

AValiação DAS Condições DE Extração DA Cera Obtida A PARTIR DA Casca DA Cana DE Açúcar UTILIZANDO Planejamento DO TIPO COMPOSTO CENTRAL

M. A. B. ESTEVES e P. F. M. MARTINEZ

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: M140833@dac.unicamp.br

RESUMO – O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar. Conseqüentemente, o processamento desta matéria-prima gera elevada quantidade de subprodutos, como a casca da cana de açúcar, que é subutilizada como adubo orgânico nos campos de cultivo. Entretanto, a partir deste resíduo agroindustrial pode-se extrair cera promovendo-se assim, a valorização deste material. Dessa forma, neste trabalho avaliou-se as condições de extração da cera da cana de açúcar a fim de que haja maiores rendimentos (R) com menores custos operacionais. Para isso, analisou-se a influência do hidromódulo, tamanho de partícula, tempo e suas respectivas interações no processo de extração da cera da cana de açúcar por meio do planejamento experimental do tipo composto central. A extração foi realizada em extrator do tipo Soxhlet com hexano e os resultados dos ensaios foram tratados através do software STATISTICA 7.0. Verificou-se que o único fator de influência no nível de confiança de 99% e na faixa de estudo das condições de extração é o tamanho de partícula (X2). A diminuição do tamanho da partícula proporciona maiores rendimentos de cera bruta

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*), sendo este, um dos destaques do agronegócio nacional. Para a safra de 2016/17, estima-se uma produção de 694,54 milhões de toneladas, da qual, o estado de São Paulo representa o maior percentual produtivo (CONAB, 2016).

Com o processamento de grande volume dessa matéria-prima, há elevada geração de subprodutos, como a casca da cana de açúcar proveniente da preparação da cana para produção da garapa. Antes de ser enviada aos garapeiros, a cana passa por uma etapa de raspagem, em que a casca é retirada e posteriormente passa a ser subutilizada como adubo orgânico nos campos de cultivo. Assim, a investigação da extração da cera a partir desse subproduto representa uma das oportunidades para promover a valorização dos resíduos da indústria sucroalcooleira.

Diante deste cenário, o Brasil poderia ser um potencial fornecedor da cera da cana de açúcar, que pode ser utilizada para a substituição de outras ceras comerciais, como a de carnaúba, por apresentar características químico-físicas semelhantes (Nuissier *et al.*, 2002). As ceras naturais tem aplicabilidade nas indústrias têxtil, de papéis e embalagens, alimentícia,

química, farmacêutica, na medicina, na fabricação de cosméticos, na produção de tintas, no setor de polimento, e na restauração de pinturas em telas e modelagem (Granda, 2006).

Portanto, o estudo das condições de extração do produto torna-se de grande importância e interesse industrial. Todavia, segundo Barros Neto *et al.* (2001), um empecilho ao se realizar experimentos é analisar a influência das interações variando todos os fatores ao mesmo tempo.

Logo, o estudo objetiva avaliar os efeitos dos fatores de extração como, hidromódulo (razão alimentação:solvente), tamanho de partícula e tempo, em três diferentes níveis, com suas respectivas interações no processo através do planejamento experimental do tipo composto central, para que se possa avaliar as melhores condições para a extração desta cera.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matéria-Prima

A casca da cana de açúcar de variedade RB 96 6928 foi cedida pelo Sítio Santo Antônio (Rio Claro – SP). Esta foi pulverizada em moinho elétrico do tipo martelo (Tigre S.A, CV2, Brasil), acoplado a um motor de indução de 3800 rpm (General Eletric, CV5, Brasil). O pó obtido foi classificado por tamanho de partícula utilizando equipamento de granulometria com os seguintes jogos de tamises (GRANUTEST) da série Tyler: 24, 32, 42, 48, 80, 170, 250 e 400.

