorofórmio (P.A.) e 3,6 mL de água destilada. Esta mistura foi homogeneizada no vórtex por 5 min, centrifugada a 2000 rpm por 20 min, sendo retirada ao final do processo e transferida para uma placa de Petri, a fase inferior do tubo contendo o clorofórmio e os lipídios. O sobrenadante foi lavado com 4 mL de solução 10% de metanol e clorofórmio, homogeneizado no vórtex e centrifugado, para ser removida novamente a parte precipitada.

Após a evaporação do clorofórmio, o percentual de lipídios totais (LT) presentes na amostra, foi determinado por gravimetria, conforme Equação 4.

$$LT (\%) = \frac{\text{massa do extrato residual}}{\text{massa da casca da cana-de-açúcar}} \times 100 \quad (4)$$

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos de rendimento médio de cera bruta, cera purificada assim como o rendimento relativo ao teor de Lipídios totais de cada mistura assim como seus respectivos desvios padrão obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Rendimento médio de Cera Bruta (RCB) e purificada (RCP) ± Desvio Padrão (DP) e Rendimento Relativo ao teor de Lipídios totais (LT) ± Desvio Padrão (DP)

Hexano :Limoneno (v/v) (%)	RCB ± DP (%)*	RCP ± DP (%)*	LT ± DP (%)*
100:0	6,50 ± 0,22	76,66 ± 0,22	65,47 ± 0,03
90:10	7,74 ± 1,34	64,50 ± 1,30	65,37 ± 0,11
70:30	15,28 ± 0,42	36,90 ± 1,30	71,15 ± 0,03
50:50	15,56 ± 4,63	15,00 ± 1,10	23,89 ± 0,07
30:70	16,85 ± 1,24	10,67 ± 3,81	27,49 ± 0,09
0:100	40,61 ± 5,44	6,36 ± 2,59	29,81 ± 0,15
Azeótropo	19,20 ± 7,90	5,90 ± 5,40	10,50 ± 0,09

* Média de 3 replicatas; DP: Desvio Padrão;

A partir da Tabela 1, percebe-se o desvio padrão do rendimento de cera bruta tende a aumentar à medida que se aumenta a proporção de limoneno na mistura, com exceção da



proporção hexano:limoneno 70:30 e 30:70. Uma possível hipótese para o aumento do desvio é que a diferença de luz que incide no laboratório durante os dias de experimentos pode promover uma oxidação do limoneno, fazendo com que as duplas ligações das moléculas sejam rompidas, influenciando assim na extração de cera bruta e de componentes indesejados.

OLIVEIRA (2018) obteve para um ensaio de uma hora de extração da cera da casca da cana de açúcar um rendimento de cera bruta de $7,39 \pm 0,30\%$ para o hexano e $37,83 \pm 0,58\%$ para o limoneno já o rendimento de cera purificada foi de $71,99 \pm 0,22\%$ para o hexano e $12,89 \pm 0,531\%$ para o limoneno, evidenciando que os valores encontrados neste trabalho concordam com os dados disponíveis na literatura..

Pode-se observar que enquanto o rendimento de cera bruta aumenta conforme o aumento da proporção do limoneno, na etapa de purificação ocorre o oposto, quanto maior a proporção do limoneno, menor é o rendimento de cera purificada. Provavelmente isto se explica pela maior presença de impurezas extraídas pelo limoneno e eliminadas na etapa de purificação. Essa diferença é refletida até mesmo na aparência da cera bruta, que fica mais viscosa e escura.

Após aplicar o método Bligh Dyer, determinou-se que a casca de cana-de-açúcar utilizada apresentou teor total de lipídios de $7,854 \pm 0,191\%$, resultado este que está dentro da faixa de valores obtidos por PATURAU (1989) e OLIVEIRA (2018). Após aplicar a Equação 3, foi possível obter os dados do rendimento ao teor de lipídios totais (Tabela 1).

