

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

EXTRAÇÃO, REFINAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIE-  
DADES TERMODINÂMICAS DE CERA DE CANA-DE-  
AÇÚCAR

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

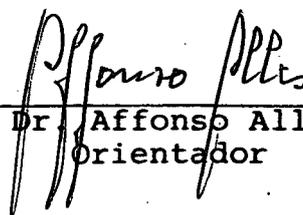
EDSON SHIMIZU FRUTUOSO

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
ABRIL - 1989

EXTRAÇÃO, REFINAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE  
CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR

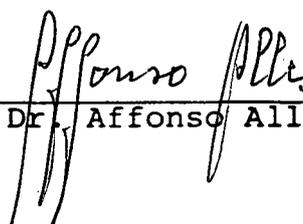
EDSON SHIMIZU FRUTUOSO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS", ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA.

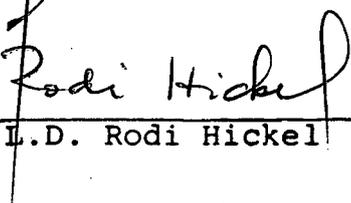
  
Prof. Dr. Affonso Alles  
Orientador

  
Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

  
Prof. Dr. Affonso Alles

  
Prof. Dr. Hedio José Müller

  
Prof. L.D. Rodi Hickel

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Affonso Alles pelo apoio e dedicação durante a realização deste trabalho.

À Secretaria de Educação e Cultura do Estado de Mato Grosso, pela licença de Qualificação Profissional.

À Planalsúcar - Estação Experimental de Santa Catarina, em Itajaí, pelo fornecimento de amostras e acompanhamento na coleta das mesmas, em especial, aos Eng<sup>OS</sup> Paulo e Herberto e ao técnico Vinícius.

Ao Eng<sup>o</sup> Ramon Luis Pose Gonzalez, superintendente Técnico da Usina Central Leão Utinga, em Maceió, AL, pelo fornecimento de amostras e bibliografias.

À FUFMT, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas de curso, em especial, à Sônia Corina Hess, Cezar A. Giacomozzi, Janice I. Druzian e Vera L.A. Frescura pela amizade e auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Hédio J. Müller pela atenção durante as análises calorimétricas.

Ao Eng<sup>o</sup> Açucareiro Reinaldo Chaves da USATI pela atenção dispensada durante este trabalho.

Ao Prof. Rosendo Augusto Yunes, por colocar à disposição seu laboratório para o processo de extração e refinação.

Ao Tecnólogo de alimentos Antonio F. Tancredo pela valiosa colaboração durante este trabalho.

Ao Prof. Rodi Hickel pelas valiosas sugestões para a edição final deste trabalho.

Aos meus pais e à  
querida Mãri Cilonice

## ÍNDICE GERAL

	PAG.
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
APÊNDICE.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Importância do tema em estudo.....	1
1.2 - Objetivo.....	3
II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 - A cera de cana-de-açúcar.....	5
2.1.1 - Antecedentes.....	5
2.1.2 - Extração.....	7
2.1.3 - Refinação.....	12
2.1.4 - Composição.....	15
2.1.5 - Propriedades Gerais.....	16
2.1.6 - Aplicação.....	19
2.2 - Calorimetria.....	20
2.2.1 - Generalidades.....	20
2.2.2 - Considerações sobre a técnica.....	21
2.2.2.1 - Velocidade de varredura.....	21
2.2.2.2 - Geometria da amostra.....	22
2.2.2.3 - Resistência térmica interna da amostra.....	23
2.2.2.4 - Critério de leitura.....	23
2.2.2.5 - Capacidade calorífica.....	26

III - PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 - Considerações preliminares.....	27
3.2 - Recolhimento das amostras.....	27
3.3 - Equipamentos.....	29
3.4 - Substâncias utilizadas.....	31
3.5 - Técnica de extração utilizada.....	32
3.6 - Técnicas de refinação utilizadas.....	33
3.7 - Índices de acidez, saponificação e iodo.....	34
3.8 - Processo de análise térmica.....	35
3.8.1 - Preparo das amostras.....	35
3.8.2 - Operações instrumentais.....	36
3.8.3 - Determinação das propriedades termodinâmicas.....	39
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 - Análise do processo de extração e refinação.....	44
4.2 - Análise da temperatura de fusão.....	54
4.3 - Análise da entalpia de fusão.....	56
4.4 - Análise da capacidade calorífica.....	60
V - CONCLUSÃO.....	62
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

PAG.

Tabela 1	- Rendimento de cera de cana-de-açúcar, extraída da cachaça, em relação aos diferentes solventes <sup>11</sup> .....	11
Tabela 2	- Propriedades físico-químicas gerais de cera de cana-de-açúcar extraídas da torta de prensa <sup>1,3,11</sup> ...	17
Tabela 3	- Rendimento de cera de cana-de-açúcar refinada em quantidade de cana moída, bem como, o ponto de fusão para cada variedade de cana estudada <sup>2,11</sup> ...	18
Tabela 4	- Temperaturas de transição de substâncias orgânicas misturadas com metal. <sup>9</sup> .....	24
Tabela 5	- Resumo das coletas de raspagem de cana-de-açúcar, com quantidades globais recolhidas, bem como, as variedades e as datas em que foram recolhidas.....	28
Tabela 6	- Rendimento das extrações das ceras de cana-de-açúcar em CCl <sub>4</sub> à 50 °C durante 25 horas.....	46
Tabela 7	- Rendimento das extrações da cera de cana-de-açúcar IAC-52150, extraídas em CCl <sub>4</sub> durante 25 horas, variando a temperatura de extração.....	49
Tabela 8	- Rendimento das extrações da cera de cana-de-açúcar IAC-52150, extraída em CCl <sub>4</sub> a 50 °C, variando o tempo de extração.....	51
Tabela 9	- Índices obtidos para as ceras de cana-de-açúcar refinadas.....	53

Tabela 10 - Temperaturas de fusão registradas pelo DSC-2 , para as ceras de cana-de-açúcar refinadas das cinco variedades estudadas.....	55
Tabela 11 - Entalpias de fusão registradas pelo DSC-2 para as cinco variedades de cana-de-açúcar, refina das pelo processo de Balch <sup>3</sup> .....	57
Tabela 12 - Série de medidas de entalpia de fusão para uma mesma amostra de cera de cana-de-açúcar da va riedade IAC-52150.....	58
Tabela 13 - Duas séries de medidas de entalpia de fusão de cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150, de acordo com o processo de refinação.....	58
Tabela 14 - Capacidades caloríficas registradas pelo DSC-2 da cera de cana-de-açúcar da variedade RB- 735220 para a faixa de 50 - 95 °C.....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
Figura 1 - Extrator Universal marca FABE, esquematizado em bloco, conforme foi adaptado para este trabalho.....	30
Figura 2 - Esquema sistemático do calorímetro diferencial de varredura.....	30
Figura 3 - Curvas de DSC-2 para a fusão e para a solidificação da cera de cana-de-açúcar refinada da variedade RB-735220 em relação à temperatura....	38
Figura 4 - Determinação da temperatura de fusão pelo "Critério da Mediana Geométrica".....	41
Figura 5 - Sequências de DSC-2 no cálculo das capacidades caloríficas da cera de cana-de-açúcar refinada da variedade RB-735220.....	42
Figura 6 - Fotografias de barras de cera de cana-de-açúcar bruta e refinada da variedade IAC-52150...	45
Figura 7 - Gráfico dos rendimentos, em %, das ceras de cana-de-açúcar das variedades estudadas.....	47
Figura 8 - Gráfico do rendimento bruto, em %, da cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150 vs. temperatura de extração.....	50
Figura 9 - Gráfico do rendimento bruto, em %, da cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150 vs. tempo de extração.....	52
Figura 10 - Representação da sequência de medidas de entalpia de fusão da cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150 por número de fusão da mesma amostra.....	59

## APÊNDICE

- a - bagacilho = bagaço de cana-de-açúcar originado do processo de moagem.
- b - cachaça = para este trabalho, o mesmo que torta de filtro.
- c - colmo = caule da cana-de-açúcar.
- d - calor latente = calor armazenado por material de mudança de fase <sup>22</sup>.
- e - cera bruta = cera sem eliminar o material graxo.
- f - cera refinada = cera sem o material graxo.
- g - farelo = porção de cutícula de cana-de-açúcar, rico em cera.
- h - garapa = caldo de cana-de-açúcar.
- i - lodo = material líquido escuro, originário do processo de moagem, rico em cera.
- j - material de mudança de fase = material que armazena calor la tente ao se fundir <sup>22</sup>.
- k - matérias graxas = porção oleosa formada pelos ácidos graxos de baixo ponto de fusão.
- l - Planalsúcar = Programa Nacional de melhoramento da cana-de-açúcar.
- m - Processo Australiano = processo de refinação desenvolvido na Austrália.
- n - Processo de Balch = processo de refinação desenvolvido por Balch, nos EUA.
- o - pulverulento = aspecto de pó; de polvilho.
- p - raspagem = processo de recuperação de cutícula do colmo uti lizado.
- q - rendimento bruto = rendimento de cera com material graxo.
- r - rendimento refinado = rendimento de cera sem o material gra xo.

s - torta de filtro: mistura que sai do filtro rotatório a vácuo e contem cerca de 10 - 15% de cera bruta, impurezas orgânicas, 75% de água e uma grande quantidade de bagacilho.

t - 1 cal = 4,184 J.

u - 0 °C = 273,15 K.

CIDASC = Companhia Integrada de Desenvolvimento de Santa Catarina.

## RESUMO

Inicialmente, através de um texto lógico e conciso são apresentados os principais dados bibliográficos sobre a cera de cana-de-açúcar, bem como, da calorimetria diferencial de varredura.

A cera de cana-de-açúcar usada neste estudo foi extraída da torta de prensa e do farelo de raspagem de cinco variedades de cana, com tetracloreto de carbono. Foi verificado que o rendimento das ceras bruta e refinada variam com a temperatura e o tempo de extração, bem como, com a variedade de cana-de-açúcar. A cera bruta foi refinada pelas técnicas Australiana<sup>1</sup> e de Balch.<sup>3</sup>

As propriedades termodinâmicas foram medidas através do calorímetro diferencial de varredura, DSC-2. As temperaturas e as entalpias de fusão foram determinadas para cada variedade de cana e as capacidades caloríficas foram registradas para a faixa de temperatura de 50 a 95 °C. Foram feitas ainda uma série de medidas de entalpia de fusão na mesma amostra de cera refinada e constatada uma boa resistência do material ao sucessivo e freqüente aquecimento.

De acordo com os dados termodinâmicos obtidos, a cera de cana-de-açúcar pode ser utilizada em sistemas de aquecimento por energia solar para armazenamento de calor latente com excelente qualidade. Pode armazenar várias vezes mais calor que a mesma quantidade de água.

Este trabalho experimental mostra que o calorímetro diferencial de varredura, DSC-2, pode ser aplicado para a determinação das propriedades termodinâmicas de ceras com execução prática, rápida e usando quantidades mínimas de amostra.

**ABSTRACT**

Primarily a concise and logic summary of the main bibliographic information about sugar cane wax, as well as about DSC presented.

The samples of sugar cane wax used in this study were extracted from cake filter presses and from cuticle of five varieties of sugar cane, by carbon tetrachloride. It was observed that yield varies with the temperature and the extraction time as well as with the variety of sugar cane. The crude wax was refined by the Australian and the Balch technique.

The thermodynamic properties of the wax samples were determined by a DSC-2 calorimeter. The temperatures and enthalpies of fusion were measured for each variety of sugar cane and the heat capacities were determined for a temperature range between 50 and 95 °C. A series of enthalpy of fusion measurements taken on the same sample of refined wax after repeated heating and cooling cycles did show good resistance of the wax to successive and frequent heating.

The thermodynamic data here obtained indicate that sugar cane wax can be used for heat storage in solar energy systems, as fusion material, with excellent performance, ignoring heat transfer aspects. The temperature of fusion which is in the range of 72-76 °C is particularly convenient for heat storage systems for domestic use.

This experimental work shows also that the DSC-2 differential scanning calorimeter can be used efficiently for determination of the thermodynamic properties of waxy materials with very small sample amounts.

## I - INTRODUÇÃO

### 1.1 - IMPORTÂNCIA DO TEMA DE ESTUDO

Nas últimas décadas, a cera de cana-de-açúcar vem tendo grande importância, como matéria prima, na aplicação industrial dos mais diferentes campos de produção como: fabricação de ceras, tintas, vernizes, conservação de alimentos, cosméticos, indústria têxtil, papel carbono e proteção de metais. Estes estudos são desenvolvidos em diversos países, principalmente: na Argentina, em Cuba, nos Estados Unidos e na Índia. Isso deve-se à evidência da melhor qualidade em relação a uma grande série de materiais sintéticos desenvolvidos nos últimos anos sendo a mesma inclusive, insubstituível em algumas aplicações<sup>7</sup>.

O Brasil é um potencial natural deste material pelas suas peculiaridades como: extensão territorial, tipo de solo, de clima e, principalmente, pelo atual desenvolvimento do Pró-álcool, uma vez que, a cera de cana é um sub-produto da cana-de-açúcar.