2.2. Extração da Cera da Cana de Açúcar

A extração da cera obtida a partir da casca da cana de açúcar, com cerca de 8% de umidade, foi realizada em extrator do tipo Soxhlet com hexano utilizando-se diferentes condições operacionais de tempo, tamanho de partícula e hidromódulo. A separação entre produto e solvente se sucedeu em evaporador rotativo (TE-211 – TECNAL) e o rendimento da extração foi determinado gravimetricamente em balança eletrônica analítica (ATX 224 – SHIMADZU). Para o cálculo do rendimento da cera bruta (R) empregou-se a Equação 1.

$$R(\%) = \frac{\text{Massa de cera bruta obtida (g)}}{\text{Massa da casca empregada na extração (g)}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. Planejamento Experimental

Para determinação das melhores condições do processo de extração da cera da cana de açúcar, utilizou-se o planejamento experimental do tipo composto central, abrangendo 3 fatores, sendo eles: hidromódulo (X1), também chamado de razão alimentação:solvente, tamanho de partícula (X2) e tempo (X3), em 3 níveis distintos e 4 pontos centrais para aferição do erro experimental. A variável resposta estudada foi o rendimento de cera. Os ensaios foram realizados de maneira aleatória para que se evitassem distorções estatísticas e o tratamento dos resultados foi realizado através do software STATISTICA 7.0, com nível de confiança de 99%. Os níveis utilizados para cada fator estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental do tipo composto central para estudo das condições de extração da cera da cana de açúcar

Fatores	- α	-1	0	1	+ α
Hidromódulo (g/ml)	10:267	10:250	10:225	10:200	10:183
Tamanho (mm)	0,05	0,13	0,26	0,39	0,50
Tempo (h)	4,64	6	8	10	11,36

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz do planejamento experimental, bem como os rendimentos de cera obtidos em cada ensaio são apresentados na Tabela 2. Observa-se que, a depender das condições operacionais utilizadas durante as extrações, o rendimento de cera pode variar de 4% a 16%.

Tabela 2 - Matriz codificada e rendimento do planejamento do tipo composto central para estudo das condições de extração da cera da cana de açúcar

Ensaio	Variáveis codificadas			Rendimento (%)
	X1	X2	X3	
1	-1	-1	-1	9,748
2	-1	-1	1	9,713
3	-1	1	-1	4,207
4	-1	1	1	4,409
5	1	-1	-1	9,815
6	1	-1	1	10,670
7	1	1	-1	4,002
8	1	1	1	4,467
9	0	0	0	6,473
10	0	0	0	6,581
11	0	0	0	6,708
12	0	0	0	6,394
13	-1,68	0	0	6,959
14	+1,68	0	0	6,677
15	0	-1,68	0	16,440
16	0	+1,68	0	4,046
17	0	0	-1,68	6,755
18	0	0	+1,68	7,004

Sendo que: - α = -1,68 e + α = +1,68.

Para investigar como tais condições influenciam o rendimento de cera, faz-se imprescindível a escolha do nível de confiança e, para isso, utilizou-se o Gráfico de Probabilidades, Figura 1. Constatou-se que, exceto o efeito do tamanho de partícula, tanto linear quanto quadrática, os demais pontos, referentes aos efeitos dos fatores hidromódulo e do tempo, assim como todas as interações, se ajustam em uma reta sobre a origem, dando indícios de que estes devem ter vindo de uma distribuição normal com média zero e, portanto, não possuem significado físico, refletindo apenas os erros aleatórios do processo.

Ressalta-se ainda que, para o equipamento Soxhlet utilizado durante a realização dos experimentos, não foi possível utilizar menores valores de hidromódulo, pois o volume de solvente não era suficiente para ser evaporado e retornar ao balão para nova evaporação. Da mesma forma, também não foi possível aumentar a quantidade de matéria-prima, pois os cartuchos já ocupavam a capacidade máxima do sistema extrator.

A seguir, os dados foram analisados por meio dos diagramas de Pareto no nível de confiança de 95% e 99%. Contudo, no nível de confiança de 95% o tempo foi dado como fator significativo, logo, optou-se a prosseguir as análises com o nível de confiança de 99%.