Verifica-se que o rendimento relativo ao teor total de lipídios se mantém quase constante com a introdução de limoneno no solvente extrator até a proporção 70:30, onde ocorre um aumento e depois diminui com o aumento do teor de limoneno na proporção 50:50, após ocorre um pequeno aumento nas proporções de 30:70 e 0:100. Provavelmente, o limoneno extrai outros componentes diferentes da casca de cana-de-açúcar, que são retirados da amostra durante o processo de purificação, resultando em rendimentos mais baixos.

4. CONCLUSÃO

Ao analisar os dados pode-se concluir que o limoneno apresenta-se como um solvente promissor na substituição do hexano no processo de extração da cera da cana-de-açúcar, porém para a sua utilização deverá ser considerado a finalidade na qual será utilizada a cera. Caso o objetivo seja a utilização da cera bruta, a extração com limoneno é recomendada em decorrência dos seus elevados rendimentos, provavelmente este rendimento foi promovido pelas reações de oxidação do limoneno, fazendo com que as duplas ligações das moléculas sejam rompidas, influenciando assim na extração de cera bruta e de componentes indesejados. Entretanto a utilização de maiores proporções de hexano foi capaz de promover um maior rendimento de cera purificada e rendimento relativo ao teor total de lipídios.

A mistura composta por 70% hexano e 30% limoneno foi capaz de aliar as vantagens apresentadas por cada um dos solventes puros analisados, apresentado um rendimento intermediário de cera bruta e purificada, e um elevado rendimento relativo ao teor total de lipídios. Neste contexto essa mistura apresenta-se como alternativa interessante para a extração da cera da cana-de-açúcar, pois além de se obter uma quantidade intermediária de cera bruta e purificada teremos uma amenização dos riscos à segurança, saúde e ao meio ambiente causados pelo hexano.

5. REFERÊNCIAS

- BLIGH, E. G., DYER, W. J. A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Cana-de-açúcar, Safra 2017/2018, Terceiro levantamento, dezembro de 2018. Disponível em <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2019
- GEORGES, P. Sylvetre M., Ruegger H., Bourgeois P. Ketosteroids and hydroxyketosteroid minor metabolites of sugar cane wax. *Steroids*, v. 71, 2006.
- INARKAR, M. B., LELE, S. S. Extraction and Characterization of Sugarcane Peel Wax. *International Scholarly Research Notices (ISRN): Agronomy*, v. 2012, p. 1-6, 2012.
- MAMIDIPALLY, P.K., and LIU, S.X. (2004). “First Approach on Rice Bran Oil Extraction using Limonene”. *Eur. J. Lipid Sci. Technol* 106:122–125
- NAZATO, C., TORRES, N. H., FERRAZ, S. C. U., VILCA, F. Z., SILVA, D. F. S., AGUIAR, C. L., HARDER, M. N. C. Cera de cana-de-açúcar (*Saccharum Officinarum L.*) na formulação de um brilho labial a partir de extração simples e por bioetanol. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 14, n. 4, p. 389-396, 2012.
- OLIVEIRA, R. M. A. Avaliação De Terpenos Como Solventes No Processo De Extração Da Cera De Cana-De-Açúcar. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2018. 115 p. Dissertação (mestrado).
- PATURAU, J. M.: *By-products of the Cane Sugar Industry*. New York: Elsevier Publishing Company, 1989. 274 p.
- RIOS, L. F., KLEIN, B. C., LUZ, L. F. JR, MACIEL, R. F., WOLF, M. R. M. Nitrogen Starvation for Lipid Accumulation in the Microalga Species *Desmodesmus sp.* *Appl Biochem Biotechnol.*, p. 469-476, 2015.
- VIROT, M., TOMAO, V., GINIES, C., CHEMAT, F. Total Lipid Extraction of Food Using d-Limonene as an Alternative to n-Hexane. *Chromatographia*, v. 68, p. 311 - 313, 2008.
- WANG L., WELLER C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*, 17, 2006.