Segundo cálculos da Fundação de Ciências Aplicadas, em São Paulo, baseado no rendimento aproximado de 0,11% sobre a quantidade de cana moída para produção de açúcar e álcool, o Brasil poderia obter cerca de 180.000 ton/ano ou aproximadamente US\$ 26 milhões por ano com a exportação do produto<sup>7</sup>.

A Fundação de Ciências Aplicadas e a ETEQ, Engenharia Química e Equipamentos, em São Paulo, são responsáveis pelo único projeto de extração e refinação de cera de cana-de-açúcar no Brasil mas, que por falta de interesse por parte dos industriais encontra-se arquivado.

Apesar da importância do produto, aqui se tem da do pouca atenção ao assunto e, praticamente, inexistem trabalhos sistemáticos à respeito. "Esta riqueza está sendo jogada fora", lastima o professor Slavatore de Salvo<sup>7</sup>, titular da Faculdade de Engenharia Industrial, FEI-SP.

A cera de cana-de-açúcar é um material complexo. Sua composição varia dependendo de alguns fatores como: tipo de solo, processo de extração e refinação e, especialmente com a variedade de cana cultivada. Estes fatores, conseqüentemente, fazem com que a cera venha possuir propriedades físico-químicas não constantes. Desta forma, um estudo sobre a cera de cana de Cuba pode não ser representativo, em alguns aspectos, para os Argentinos.

Surge, assim, a necessidade de realizar um estudo sobre as ceras das variedades de cana-de-açúcar desenvolvidas no Brasil por empresas nacionais como Planalsúcar e Coper-súcar, entre outras.

A procura de um material prático, econômico e com propriedades caloríficas adequadas ao armazenamento de calor para sistemas de aquecimento por energia solar, foi outra motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

## 1.2 - OBJETIVO

Após ser feita uma pesquisa bibliográfica sistemática sobre o tema e ser constatada a escassez de estudos sobre as propriedades da cera de cana-de-açúcar brasileira e, mais especificamente, após verificar que ainda não se fez nenhum estudo com este enfoque é que se resolveu realizar este trabalho de cunho científico-acadêmico.

Terá como objetivo, este trabalho, um estudo experimental da extração, da refinação e das propriedades caloríficas das ceras de cana-de-açúcar: Cp-51271, IAC-52150, SP-703370, RB-735220 e RB-725828, cultivadas na estação experimental do Planalsúcar em Itajaí-SC.

A cera deverá ser extraída por processos convencionais de extração. Será feito este estudo em várias condições de temperatura e também, variando o tempo de extração.

A refinação da cera bruta extraída, será feita por meio de dois diferentes processos: o processo de Balch<sup>3</sup> em que se usa acetona e benzeno e pelo processo Australiano<sup>1</sup> usando etanol + heptano como solventes.

As propriedades termodinâmicas serão estudadas utilizando-se o calorímetro diferencial de varredura (DSC-2). Serão calculadas: as entalpias de transição e as temperaturas de transição das diferentes amostras, bem como, as capacidades caloríficas da cera nas temperaturas, supostamente, úteis para aplicação em sistemas de aquecimento por energia solar. A resistência do material ao freqüente aquecimento, também será testada utilizando o DSC-2 para calcular sucessivas medidas do calor

de transição da mesma amostra.

Convém acrescentar que o presente trabalho não é suficiente para fixar todos os detalhes da análise química da cera de cana-de-açúcar. Esta última é relativamente complexa , uma vez que se trata de uma mistura formada por dezenas de componentes das mais variadas funções químicas. Como introdução ao assunto, este primeiro trabalho trará uma informação geral e concisa com seus enfoques específicos.

## II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 - A CERA DA CANA-DE-AÇÚCAR

#### 2.1.1 - ANTECEDENTES

Embora a cana-de-açúcar, gramínea do gênero *Saccharum Officinarum* L., seja cultivada desde 500 anos a.C., somente em 1840 o farmacêutico Avequin, em Nova Orleans, isolou e descreveu um produto pulverulento, branco amarelado, obtido da espuma do caldo de cana-de-açúcar<sup>12</sup>. Em 1841, Lewi<sup>3</sup> determinou sua composição e verificou que se tratava de uma nova variedade de cera vegetal. A cera é um produto de secreção que se apresenta em camadas delgadas com função protetora opondo-se à penetração e, principalmente, à perda de água por evaporação. Sua proporção varia muito em relação às diferentes variedades de cana, hábito de queimar os canaviais, idade da cana, tipo de solo e às condições ecológicas. Encontra-se distribuída juntamente com matérias graxas, em porcentagem, da seguinte maneira<sup>2</sup>: Colmo 0,38; raízes 0,54; sementes 2,01 e folhas 0,69.

Em 1907, Browne e Blauin<sup>3</sup>, estudaram a composição das ceras de cana-de-açúcar procedente de Louisiana, determinando um conteúdo de 0,38% aproximadamente, uma porção das

quais se encontrava na garapa obtida depois de moer a cana. Observaram também, que esta última era eliminada da mesma durante o processo normal de clarificação. Sugeriram ainda que o precipitado formado neste processo serviria como fonte comercial para recuperação de ceras.

Wijnberg<sup>3</sup>, em 1909, patenteou na França o método básico de recuperação de ceras com solventes a partir de derivados de cana-de-açúcar, mais precisamente, do lodo ou cachaça. Ele verificou, ainda, que o solvente arrasta, além da cera, grande quantidade de matéria gordurosa. São estas matérias gordurosas que dão à cera bruta um caráter viscoso, consistência pegajosa e baixo ponto de fusão. Continuando sua pesquisa verificou que parte da cera bruta era constituída de glicerídeos dos ácidos oleico, linoleico, palmítico e esteárico, juntamente, com outros ácidos, resinas, lecitinas, fitosterol e corantes.

Posteriormente Sturke identificou o álcool mirístico e Annalen, o ácido caprótico e fórmico e logo Rao e Vidyarthi, isolaram da Co-213 e J.247 três esteróis<sup>2</sup>: brassicaesterol, stigmaesterol e sistosterol.

Mais recentemente foram isolados outros ácidos, esteróis, álcoois, ésteres, cetonas, aldeídos, lipídeos e hidrocarbonetos evidenciando a complexidade deste tipo de cera quanto à sua composição<sup>1,5</sup>.

Em 1914 se estabeleceu em Natal, África do Sul, a primeira fábrica de cera de cana-de-açúcar. Dela, somente em 1924 se exportaram para os Estados Unidos e Inglaterra 6.000 toneladas do produto. Foi desativada, porém, porque além de não conseguir manter a qualidade, surgiram problemas econômicos<sup>2</sup>.

Surgiram, mais tarde, valiosas investigações sobre esta espécie de cera no sentido de estabelecer a recuperação, composição, refinação e aplicação. Nesta caminhada, Cuba parece estar à frente com as investigações mais sofisticadas desenvolvidas, especialmente, na Universidade do Oriente em Havana, nas duas últimas décadas. No Brasil, embora ela seja um potencial natural, pela grande quantidade de cana moída na indústria açucareira, não existem trabalhos sistemáticos a respeito.

#### 2.1.2 - EXTRAÇÃO

Conforme foi dito, a cana-de-açúcar é inteiramente coberta por uma camada delgadíssima de cera. Para extraí-la é necessário que se escolha ou desenvolva um processo de extração, levando-se em conta, principalmente, o rendimento, o custo e a quantidade da cera. Por isso, vários processos tem sido propostos por diferentes pesquisadores onde a maioria deles busca o aprimoramento na produção em escala comercial, montando plantas piloto e utilizando a cachaça, tal como é obtido da filtração. É a única fonte de cera que dá resultado em aplicação industrial.

A cachaça que sai dos filtros rotatórios a vácuo contém cerca de 10-15% de cera bruta, impurezas orgânicas, cerca de 75% de água e uma grande quantidade de bagacilho agregado à cachaça para facilitar a filtração. Considerando a importância do tópico, serão comentados alguns dos processos de extração

ção<sup>1</sup>.

Em 1950, foi estudado um método para extrair a cera bruta da cachaça utilizando gasolina e fazendo a extração dos componentes graxos com acetona. Nesta experiência foi observado a fermentação da cachaça para eliminar as graxas, assim como, a extração fracionada com solvente e esfriamento. Ambos os métodos eram anti-econômicos.

Alguns pesquisadores propuseram a extração de cera de cana, da garapa antes de efetuar a clarificação, considerando que este método incrementaria a eficiência do processo açucareiro. O método foi testado com clorofórmio como solvente e extraíndo-se 30% de cera. O processo, também, resultou anti-econômico.

Na Austrália se instalou um extrator piloto no qual a cachaça fluida e quente entra em contato com o solvente orgânico. Os resultados não foram satisfatórios<sup>1</sup>.

Nas Filipinas se construiu uma planta piloto para a extração de cera a partir da cachaça pulverizada e seca em fornos a 100 °C. A matéria prima, assim preparada, se coloca em contato com heptano a 80 °C, sob pressão, e depois de 5 horas o lodo é extraído e a cera separada do solvente por destilação.

A nível de laboratório, se usou, em Taiwan, um método no qual a cachaça úmida é tratada com benzeno, obtendo-se cera bruta com 95-96% de recuperação.

Em Cuba, foi desenvolvido um processo de extração empregando heptano como solvente da seguinte maneira:

Dos filtros a cachaça é conduzida à planta de extração onde se esquentam a mesma com vapor a 75-80 °C, seu con

teúdo de água é elevado para 85%. Em estado fluído é introduzido pela parte superior da coluna extratora e flui para baixo através de uma série de pratos perfurados, dispostos horizontalmente. Os pratos estão providos de aberturas que permitem a passagem da cachaça alternativamente ao centro e à periferia dos mesmos e tem um rebordo dirigido para baixo que faz que a cachaça flua nesta direção. Uma série de braços metálicos, unidos a um eixo central produz a agitação contínua no interior da coluna. O heptano entra a 100-100 °C, flui no sentido oposto ao da cachaça e sai pela parte superior em forma de solução de cera em heptano.

Outro processo é o chamado "processo de Merz" , que consiste na extração sucessiva da fração graxa e da cera dura. A cachaça seca é extraída com heptano a 15-20 °C, desta maneira se dissolve a fração graxa e a fração de cera refinada é extraída ao elevar-se a temperatura do heptano a 105 °C. A cera e as substâncias graxas constituem na cachaça, uma mistura homogênea. A extração seletiva proporciona uma separação mais fácil e simples da fração graxa, do que a separação a partir da cera bruta e utilizando outro solvente. Além disso, a mesma cachaça proporciona um bom meio que facilita o fluxo do solvente. Este processo possui algumas vantagens como: a fração graxa e a cera bruta são extraída em uma só operação, diretamente da cachaça. O solvente é usado na extração das duas frações sendo necessãria a recuperação do solvente absorvido pela cachaça na primeira operação. O único inconveniente deste processo é a necessidade de energia que seria necessária para eliminar os 70% de água que contém.

O chamado "processo de Filtração Extração". Nele a extração é feita, também, por solvente que pode ser utilizado

para semente aleaginosas e matérias prima de conteúdo variado de cera e graxas ou azeite. Uma das vantagens deste processo é que pode-se adaptá-lo a distintas variedades de matérias primas. Ele requer uma quantidade menor de solvente do que os métodos convencionais de extração e conseqüentemente equipamento menor para a recuperação do mesmo. Foi aplicado com êxito pela primeira vez na extração de óleo de semente de algodão e soja.

Neste processo de extração, a cachaça úmida é misturada com heptano quente e agitada durante vários minutos. A mistura resultante é filtrada em um filtro rotatório horizontal de planta piloto para determinar as condições de eficiência da extração. A cachaça deve ser usada com a unidade que possui ao sair dos filtros e a mistura de cachaça com heptano quente deve ser agitada com um agitador de paletas. A eficiência obtida a nível de planta piloto é de 85%; maior que a eficiência alcançada com outros métodos que era de 70%.

A cera extraída neste processo é chamado de cera bruta porque apresenta grande quantidade de matérias graxas que devem ser removidas nos processos de refinação e branqueamento, se for o caso.

É importante aqui lembrar que além de variar com os fatores já mencionados, o rendimento também varia com o tipo de solvente utilizado, como pode ser visto na tabela 1.

TABELA 1 - Rendimento de cera de cana-de-açúcar extraída da ca  
chaça em relação a diferentes solventes<sup>11</sup>.

Solvente	nº de extração	rendimento em %
Acetona	12	6,89
Éter de petróleo	12	9,48
Tetracloroeto de carbono	10	10,40
Éter sulfúrico	13	5,44
Bissulfeto de carbono	10	11,60
Benzeno industrial	8	12,98
Gasolina	15	7,90

### 2.1.3 - REFINAÇÃO

A cera bruta extraída pelos solventes orgânicos encerram grande quantidade de materiais graxos. São estas gorduras que dão à cera bruta um caráter viscoso, uma consistência pegajosa e respondem pelo seu baixo ponto de fusão. Esta cera apresenta ainda cor escura e, às vezes, um odor forte característico.

Devido a estas grandes quantidades de matérias graxas, resinas e algumas impurezas, a cera bruta deve passar por um processo de refinação para se obter um produto que possa ser usado industrialmente<sup>1</sup>.