Os efeitos das variáveis independentes do processo considerando o nível de confiança de 99% estão representados na Figura 2. Pode-se inferir que, o único fator que influencia o sistema é o tamanho da partícula, sendo que o sinal negativo indica que quanto menor o tamanho maior o rendimento. Provavelmente, o fenômeno ocorra devido ao aumento da área superficial efetivamente exposta da matéria-prima com o meio extrativo, neste caso, da casca da cana de açúcar com o hexano, favorecendo o contato e a transferência de massa entre as fases. É importante destacar que, não é possível diminuir o tamanho da partícula indefinidamente, já que chegaremos a um ponto em que ela se tornará indivisível, além do mais, a moagem e a separação adicionam custos ao processo.

As interações das variáveis também não apresentaram efeito significativo para o nível de confiança de 99% e na faixa de estudo, como também observado na Figura 1. Logo, o tamanho da partícula pode ser analisado isoladamente, como já realizado.

A fim de justificar a classificação da casca em diferentes granulometrias fez-se uma extração sem essa etapa, com hidromódulo e tempo dentro da faixa estudada, 10g:200mL e 6hs respectivamente, obtendo-se cerca de 6,5% de rendimento de cera bruta para um tamanho médio de partícula de $(0,29 \pm 0,06)$ mm. Assim, tem-se que a utilização de granulometrias específicas pode aumentar o rendimento em aproximadamente 54% para tamanhos de partícula de 0,13mm (Ensaio 1, 2, 5 e 6) e em aproximadamente 153% para tamanhos de partícula de 0,05mm (Ensaio 15).

Figura 1 - Diagrama de probabilidades dos fatores e de suas interações para o processo de extração da cera da cana de açúcar.

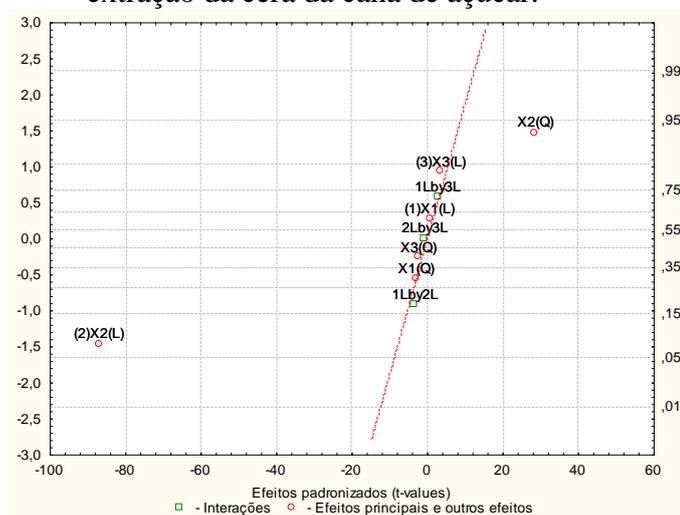
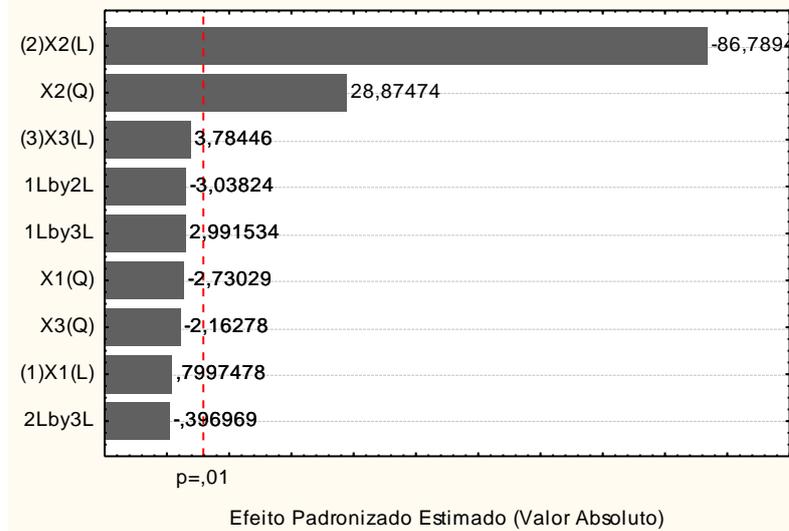


Figura 2 - Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a extração da cera da cana de açúcar.