Os processos geralmente empregados para refinar a cera bruta consistem em dissolvê-la em um solvente orgânico como: isopropanol, acetona ou heptano que dissolvem a fração graxa ou gordura e deixa a cera dura e matéria resinosa como sólido insolúvel. A suspensão formada é filtrada e a parte sólida é misturada com mais solvente e aquecida, a resina é separada da cera dura em solução e é eliminada pelo processo de decantação.

Numerosos pesquisadores vem estudando e propondo diferentes solventes para a refinação da cera bruta, tais como metil-etil-cetona, metanol e benzeno. O uso de solvente 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 da separação da resina. Outros solventes como acetato de etila, butanol, furfural, tem sido estudados. Na Austrália se estudou um processo de refinação no qual é emprega

da uma mistura de 80% de álcool etílico absoluto e 20% de heptano. A separação da resina se realiza à pressão atmosférica. Outro processo de refinação emprega a destilação a vácuo para eliminar os componentes graxos de menor massa molecular<sup>1</sup>. Uma oxidação violenta com ácido crômico e ácido sulfúrico transforma a cera em um produto de cor clara<sup>1</sup>. Serão vistos agora, alguns dos processos mais usados de refinação, tendo em vista a relevância do tópico no processo industrial e mesmo, de laboratório.

A refinação por destilação e oxidação com ácido crômico é um processo baseado em um método alemão para branquear ceras. As etapas fundamentais deste processo são: desmineralização, destilação, branqueamento com ácido crômico e modificação química como segue<sup>1</sup>.

A cera é primeiramente tratada com uma solução quente de ácido clorídrico, durante 24 horas; posteriormente é lavada três vezes com água, para eliminar o ácido. Esta etapa leva aproximadamente 18 horas. O rendimento da cera desmineralizada é de 90%.

Depois deste tratamento, a cera é enviada a uma unidade de destilação onde os componentes graxos de baixa massa molecular são eliminados, por destilação, sob uma pressão adequada e a uma temperatura de 300 °C. É necessário utilizar equipamentos inoxidáveis resistentes aos ácidos graxos que se destilam a essa temperatura.

A cera dura residual é branqueada aquecendo em refluxo, com uma mistura de ácido crômico e ácido sulfúrico a uma temperatura de 110 °C, durante 12 horas.

Depois de branqueada, a cera é lavada com ácido

sulfúrico e água, secada sob vácuo de 200 mm. Obtém-se um rendimento de aproximadamente 50%. O produto obtido possui propriedades pouco satisfatórias para ser usado na composição de graxas de calçado e não pode competir com ceras de carnaúba ou sintéticas. Tem-se proposto o tratamento da cera esterificando os ácidos livres com poliálcoois tais como glicol etilênico e glicerol.

A refinação por fracionamento com acetona é um processo desenvolvido pela Universidade de Oriente, em Havana, com o fim de obter a cera refinada a partir da cera bruta produzida em Cuba. O processo desenvolvido e agora utilizado é o de extração e refinação com acetona por resultar um produto final de melhor qualidade.

Durante a refinação da cera com acetona são realizadas as seguintes operações: eliminação da fração graxa solúvel em acetona a 25 °C, eliminação da fração resinosa insolúvel em acetona a 95-100 °C; branqueamento da cera dura por oxidação com ar e a modificação da cera obtida<sup>1</sup>.

Por ser muito extensa a descrição do procedimento deste processo o mesmo não será apresentado aqui podendo, entretanto, ser encontrado na íntegra, na referência<sup>1</sup>.

Dois outros processos, o processo de Balch<sup>3</sup> e o Australiano<sup>1</sup>, serão descritos na parte experimental, uma vez que foram utilizados neste trabalho.

#### 2.1.4 - COMPOSIÇÃO

A cera de cana-de-açúcar é uma mistura homogênea de composição química complexa devido à presença de uma imensa variedade de compostos distribuídos entre diversas funções orgânicas, tais como: álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos graxos e outros. A presença destes componentes varia quantitativa e qualitativamente dependendo de um número muito grande de fatores como variedade de cana, solo, processo de extração, refinação e operação de tratamento final para aplicação. As influências destes componentes explicam as variadas características observadas em amostras diferentes de cera quando observadas. Neste momento, é importante lembrar que se trata do estudo das propriedades da cera como um todo e não de seus componentes separados que, neste caso, não tem interesse.

De maneira geral, a cera bruta de cana, tal como é extraída a partir de torta, é um sólido ceroso mole de cor escura e, às vezes, um odor característico. Contém cerca de 45% de cera dura, 35% de ácidos graxos ou óleos e 20% de resina<sup>5</sup>.

A cera dura ou 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<sup>1</sup>.

### 2.1.5 - PROPRIEDADES GERAIS

As propriedades da cera de cana-de-açúcar variam de acordo com os fatores já mencionados. Mesmo assim, pode-se caracterizá-la por algumas propriedades gerais.

A cera de cana é um sólido esbranquiçado quebradiço. Possui, às vezes, cor esverdeada devido a pigmentos de clorofila remanescentes do processo de extração.

Reage parcialmente com as bases mais fortes, KOH e NaOH, pela neutralização dos ácidos livres que contêm. Esta propriedade permite o cálculo do índice de acidez da cera.

Comumente reage com os halogêneos, por adição dos mesmos às insaturações dos ácidos livres presentes. Através desta reação é determinado o índice de iodo.

Outra reação característica da cera é a saponificação, utilizada para o cálculo do índice de saponificação.

Outras propriedades estão nas tabelas 2 e 3.

TABELA 2 - Propriedades físico-químicas gerais da cera de cana-de-açúcar<sup>1,3,11</sup>.

Propriedades	Faixa
Ponto de fusão	70 °C - 78 °C
Índice de acidez	14 - 28
Índice de saponificação	44 - 82
Índice de iodo	17 - 34
Densidade	0,93 - 0,94

TABELA 3 - Rendimento de cera refinada por quantidade de cana moída e ponto de fusão para cada variedade de cana estudada<sup>2,11</sup>.

Variedade	Rendimento em %	Ponto de fusão em °C
Cp - 807	0,165	-
CO - 290	0,137	74
CO - 281	0,098	75
Cp - 28-11	0,109	78
Cp - 29-320	0,098	76
Cp - 28-19	0,118	80
Cp - 29-116	0,058	78

### 2.1.6 - APLICAÇÃO

A cera de cana, por sua excelente qualidade é equivalente à da carnaúba<sup>7</sup>. Possui ampla aplicação, como matéria prima, no processo industrial sendo, inclusive, insubstituível em algumas aplicações. 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 segue.

Em Cuba, foi amplamente pesquisada e entre outras aplicações, é usada na fabricação de emulsificante para vegetais e frutas cítricas com êxitos técnicos e econômicos<sup>4</sup>.

A firma S.C. Johnson & Son desenvolveu estudos e mostrou propriedades de valor distinto, na confecção de vários tipos de papel carbono<sup>12</sup>.

Quanto à sua capacidade de lustrar, pode ser equiparada em igualdade com outras ceras que possuem esta propriedade. Precipita em nafta, à mesma temperatura que a cera da carnaúba, e produz excelente pasta e solventes líquidos típicos de cera. O estudo deste tópico levou a aplicações em polimento rápido e fácil de objetos.

A cera de cana-de-açúcar é aplicada ainda: na metalurgia, como inibidor de corrosão em metais; na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos, cabos elétricos, na indústria de couro e nos processos têxteis como impermeabilizante de tecidos de algodão.

O óleo recuperado a partir do processo de refina

ção é um líquido verde escuro que é usado como lubrificante para metais e como fonte de esteróis e outros compostos químicos.

A resina obtida a partir do processo de refinação da cera extraída da torta de filtro é um sólido preto friável, termoplástico, usado como impermeabilizante contra água, para impregnação de madeiras e no processamento de borracha<sup>5</sup>.

## 2.2 - CALORIMETRIA

### 2.2.1 - GENERALIDADES

A maioria das transformações físicas e químicas se processam com consumo ou perda de energia na forma de calor. O conjunto de processos utilizados na determinação experimental desta forma de energia é chamado de calorimetria.

Seu princípio geral é que para cada mudança de fase as moléculas ou componentes de um material sofrem uma ordenação diferente, o que implica em perda ou ganho de energia. Fornecendo energia térmica a um material, este terá sua ordem molecular modificada com aumento da desordem.

Neste estudo a calorimetria será utilizada na investigação das propriedades termodinâmicas da fusão de algumas variedades de cera de cana-de-açúcar através do calorímetro diferencial de varredura, DSC-2, da Perkin Elmer<sup>13</sup>.

## 2.2.2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA

De maneira geral pode-se dizer que esta técnica é de boa precisão. Entretanto, como na maioria dos casos em que são utilizados aparelhos de alta sensibilidade, a exemplo do calorímetro diferencial de varredura, alguns fatores devem ser controlados com a finalidade de reduzir os erros ao mínimo e obter resultados confiáveis<sup>9</sup>. Estes fatores podem ser de caráter instrumental, como velocidade de varredura ou determinados pelas propriedades da amostra como geometria e resistência térmica interna das amostras.

### 2.2.2.1 - A VELOCIDADE DE VARREDURA

A velocidade de varredura programada deve merecer atenção especial. Devido à resistência da amostra à transmissão de calor, o calor necessário para a fusão não pode ser fornecido instantaneamente e sim, com um intervalo de tempo. Se a mudança na temperatura programada durante este intervalo de tempo é pequena, o erro na determinação da transição será reduzido. O DSC-2 pode dar velocidades de varredura entre  $0,31^{\circ}/\text{min}$  a  $320^{\circ}/\text{min}$ . Na prática, velocidades muito pequenas de aquecimento para substâncias orgânicas não são recomendadas porque podem causar perda da amostra por sublimação. Entretanto, para compostos com alto ponto de fusão, uma velocidade de  $2^{\circ}/\text{min}$ . pode ser conveniente<sup>9</sup>. A velocidade de varredura deve ser constante.

#### 2.2.2.2 - GEOMETRIA DA AMOSTRA

A geometria da amostra é determinada por granulação, compactação e distribuição no recipiente. De acordo com a literatura<sup>9</sup>, partículas mais finas facilitam a condução de calor e promovem uma resposta mais rápida ao aquecimento e, assim, um menor ponto de fusão. Com a técnica do calorímetro diferencial de varredura foi observado o oposto<sup>9</sup>. Depois da primeira fusão e subsequente solidificação, a amostra foi transformada em uma camada fina e compacta e posteriormente as leituras do ponto de fusão ficaram praticamente constantes num valor abaixo do que foi encontrado anteriormente. Para eliminar a influência do tamanho da partícula, a amostra deve ser feita de maneira suficientemente fina e distribuída uniformemente. Para tanto as leituras das medidas deveriam ser precedidas por uma fusão e solidificação.

A compactação pode ser mesmo natural como determinada pelo tamanho das partículas ou artificial aumentando - a por aplicação de pressão externa. Investigações levaram à conclusão de que a prensagem manual é suficiente tanto para fazer a amostra ficar em uma camada fina, como também, para se obter uma geometria adequada da panela. Pressões mais altas não alteram apreciavelmente a leitura da temperatura de transição.

A distribuição da amostra material na panela contribui para a forma do termograma. Se a distribuição não é uniforme o pico terá um formato irregular e uma base mais larga e, conseqüentemente, os erros serão maiores.

### 2.2.2.3 - RESISTÊNCIA TÉRMICA INTERNA DA AMOSTRA

O calor fornecido sofre uma resistência na passagem pela amostra. Pode-se mostrar que esta resistência interna da própria amostra é inversamente proporcional à condutância do material, ou seja, quanto menor a condutância maior o atraso térmico e, assim, o tempo necessário para ocorrer a transição. A condutância de um metal é 250-300 vezes maior que a de um composto orgânico. Assim, para aumentar a condutância térmica do material orgânico, pode-se utilizar um pó metálico inerte para ser misturado na amostra. Os dados na tabela 4 mostram um abaixamento definido das temperaturas de fusão de substâncias quando misturadas com pó de ouro<sup>9</sup>.

Isto mostra que deveriam ser usadas substâncias orgânicas de referência para calibrar a escala de temperatura quando o instrumento é usado para estudar compostos orgânicos.

### 2.2.2.4 - CRITÉRIO DE LEITURA

De posse de uma curva calorimétrica de transição sólido líquido, um critério confiável de leitura da temperatura é necessário. Para escolha deste critério leva-se em conta, principalmente, a pureza da amostra que geralmente, caracteriza o tipo da curva.

Para substâncias extremamente puras é recomenda-

TABELA 4 - Temperatura de transição de substâncias orgânicas misturadas com metal<sup>9</sup>.

Tipo de amostra	temperatura de transição, K		
	ácido benzóico	benzanilida	ác.anísico
amostra normal	395,56	436,46	456,16
amostra misturada com ouro	393,26	396,11	455,71

do o método padrão pelo fabricante Perkin Elmer<sup>9</sup>, no qual, usa-se a intersecção da linha tangente com a linha base. É aconselhável porque é simples e preciso. Entretanto, estas leituras são somente confiáveis se os picos forem definidos e propriamente agudos, caso contrário, a confiabilidade diminui.

Um outro método de leitura está baseado na extrapolação da curva obtida pelo plote da fração do calor de fusão como função da temperatura. A curva de fusão é assim, convertida em um diagrama de calor de fusão percentual versus temperatura e a temperatura de transição é lida. Este método é o mais sofisticado e deve ser reservado para casos mais especiais<sup>9</sup>.

Para Curvas calorimétrica de picos chatos ou irregulares, o método de leitura baseado na "linha mediana geométrica" é o recomendado. É feito unindo os dois extremos do pico em níveis paralelos às abcissas, descobrindo os pontos médios desses níveis paralelos, traçando uma linha pelos pontos médios; a projeção perpendicular do ponto de interseção dessa linha com a curva, na abcissa dá a leitura da temperatura de fusão, como pode ser visto na figura 4. Neste trabalho foi adotado este método por se tratar de uma mistura. O ponto de fusão de misturas deste tipo, é dado pela fusão do componente de ponto de fusão mais alto. Este é o critério adotado para a fusão de ceras e gorduras<sup>10</sup>.

#### 2.2.2.5 - CAPACIDADE CALORÍFICA

A medida de calores específicos por métodos tér  
micos de varredura tem sido os mais difíceis devido ao calor es  
pecífico do material ser pequeno em relação à energia de transi  
ção. Este calor se manifesta na curva de aquecimento simplesmen  
te como um deslocamento relativo à linha base pré-determinada.  
Para ser significativo, o deslocamento medido deve repetir a  
linha base, precisamente, de corrida para corrida.

Para maior precisão o procedimento requer que  
uma panela vazia, a panela com amostra e o padrão de calor es  
pecífico de safira sejam corridos consecutivamente na mesma fai  
xa e sob as mesmas condições, como será visto na parte experimen  
tal.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - CONSIDERAÇÕES PLELIMINARES

A parte experimental do presente trabalho foi realizada em duas etapas, na primeira foi efetuado o processo de amostragem das distintas variedades de cana-de-açúcar e feitas as extrações e refinações, bem como, as análises básicas características das ceras; numa segunda etapa foram feitos os estudos termodinâmicos que constituem o objetivo principal deste trabalho. No capítulo seguinte são apresentados e discutidos os resultados aqui encontrados.

#### 3.2 - RECOLHIMENTO DAS AMOSTRAS

As ceras de cana-de-açúcar utilizadas neste estudo foram extraídas de cinco variedades de cana cultivadas na Estação Experimental do Planalsúcar, localizada no município de Itajaí, no Estado de Santa Catarina. As amostras para extração foram colhidas diretamente nos canteiros com auxílio de um facho. Depois de eliminar as folhas e impurezas externas do colmo, foram efetuadas as raspagens da cutícula, obtendo-se assim um farelo fibroso, rico em cera. As coletas foram realizadas por variedade de cana em diversas datas e diferentes locais do canteiro, como pode ser visto, em resumo, na tabela 5.

TABELA 5 - Resumo das coletas de raspagens de cana-de-açúcar com quantidades globais, bem como as variedades e as datas em que foram colhidas.

Data	Localização	Variedade	Massa
23.02.88	Itajaí - SC	IAC-52150	03 kg
23.02.88	Itajaí - SC	CP -51271	02 kg
03.03.88	Itajaí - SC	SP -703370	02 kg
03.03.88	Itajaí - SC	IAC-52150	02 kg
10.03.88	Itajaí - SC	RB -735220	03 kg
10.03.88	Itajaí - SC	RB -725828	03 kg

Feitas as coletas, o farelo de cutícula foi seco ao sol e misturado dentro de cada variedade com a finalidade de melhorar a composição média da amostra. Em seguida foi armazenada em embalagens de plástico etiquetadas para posterior extração da cera.

### 3.3 - EQUIPAMENTOS

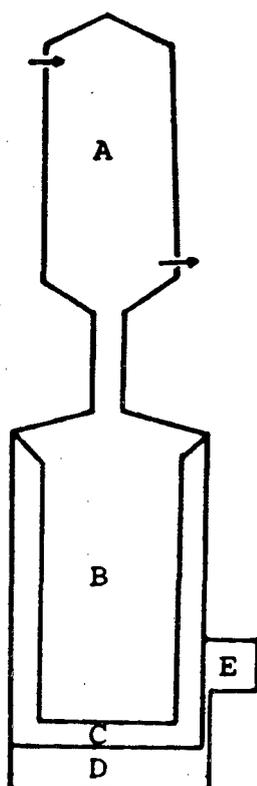
O calorímetro diferencial de varredura, DSC-2 , da Perkin Elmer foi o aparelho utilizado nas medidas térmicas. Seu princípio fundamental é calcular o diferencial de energia, por comparação de um recipiente contendo a amostra em relação a outro recipiente vazio. Pode ser visto, na figura 2, esquematizado em bloco.

Também, as temperaturas de fusão foram determinadas utilizando um microscópio de luz polarizada marca Leitz Ortholux, acoplado a um forno marca Mettler FP-5. Este sistema foi ainda utilizado para verificar a possível sublimação da amostra.

Uma balança analítica marca Mettler H-51 foi usada para determinar as massas das amostras. Esta balança fornece medidas com precisão de centésimos de miligrama.

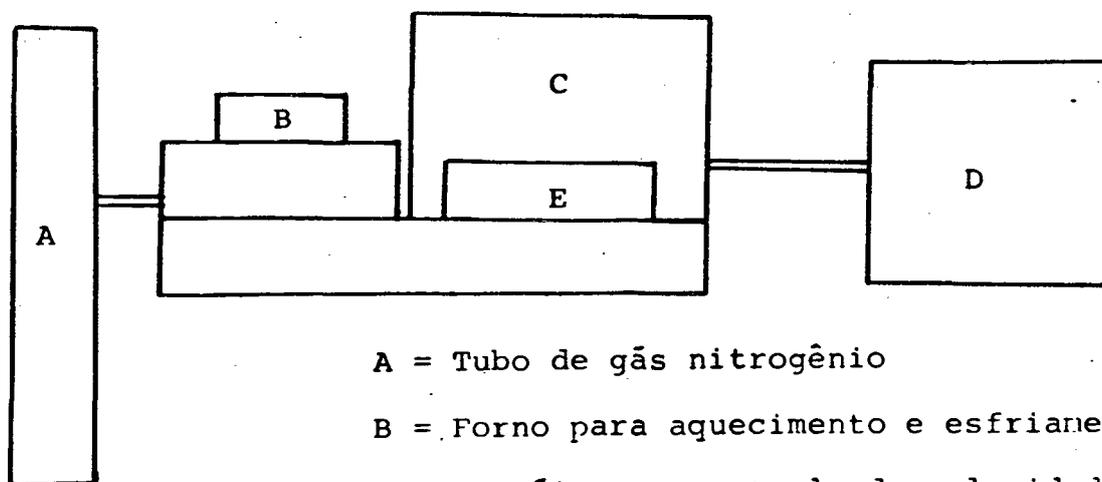
Para o cálculo das áreas das curvas de fusão , foi utilizado um planímetro marca Kroizumi KP-27, regulado para fornecer áreas em  $\text{cm}^2$ .

No processo de extração, foi empregado um Extrator Universal marca FABE, modelo 121, adaptado como pode ser



- A = Condensador  
 B = Recipiente para amostra  
 C = Camisa para banho maria  
 D = Aquecedor elétrico  
 E = Controlador de temperatura ( °C )

Figura 1 - Extrator Universal marca FABE, esquematizado em bloco, conforme foi adaptado para este trabalho.



- A = Tubo de gás nitrogênio  
 B = Forno para aquecimento e esfriamento  
 C = Painéis com controle de velocidade e sensibilidade  
 D = Registrador gráfico com controle de velocidade do papel  
 E = Painél com controle dos ajustes

Figura 2 - Esquema sistemático do calorímetro diferencial de varredura.

visto, em esguena, na figura 1.

### 3.4 - SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

O solvente utilizado na extração da cera bruta foi o tetracloreto de carbono. No processo de refinação da mesma, foram utilizados acetona, etanol, benzeno e heptano, todos procedentes da Merck, com grau analítico.

Os reagentes orgânicos empregados nas análises básicas da cera refinada como: ácido acético glacial, amido, éter e fenolftaleína foram adquiridos comercialmente da Merck e/ou QEEL Indústrias Químicas S.A., todos de grau PA.

Os reagentes inorgânicos, como ácido clorídrico, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, iodeto de potássio e tiosulfato de sódio foram fornecidos pelas firmas Merck e/ou Carlos Erba.

A solução de Wijs usada na análise do índice de iodo foi preparada no laboratório da CIDASC e cedida, gentilmente, pelo tecnólogo em alimentos, Antônio Tancredo.

Todas estas substâncias foram adquiridas com grau analítico de acordo com os requisitos da American Chemical Society (ACS).

### 3.5 - TÉCNICA DE EXTRAÇÃO UTILIZADA

O processo de extração utilizado neste trabalho está baseado nas técnicas convencionais de extração, na qual um solvente absorve o material solúvel que depois é recuperado pela eliminação do solvente. Para a extração da cera bruta, nesta parte experimental, foi utilizado o solvente tetracloreto de carbono, nas diversas condições de temperatura e tempo de extração como será visto.

As amostras de raspagens, após preparadas e verificadas suas respectivas massas, foram colocadas num extrator previamente adaptado para este fim. Os solventes foram usados na proporção de cinco mililitros para cada grama da amostra. A temperatura foi fixada em 50 °C e o tempo de extração em 25 horas.

Completadas as 25 horas de extração, o extrato foi retirado pela torneira inferior do extrator e depois filtrado para eliminar as impurezas residuais. A cera bruta foi obtida pela eliminação e recuperação do solvente, por destilação simples, utilizando-se de um rota evaporador. Finalmente a cera bruta foi transformada em barras por meio de fusão e subsequente solidificação. As massas foram determinadas para cálculo dos rendimentos brutos.

Nestas condições foram efetuadas três extrações para cada variedade de cana-de-açúcar. Foram feitas ainda, duas séries de extração da variedade IAC-52150, para investigação dos rendimentos: a primeira, fixando a temperatura em 50 °C e variando o tempo de extração; a segunda foi feita variando a temperatura e conservando o tempo de extração fixo em 25 horas.

Foram extraídas também, ceras da torta de filtro rotatório a vácuo nas mesmas condições já descritas.

### 3.6 - TÉCNICAS DE REFINAÇÃO UTILIZADAS

A cera bruta, após ser extraída, passa por um processo de refinação no qual foram eliminadas as matérias graxas indesejáveis que respondem pelo baixo ponto de fusão. Neste trabalho experimental de refinação foram utilizadas duas técnicas que serão vistas a seguir.

A primeira técnica empregada foi a técnica de Balch<sup>3</sup>. De acordo com a mesma, foram adicionadas quarenta partes de benzeno, à temperatura próxima ao ponto de ebulição, sessenta partes de cera bruta, em volume. Neste momento a cera bruta sólida absorveu o benzeno, amolecendo-se. Esta cera com benzeno foi colocada em uma estufa a 50 °C e em seguida foi desligada a mesma para se esfriar lentamente. Logo após, colocou-se acetona para dissolver os materiais graxos, somente em quantidade suficiente para formar uma massa pastosa que foi filtrada. O resíduo do filtro foi lavado com acetona fria para extrair os óleos remanescentes.

Obteve-se assim, uma fração sólida que é a cera refinada, e uma solução da qual, por evaporação do solvente, podem ser recuperados os ácidos graxos.

A segunda técnica utilizada foi estudada na Austrália e consiste em utilizar uma mistura de 80% de álcool etílico absoluto e 20% de heptano como será descrito.

A cera bruta foi fundida e filtrada para eliminar possíveis resíduos de bagacilho. Enquanto estava quente a 90 °C, foi despejada na mistura de heptano-etanol com agitação vigorosa. A temperatura do solvente foi mantida a 20-25 °C por resfriamento com água. A suspensão formada foi deixada em repouso durante uma hora e a fase líquida da parte superior decantou-se. A cera dura residual foi filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo e lavada três vezes para eliminar os resíduos de acidos graxos. Em cada lavagem foi usado volume de solvente igual as da cera dura. Neste ponto, os ácidos graxos podem ser separados por evaporação do solvente.

A cera dura do filtro foi transferida para um sistema de aquecimento em banho maria onde foi agitada e refluxada durante 100 minutos. A solução de cera dura extraída decantu-se. Foi novamente filtrada e lavada com a mistura de solvente e colocado para secar ao sol.

### 3.7 - ÍNDICES DE ACIDEZ, SAPONIFICAÇÃO E IODO

As principais propriedades das ceras podem ser expressas em índices. Esses índices não são constantes, estando sua variação intimamente relacionada com a natureza e a proporção de seus constituintes. A determinação destes índices permite uma caracterização geral do material.

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de cera.

O índice de saponificação é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de cera.

O índice de iodo é definido como o número de gramas de iodo absorvidos por 100 gramas de cera. Cada dupla-ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio, por isso, mede o grau de insaturação da cera.

Estes índices foram determinados com a colaboração do tecnólogo em alimentos Antônio Tancredo da CIDASC, por métodos convencionais<sup>10,15,16</sup>.