A partir da análise de variância (ANOVA) percebeu-se que, o modelo obtido poderia ser melhorado se as variáveis não significativas fossem ignoradas, assim, considerou-se os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 3, cujos respectivos erros foram determinados através da quadruplicata no ponto central, obtendo-se o seguinte modelo matemático quadrático de segunda ordem (Equação 2) para o rendimento do processo:

$$R(\%) = 6,41755 - 3,20023X_2 + 1,3878X_2^2 \quad (2)$$

em que X_2 é o tamanho da partícula em variáveis codificadas.

Tabela 3- Coeficiente de regressão do modelo obtido para o rendimento da extração da cera da cana de açúcar

	Coeficiente	Erro	-99%	99%
Média	6,41755	0,042607	6,16869	6,66641
(2) X2 (L)	-3,20023	0,036874	-3,41561	-2,98486
X2 (Q)	1,13878	0,036899	0,92325	1,35430

A adequação do modelo acima (Equação 2) também foi avaliada através da análise de variância (ANOVA). Este apresentou um coeficiente de determinação igual a 0,9624, ou seja, a regressão explica 96,24% da variação. O $F_{\text{calculado}}$, razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, é cerca de 30 vezes maior do que o F_{tabelado} , considerando o mesmo nível de confiança e graus de liberdade, demonstrando que o modelo se ajusta bem aos resultados obtidos por meio dos ensaios. Outro valor avaliado foi o $F_{\text{calculado}}$ obtido pela razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro, que é aproximadamente igual ao F_{tabelado} a menos de 0,3230, consequentemente, o modelo não pode ser utilizado para fins preditivos no nível de confiança de 99% e na faixa de estudo. Os dados aqui analisados encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4 - ANOVA para o modelo obtido para o rendimento da extração da cera da cana de açúcar

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	157,5531	2	78,7766	F _{2,15}	6,3589
Resíduos	6,1548	15	0,4103		
Falta de ajuste	6,0991	12	0,5083	F _{12,3}	27,0518
Erro Puro	0,0557	3	0,0186		
Total	163,7079	17			

4. CONCLUSÃO

A partir deste estudo, nas condições de análise, verificou-se que é possível extrair maiores quantidades de cera quando o tamanho da partícula é diminuído, sendo o nível α o que apresentou o maior rendimento. Este foi também, o único fator que mostrou-se significativo, indicando que ele pode ser estudado de modo independente para a otimização do processo de extração da cera obtida a partir da casca da cana de açúcar, sem que quaisquer interações com essa variável influencie o sistema. Deste modo, visando uma redução dos custos do processo pode-se trabalhar utilizando menor quantidade de solvente e menor tempo de extração para obter a mesma quantidade de cera. Apesar do modelo matemático obtido não ser preditivo, este se ajusta muito bem aos dados aferidos, isto é, os resíduos deixados pela regressão são mínimos.

5. REFERÊNCIAS

- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2001.
- CONAB 2016 - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira Cana de Açúcar, v. 3 – Safra 2016/17, n.3 – Terceiro levantamento, Brasília, p. 1-74, dez. 2016. ISSN: 2318-7921.
- GRANDA, K. M.; Obtenção e caracterização de cera de cana-de-açúcar e suas frações, 2006.
- NUISSIER, G., BOURGEOIS, P., GRIGNON-DUBOIS, M., PARDON, P., LESCURE, M.H. Composition of sugarcane waxes in rum factory wastes. *Phytochemistry*, 61, 2002.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (2015/25384-1), SAE, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.