### 3.8 - PROCESSO DE ANÁLISE TÉRMICA

#### 3.8.1 - PREPARO DAS AMOSTRAS

De posse do material a analisar passou-se ao processo de preparo das amostras, a fim de realizar as medidas termodinâmicas. As amostras de cera refinada foram trituradas até ganhar aspecto pulverulento, em seguida, foram colocadas em cápsulas de alumínio, fechadas e suas respectivas massas foram determinadas, por meio de uma balança analítica com precisão de centésimos de miligrama.

Para que as temperaturas de fusão observadas não fossem afetadas por variações no ângulo ascendente da curva de fusão e para que a curva de fusão não fosse grande demais a ponto de não caber no papel, nem muito pequena, dificultando as determinações das medidas, foi necessário que a massa das amostras, para sensibilidades de 5 e 10 mcal/seg, permanecesse entre 2 e 5 miligramas como aconselha a literatura.<sup>9</sup>

Para determinar as capacidades caloríficas foram preparadas uma amostra padrão de calor específico, safira, um recipiente vazio e recipientes com as diversas amostras. Os recipientes usados nestas e em todas as demais medições pelo DSC-2 foram as cápsulas ou painelas de alumínio, com tampa de pressão, fornecidas pela Perkin Elmer sob a referência nº 219-0041. A massa destas cápsulas é praticamente igual.

### 3.8.2 - OPERAÇÕES INSTRUMENTAIS

Conforme o manual de instrução do DSC-2 para operar o aparelho deve-se, antes de tudo, efetuar a calibração. Esta consiste em verificar se o aparelho, ao ser testado com a amostra padrão, realmente fornece os resultados esperados de acordo com os dados teóricos da literatura. Caso contrário, deve ser feita a correção a fim de se obter a real temperatura de fusão. Nestes estudos, a escala de temperatura foi calibrada utilizando-se amostras-padrão de índio e estanho.

A constante de calibração,  $K$ , foi determinada pela curva de fusão do padrão índio, cuja área foi medida e seu valor utilizado na equação 1, obtendo-se  $K = 25,62 \text{ cm}^{-1}$ .

Preparadas as amostras e calibrado o aparelho,

foi dado início ao processo de medidas, abrindo o registro do tubo de gás para fornecer uma atmosfera de nitrogênio e eliminar a umidade do sistema. A seguir o aparelho foi ligado e aquecido previamente até  $35^{\circ}\text{C}$ , por cerca de dois minutos, para que se estabilizasse.

A cápsula com a amostra a ser medida foi colocada no lado esquerdo do forno, sendo acionada a tecla de aquecimento do aparelho com a velocidade programada em  $10^{\circ}/\text{min.}$ , fazendo uma varredura completa na faixa de  $35 - 85^{\circ}\text{C}$ . Este processo de varredura foi registrado em uma curva de fusão através de um registrador acoplado ao calorímetro, figura 3. As curvas de fusão são variações na linha-base isotérmica de equilíbrio com áreas proporcionais à energia trocada pela amostra na respectiva fusão. Estas curvas foram utilizadas na determinação das temperaturas e entalpias de fusão, como será visto no próximo tópico deste capítulo.

Nas medidas de capacidades caloríficas, após a colocação da cápsula de safira no forno, foi fixada a sensibilidade do aparelho em  $5 \text{ mcal/s}$ , a velocidade de aquecimento em  $10^{\circ}/\text{min.}$ , programada a varredura para a faixa de  $40-95^{\circ}\text{C}$ . A caneta do registrador foi posicionada em 20 divisões a partir da margem direita do papel.

Com o aparelho ligado no ponto mínimo da temperatura programada, esperou-se cerca de dois minutos para que se estabilizasse e, em seguida, a linha base isotérmica de equilíbrio foi gravada por um minuto, ligando apenas o registrador. Logo após foi dado início à varredura na amostra até atingir a temperatura máxima programada de  $95^{\circ}\text{C}$  e, a linha base foi novamente gravada por um minuto. O procedimento foi repetido nas mesmas condições para o recipiente com amostra e para o recipi

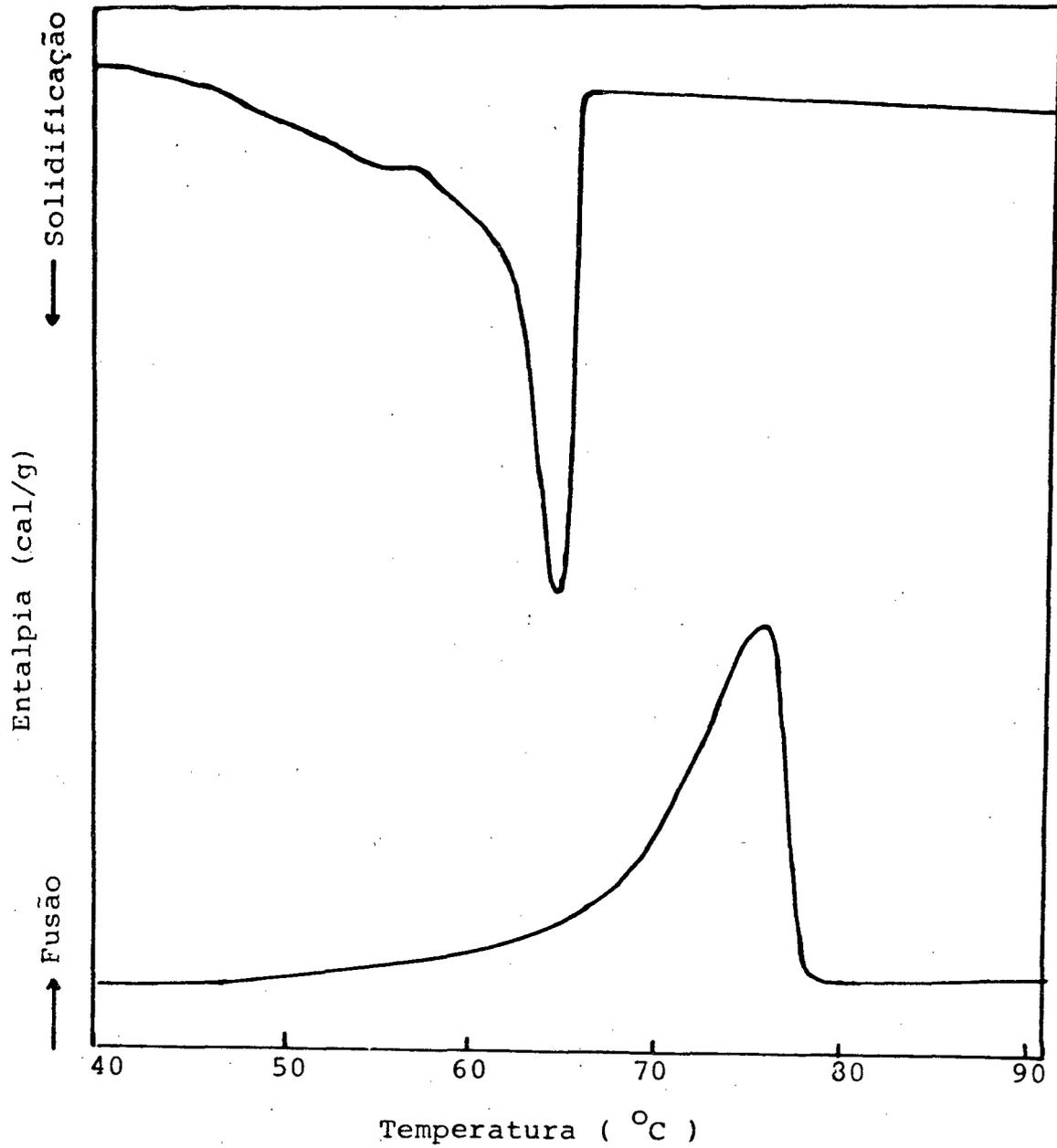


Figura 3 - Curvas de DSC-2 para fusão e solidificação da cera de cana-de-açúcar refinada da variedade RB - 735220 vs. temperatura.

ente vazio. As linhas-base tiveram seus deslocamentos repetidos precisamente de varredura para varredura.

### 3.8.3 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As determinações das temperaturas de fusão das ceras em estudo foram realizadas usando a técnica da mediana geométrica. Ela consiste em unir os dois extremos do pico em níveis paralelos às abcissas, descobrir os pontos médios desses níveis e traçar uma linha pelos mesmos; a projeção perpendicular do ponto de interseção dessa linha com a curva na abcissa dá a leitura da temperatura de fusão, como pode ser visto na figura 4.

Esta técnica de leitura foi julgada mais adequada para o presente caso, tendo em vista que o ponto de fusão das ceras é a temperatura na qual se funde o componente de mais alto ponto de fusão. A literatura<sup>9</sup> também a recomenda para curvas de fusão de misturas que possuem picos irregulares e arredondados.

As medidas de temperatura de fusão também foram feitas com o auxílio do microscópio. Introduziu-se uma lâmina preparada com a amostra no forno e, através do controlador de temperatura, observou-se a lenta fusão da cera de cana-de-açúcar, identificada pela mudança de textura. O microscópio foi utilizado também para verificar uma possível sublimação da amostra.

A entalpia de fusão é determinada com base no fa

to de que o DSC-2 registra diretamente o diferencial de energia do recipiente com amostra em relação ao recipiente vazio. Esta energia é chamada de entalpia, uma vez que o processo ocorre a pressão constante.

As curvas de fusão tem a forma de um pico determinado por desvios da linha-base isotérmica. As áreas sob estes picos são proporcionais à entalpia de fusão e foram medidas com o auxílio do planímetro. As entalpias foram obtidas através da equação 1.

$$H = \frac{K.A.R}{m_a \cdot S} \quad (\text{eq. 1})$$

onde: K = constante do aparelho

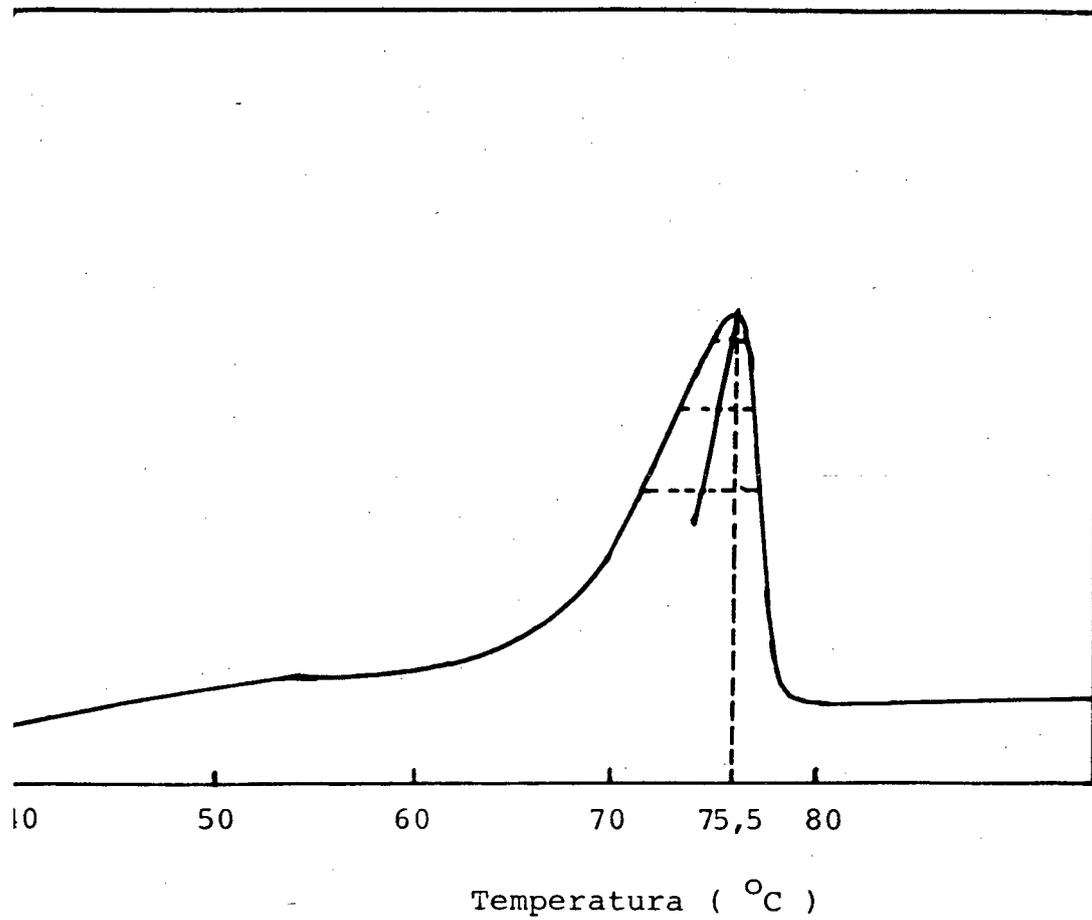
A = área sob o pico de fusão (cm<sup>2</sup>)

R = sensibilidade do aparelho (mcal/seg)

m<sub>a</sub> = massa da amostra (mg)

S = velocidade do papel no registrador (mm/min.)

Para os cálculos das capacidades caloríficas, usaram-se as três seqüências de aquecimento: do padrão safira, da amostra e do recipiente vazio, como pode ser visto na figura 5. Fizeram-se as extrapolações das linhas-base isotérmicas de equilíbrio e foram selecionadas as temperaturas para as quais se quer o calor específico. Foram medidos os deslocamentos das ordenadas de interesse desde a linha base extrapolada à superior registrada pelo DSC-2. O deslocamento referente ao recipiente vazio foi subtraído das medidas dos deslocamentos correspondente à da safira e da amostra.



ura 4 - Determinação da temperatura de fusão pelo "critério da mediana geométrica".

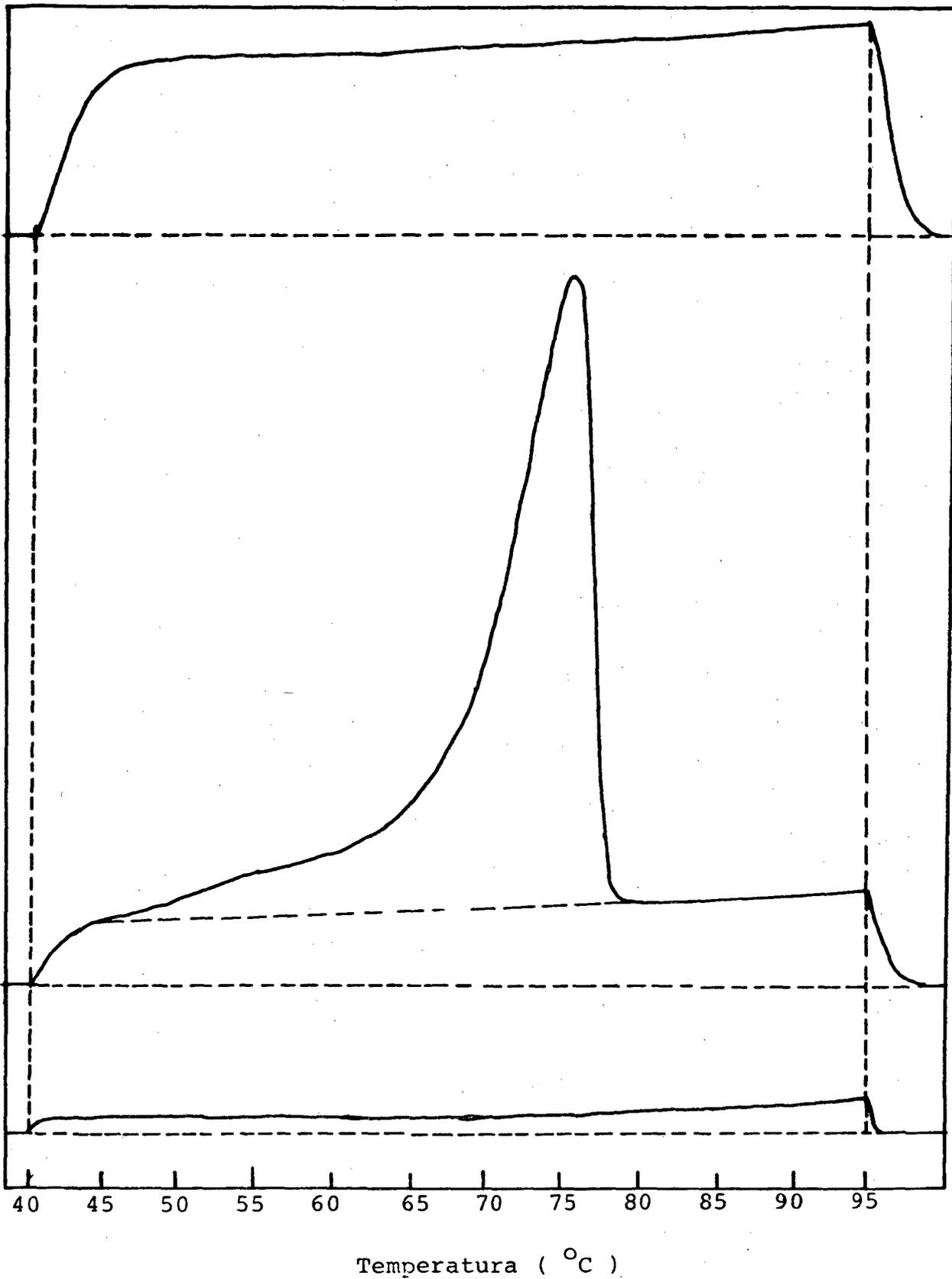


figura 5 - Seqüências de DSC-2 no cálculo das capacidades caloríficas da cera de cana-de-açúcar da variedade RB-735220.

Feitas as medidas das ordenadas, a capacidade calorífica das amostras de cera foram obtidas pela equação 2.

$$C_{p_a} = \frac{m_s}{m_a} \times \frac{D_a}{D_s} \times C_{p_s} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:  $C_{p_a}$  = calor específico da amostra

$C_{p_s}$  = calor específico da safira

$m_s$  = massa da safira

$m_a$  = massa da amostra

$D_a$  = deslocamento da amostra

$D_s$  = deslocamento da safira

#### IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1 - ANÁLISE DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E REFINAÇÃO

Ao fazer qualquer estudo sobre a cera de cana-de-açúcar bruta ou refinada é importante lembrar que por não se tratar de substância química e sim de uma mistura complexa, suas propriedades estão intimamente relacionadas com a natureza e qualidade de seus componentes. Portanto, não são constantes e variam dentro de uma faixa característica. O ponto de fusão, por exemplo, está entre 70 e 78 °C, dependendo de vários fatores já mencionados.

Na extração da cera bruta o solvente tetracloreto de carbono forneceu resultados satisfatórios, com rendimentos de acordo com a literatura.<sup>11</sup> Para fazer esta comparação foram feitas várias extrações com torta de filtro, tendo em vista que, para extração da cera a partir do farelo de raspagem, não existem dados de literatura.

Neste trabalho foi observado que a cera bruta extraída a partir do farelo de raspagem difere da cera de torta de filtro em diversos aspectos. A cera extraída da torta possui uma grande quantidade de matéria graxa e uma cor mais escura devido a pigmentos de clorofila remanescentes do processo de moagem. A cera extraída da raspagem é de consistência mais dura, de cor mais clara que varia de acordo com a variedade de cana. As variedades RB<sub>S</sub> e SP estudadas, forneceram ceras brutas mais claras porque possuem colmos verde claro amarelados; a variedade IAC cujo colmo é avermelhado escuro fornece cera bruta, também escura, mas mais clara e com menos matéria graxa do que a extraída da torta de filtro. Como pode ser visto na tabela 6, o rendimento

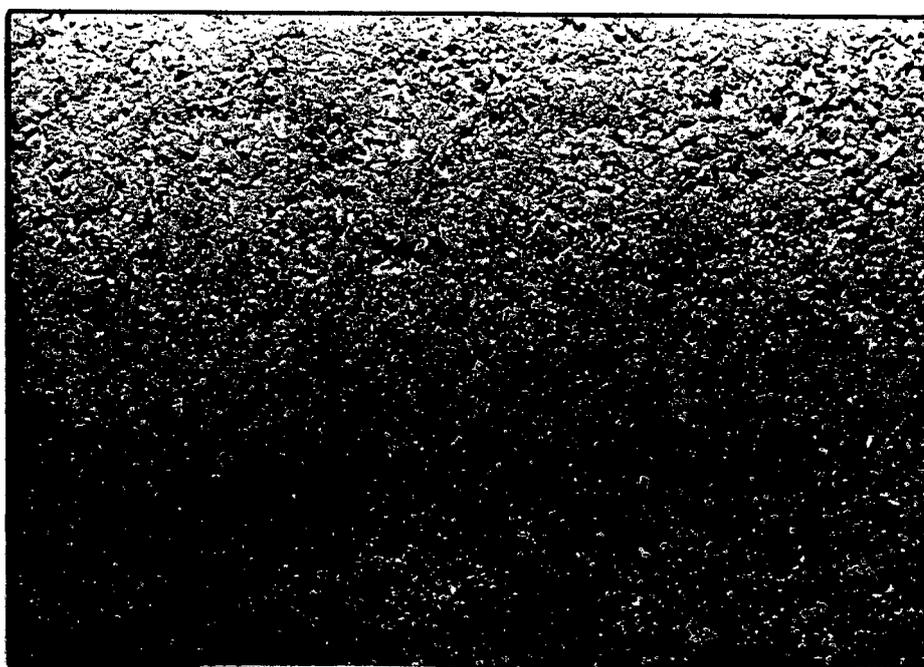
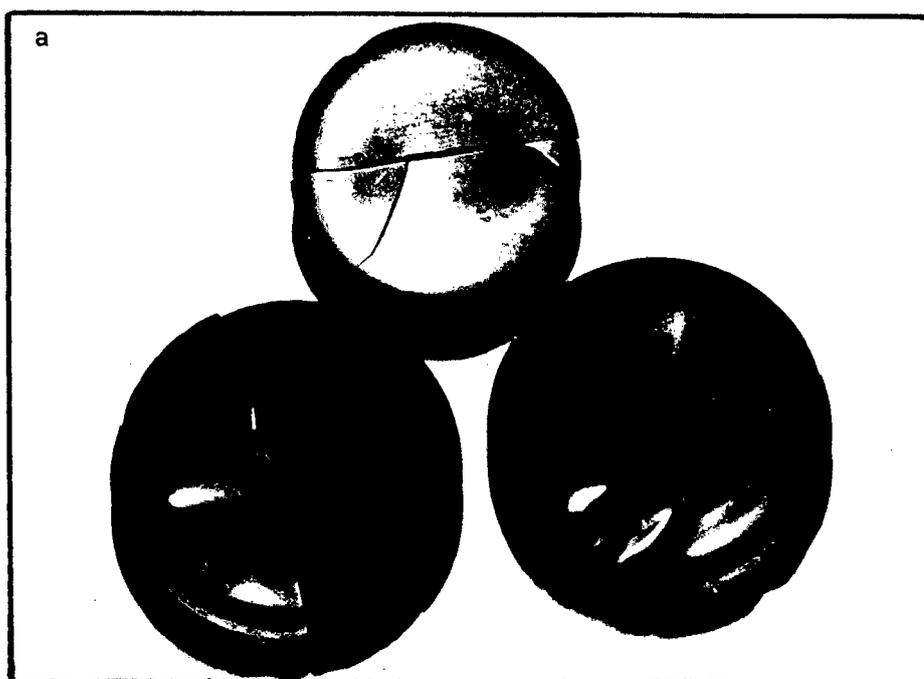


FIGURA 6 - Fotografias de cera de cana-de-açúcar bruta e refinada da variedade IAC-52150. a = cera bruta ; b = cera refinada.

Tabela 6 - Rendimento das extrações das ceras de cana-de-açúcar em  $\text{CCl}_4$  a  $50^\circ\text{C}$  durante 25 horas, das cinco variedades estudadas.

Variedade de cana- de-açúcar	rendimento (%)				
	cera bruta	cera refinada		ácidos graxos	
		em cana	em cera	em cana	em cera
IAC-52150	5,66	4,59	81,16	1,06	18,83
CP -51271	2,51	1,25	49,78	1,26	50,21
SP -703370	4,10	2,67	65,14	1,43	34,85
RB -735220	6,67	4,82	72,37	1,84	27,62
RB -725828	6,28	5,35	85,19	0,93	14,84
Torta <sup>(a)</sup>	12,80	6,77	52,93	6,03	47,07

(a) cera extraída de torta de filtro de prensa de variedades não identificadas.

da cera bruta da torta de filtro foi consideravelmente maior do que o rendimento obtido do farelo de raspagem.

Com relação aos rendimentos das variedades estudadas, as RB forneceram rendimentos mais altos; em seguida, vem a IAC com um bom rendimento e, depois a SP e a CP que, pelos rendimentos apresentados, podem ser caracterizadas como ruim de cera. Na tabela 6 pode ser visto que a RB-725828 e a CP-51271 são as variedades que possuem maior e menor quantidade de cera respectivamente.

As ceras extraídas da variedade IAC tiveram seus rendimentos afetados, significativamente, com a variação da temperatura e do tempo de extração, como demonstram os resultados

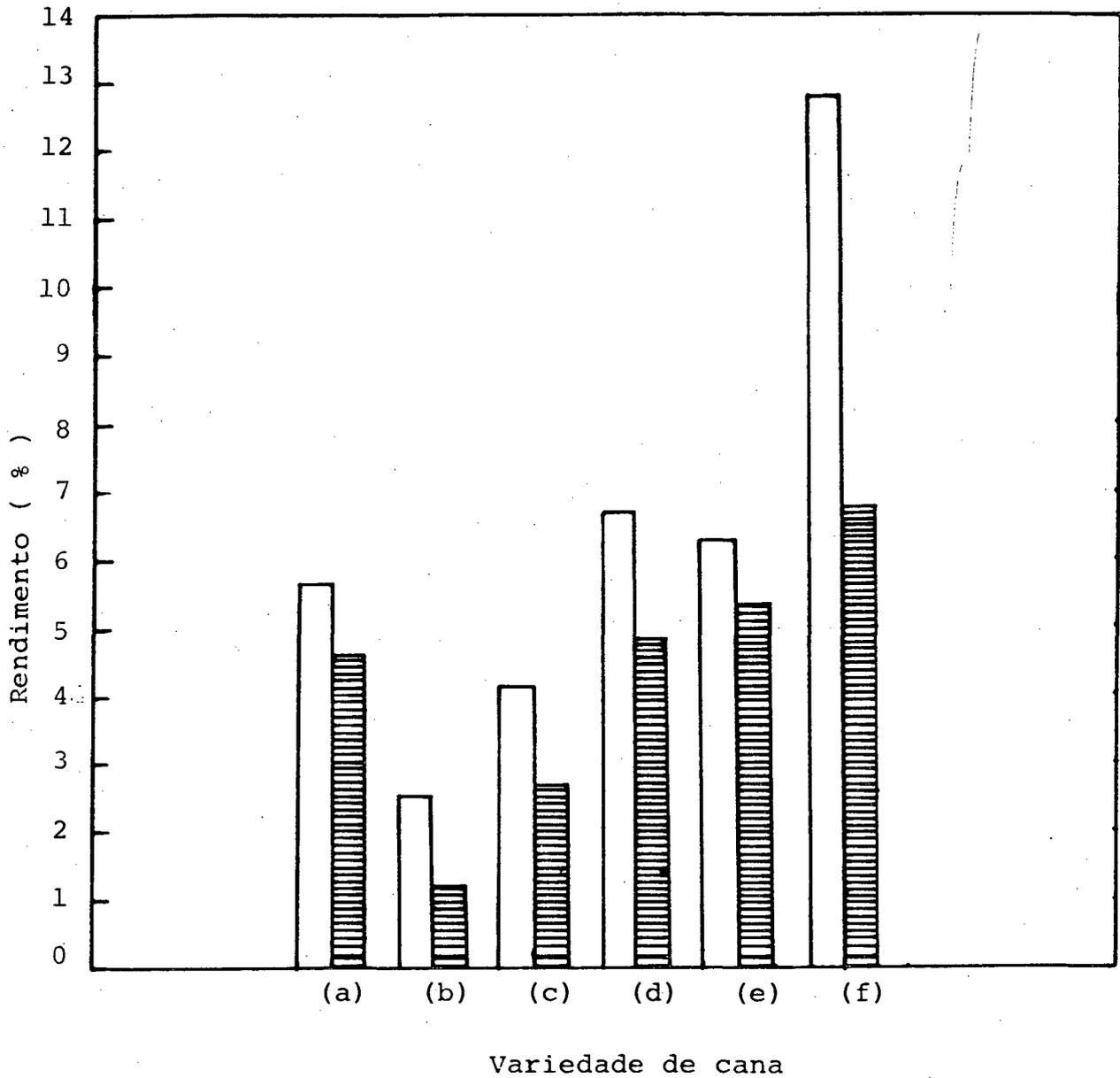


FIGURA 7 - Gráfico dos rendimentos das ceras das variedades estudadas, de acordo com a tabela 6.

(a) = IAC - 52150

(b) = CP - 51271

(c) = SP - 703370

(d) = RB - 735220

(e) = RB - 725323

(f) = Torta de filtro



Cera bruta



Cera refinada

da tabela 7 e 8. De acordo com estes resultados, à medida que a temperatura ou o tempo de extração foi aumentado, aumentou - se também, o poder de extração. Pode ser observado ainda que, a medida que se abaixa a temperatura de extração, aumenta a proporção de matérias graxas extraídas, e que, com os tempos de extração menores, de 05 e 10 horas, houve aumento na proporção das matérias graxas em relação à cera refinada. Isto indica que a temperaturas mais baixas os ácidos graxos são mais solúveis do que o material ceroso e que, no processo de extração estes ácidos graxos são dissolvidos antes da cera dura pelo solvente.

As figuras 8 e 9 mostram que a partir da temperatura de 50 °C ou do tempo de extração de 20 horas, o incremento obtido no rendimento é muito pequeno, este fato desaconselha possível desenvolvimento de processo de extração, em escala comercial, com temperaturas ou tempo de extração acima destes valores, uma vez que o grande consumo de energia e o longo tempo de extração não compensaria o pequeno rendimento.

Os índices de acidez, saponificação e iodo obtidos para as ceras refinadas das três variedades de cana-de-açúcar de maior rendimento, estão dispostos na tabela 9, ao lado dos resultados encontrados na literatura para ceras, sem especificar as variedades de cana. Isto porque não existem dados na literatura sobre ceras destas variedades de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos condizem com a literatura embora as variedades de cana sejam diferentes.

Tabela 7 - Rendimento das extrações da cera de cana-de-açúcar IAC-52150, com  $\text{CCl}_4$  durante 25 horas, variando a temperatura de extração.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) de extração	rendimento (%)				
	cera bruta	cera refinada		ácidos graxos	
		em cana	em cera	em cana	em cera
70	6,00	4,97	82,81	1,03	17,19
60	5,80	4,77	82,21	1,03	17,78
50	5,66	4,63	81,78	1,03	18,21
40	3,97	2,93	93,76	1,04	26,23
30	3,05	1,96	63,55	1,12	36,44
25	2,76	1,73	62,95	1,02	37,05

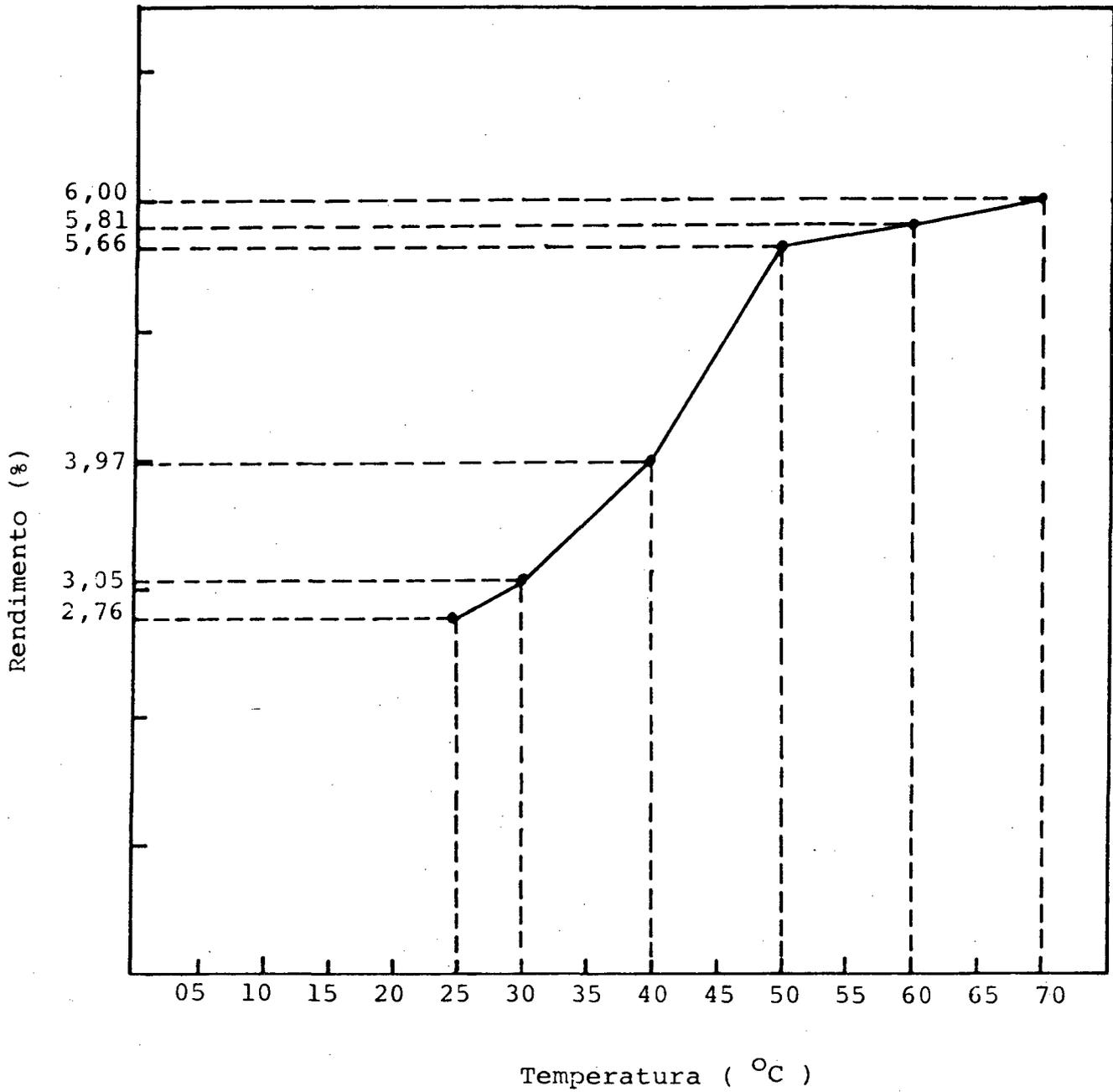
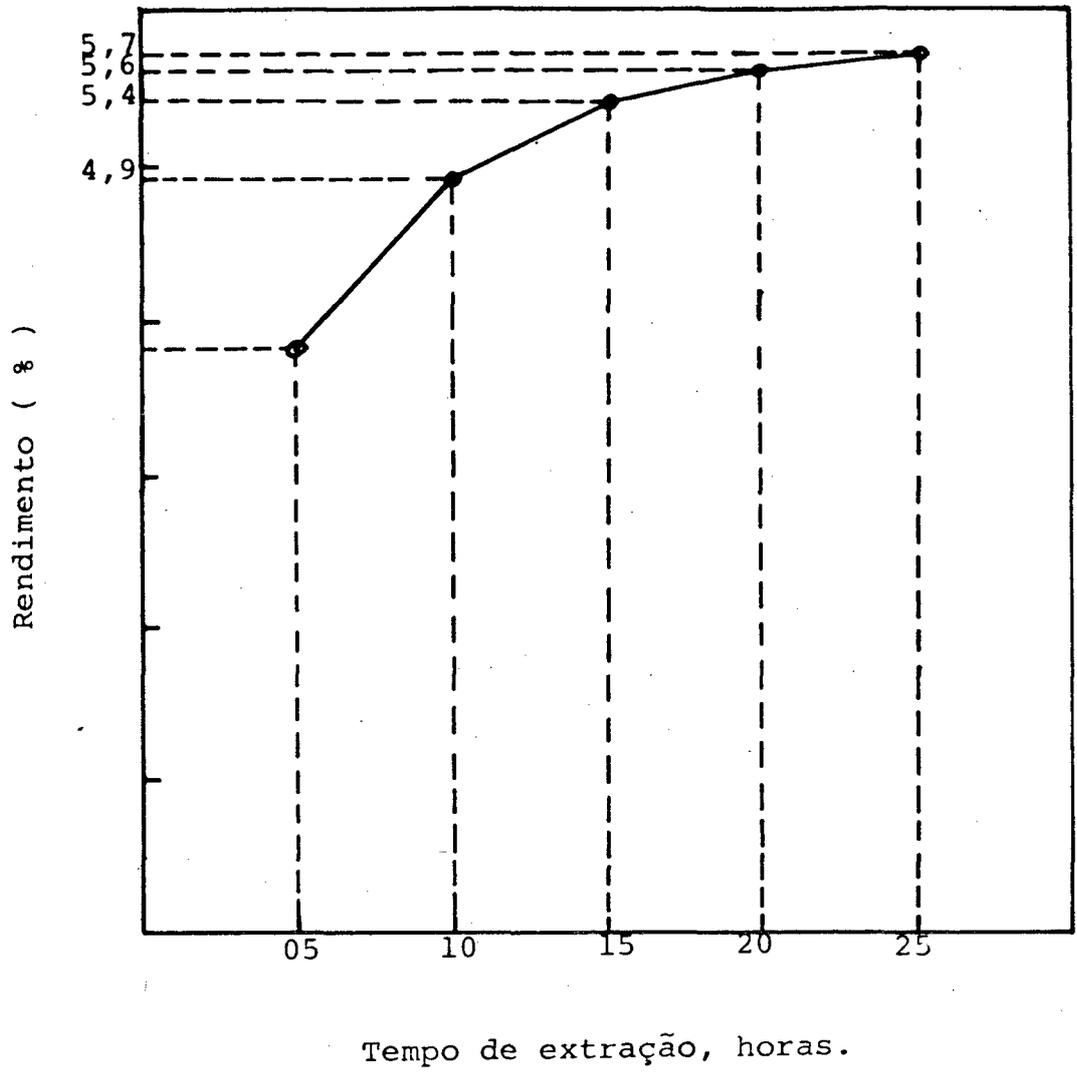


FIGURA 8 - Gráfico do rendimento bruto, em %, da cera da cana-de-açúcar da variedade IAC-52150 vs. temperatura de extração, de acordo com a tabela 7.

TABELA 8 - Rendimento das extrações da cera de cana-de-açúcar IAC-52150, com  $\text{CCl}_4$  a  $50^\circ\text{C}$ , variando o tempo de extração.

Tempo de extração (horas)	rendimento ( % )				
	cera bruta	cera refinada		ácidos graxos	
		em cana	em cera	em cana	em cera
25	5,70	4,59	80,38	1,12	19,61
20	5,60	4,43	79,59	1,13	20,40
15	5,40	4,39	81,14	1,02	18,85
10	4,90	3,77	77,12	1,12	22,87
5	3,80	2,72	71,52	1,08	28,47



FUGURA 9 - Gráfico do rendimento bruto, em %, da cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150 vs. tempo de extração, de acordo com a tabela 8.

TABELA 9 - Índices obtidos para as ceras de cana-de-açúcar refinadas.

Índices	IAC-52150	RB-735220	RB-725828	Literatura <sup>1,3</sup>
Acidez	17 - 21	15 - 18	20 - 24	14 - 28
Saponificação	51 - 56	53 - 59	50 - 56	44 - 82
Iodo	17 - 20	17 - 23	17 - 21	17 - 34

#### 4.2 - ANÁLISE DA TEMPERATURA DE FUSÃO

De acordo com dados da literatura sabe-se que a temperatura de fusão deste tipo de cera varia com a variedade de cana. Entretanto, neste caso não se pode fazer nenhuma comparação por falta de dados antecedentes referentes às ceras das variedades aqui estudadas. Contudo, para confirmar as temperaturas de fusão obtidas pela análise diferencial de varredura, foi utilizada a análise de microscopia de luz polarizada. Apenas o valor da temperatura de fusão da cera da variedade SP-703370 ficou abaixo do registrado pelo DSC-2.

Embora utilizando amostras suficientemente finas e distribuídas uniformemente no recipiente, somente a partir da segunda medida é que os valores das temperaturas de fusão registradas ficaram praticamente constantes num valor abaixo do que foi encontrado, na primeira medida. Isto ocorre porque o calor fornecido sofre uma resistência ao atravessar a própria amostra originando um atraso térmico na fusão. Esta resistência na primeira medida é causada pela insuficiência na compactação da amostra. Assim sendo, a primeira medida deve ser desprezada, como recomenda a literatura.<sup>9</sup>

Na tabela 10 estão os valores encontrados através do DSC-2, das temperaturas de fusão das cinco variedades de cera de cana estudadas. Pode ser observado que as temperaturas de fusão estão variando dentro da faixa de 72,5 a 76,7 °C. Na solidificação da amostra, ocorrida por resfriamento, as temperaturas registradas são bem menores do que as temperaturas de fusão, uma vez que, por se tratar de uma faixa de temperatura relativamente baixa, a velocidade de esfriamento da amostra é mais lenta do que a velocidade de esfriamento registrada no aparelho. Na figu

ra 3 estão duas curvas registradas pelo DSC-2 ocorridas com a amostra da cera refinada da variedade IAC-52150; uma registrada no aquecimento e a outra registrada durante o esfriamento. Na segunda é observada uma pré-fusão, determinada por componentes graxos com ponto de fusão em torno de 63 °C.

De maneira geral observa-se que os resultados obtidos pelo DSC-2, para a temperatura de fusão, através do critério de leitura da mediana geométrica, estão dentro da faixa de 70 a 78 °C que é, segundo dados de literatura, a faixa de temperatura de fusão característica das ceras de cana-de-açúcar refinadas. Este critério de leitura forneceu bons resultados comparados com as observações feitas pela análise microscópica.

TABELA 10 - Temperaturas de fusão registradas pelo DSC-2, das ceras de cana-de-açúcar refinadas, das 5 variedades estudadas.

Variedades	Temperatura de fusão (°C)
IAC - 52150	76,72
RB - 735220	75,49
RB - 725828	74,24
SP - 703370	72,52
CP - 51271	75,85

### 4.3 - ANÁLISE DA ENTALPIA DE FUSÃO

A tabela 11 apresenta os valores das entalpias de fusão das ceras das cinco variedades de cana-de-açúcar refinadas pelo processo de Balch.<sup>3</sup> São valores relativamente altos que variam na faixa de 30,54 a 36,73 cal/g. Ao serem comparados com os resultados da literatura<sup>8</sup>, situados na faixa de 33 a 37 cal/g, nota-se uma certa semelhança, embora sabendo que não se pode fazer uma comparação rigorosa uma vez que os resultados de literatura<sup>8</sup> são de outras variedades de cana.

Pode ser observado que a cera refinada da variedade SP-703370 possui a menor entalpia de fusão enquanto que a da RB-735220 possui a maior entalpia de fusão. Isto ocorre porque a cera da SP possui maior quantidade de matérias graxos do que da RB. Estas matérias graxos possuem ponto de fusão baixos que implicam numa fusão parcial e consequentemente lento pré-afastamento da curva de fusão da linha base isotérmica. Neste caso, quando são traçadas as linhas base e tangente, a área relativa à fusão parcial não é registrada, diminuindo assim a entalpia de fusão.

Na tabela 12 estão os valores de entalpia de fusuão para uma série de medidas na mesma amostra de cera refinada. Foram realizadas 20 fusões e a entalpia de fusão foi registrada pelo DSC-2, apenas de cinco em cinco fusões. Observa-se que não há variação significativa entre uma e outra medida, o que indica uma boa resistência do material ao repetido aquecimento. Apenas a primeira medida é ligeiramente maior.

A tabela 13 mostra duas séries de medidas de entalpia de fusão. A série se refere às amostras refinadas pelo processo Australiano que possui menor quantidade de matéria graxo e, conseqüentemente, entalpia maior. O contrário ocorre para a série B, de amostras refinadas pelo processo de Balch.

TABELA 11 - Entalpias de fusão registradas pelo DSC-2 para as cinco variedades de cana-de-açúcar refinadas pelo processo de Balch.<sup>3</sup>

Variedades de cana	Entalpia de fusão (cal/g)
IAC - 52150	34,90
RB - 735220	36,73
RB - 725828	33,60
SP - 703370	30,54
CP - 51271	34,73

TABELA 12 - Série de medidas de entalpia de fusão para uma mesma amostra de cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150

Número de fusão	Entalpia (cal/g)
1	36,14
5	33,81
10	34,51
15	35,39
20	33,97

TABELA 13 - Duas séries de medidas de entalpia de fusão de cera de cana-de-açúcar da variedade IAC-52150, de acordo com o processo de refinação.

Entalpias de fusão (cal/g)	
Série B	Série A
33,60	36,04
33,95	35,80
34,14	36,21

Série B - refinadas pelo processo Balch.<sup>3</sup>

Série A - refinadas pelo processo Australiano.<sup>1</sup>

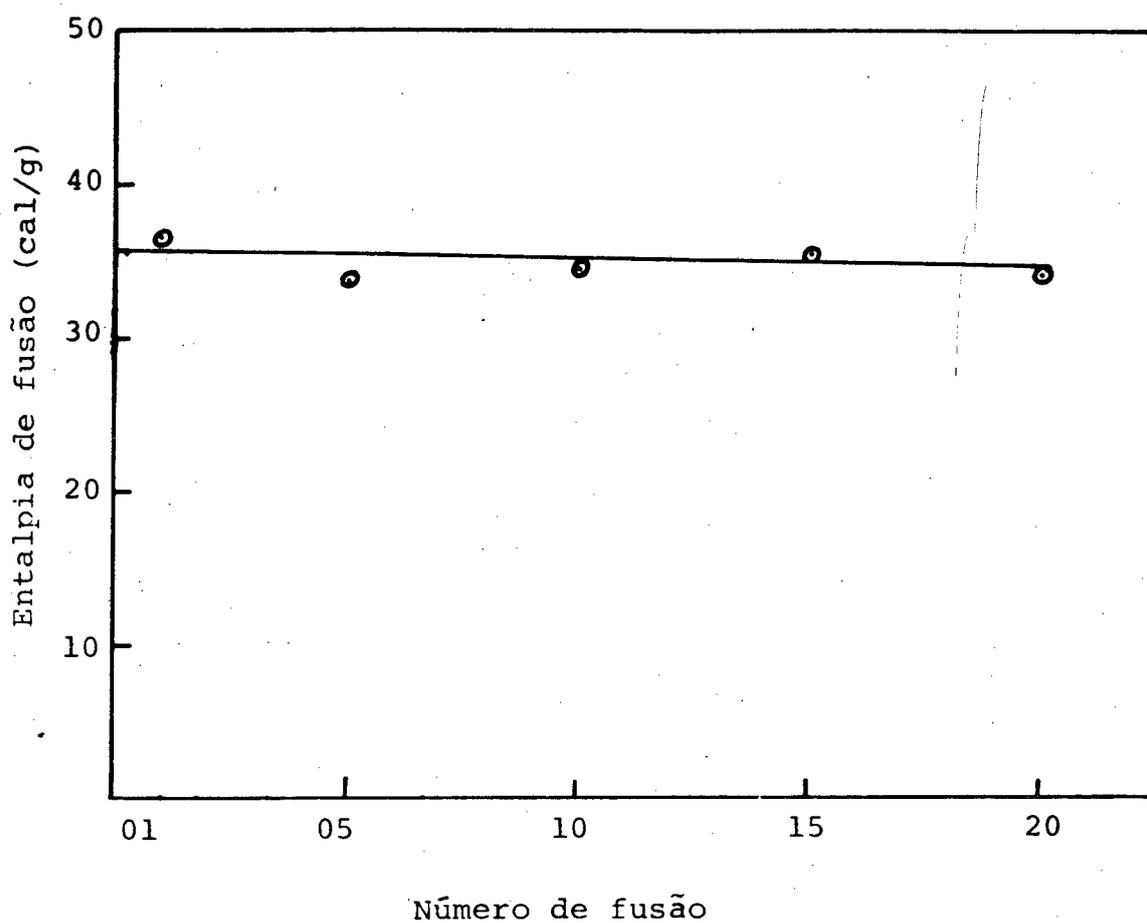


FIGURA 10 - Representação da seqüência de medidas de entalpia de fusão da cera de cana-de-açúcar da variedade IAC - 52150 por número de fusão na mesma amostra.

#### 4.4 - ANÁLISE DA CAPACIDADE CALORÍFICA

Os calores específicos da cera de cana-de-açúcar da variedade RB-735220 estão na tabela 14. Para se obter os valores aproximados na região do pico de fusão, foi feita a extrapolação da linha base, uma vez que não houve variação visível da  $C_p$  na curva de DSC-2. Pode ser observado que a seqüência de valores encontrada cresce linearmente cerca de 20% para cada  $100^\circ$ , o que está de acordo com a literatura.<sup>19</sup>

Os triglicerídios (gorduras) dos ácidos graxos esteárico, mirístico palmítico possuem calores específicos na faixa de 0,50 cal/g. grau para as temperaturas consideradas; registrados pelo DSC-1B e publicados na referência.<sup>20</sup> Pela inexistência de calores específicos deste tipo de cera, ficou impossibilitada qualquer outra comparação.

Com relação à capacidade de armazenamento de calor para energia solar, a cera de cana comportou-se como um material de mudança de fase, com grande capacidade de armazenamento de calor latente de fusão. Este calor latente de fusão somado à capacidade calorífica específica obtida por extrapolação da linha base, forneceu o calor armazenado total para esta faixa de fusão ( $65 - 80^\circ\text{C}$ ) que, para o caso estudado é cerca de 3,00 cal/g. grau como pode ser visto na tabela 14.

TABELA 14 - Capacidades caloríficas específicas registradas pelo DSC-2 da cera de cana-de-açúcar da variedade RB-735220 para a faixa de 50 - 95 °C, dados em cal/g. °C calores específicos padrão da safira<sup>23</sup> e calor armazenado total na faixa de fusão.

Temperatura (°C)	$C_{P_s}$	Calor total armazenado	$C_{P_a}$
50	0,19707	-	0,54
55	0,199284	-	0,55
60	0,201427	-	0,56
65	0,203522	3,01	0,56
70	0,205554	3,02	0,57
75	0,207544	3,02	0,57
80	0,209495	3,03	0,58
85	0,211420	-	0,58
90	0,213273	-	0,58
95	0,215078	-	0,59

\* Os resultados da faixa de 50 a 75 °C foram obtidos por extrapolação da linha base isotérmica de equilíbrio.

## V - CONCLUSÃO

Os dados aqui obtidos, tanto no processo de extração e refinação como no estudo das propriedades termodinâmicas através do calorímetro diferencial de varredura, foram discutidos e comparados, na medida do possível, com outros dados publicados, e observou-se uma boa concordância, conforme foi visto no capítulo anterior.

No processo de extração, os resultados demonstraram que é possível a extração da cera de cana-de-açúcar do farelo de raspagem. A cera assim extraída, é mais clara e possui menor quantidade de matéria graxa. Pode ser observado, também, que a temperatura e o tempo de extração têm grande influência nos rendimentos das ceras bruta e refinadas.

Dos processos de refinação utilizados, o Australiano<sup>1</sup> forneceu melhores resultados nos aspectos qualitativo e econômico embora seja de execução mais complexa.

De acordo com os dados termodinâmicos obtidos, a cera de cana-de-açúcar pode ser utilizada em sistema de aquecimento por energia solar para armazenamento de energia solar com excelente qualidade. Pode armazenar várias vezes mais calor que a mesma quantidade de água.

Enfim, os resultados obtidos neste trabalho experimental mostram que o DSC-2 pode ser aplicado no estudo das propriedades termodinâmicas de cera de cana-de-açúcar, com determinações rápidas, práticas e com quantidades mínimas de amostra.

## VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Instituto Cubano de Investigaciones de los derivados de la Caña de azucar, Los derivados de la Caña de Azucar. Editorial Científica Técnica, Havana 421-29, 1980.
02. Almeida, Jaime Rocha, As Tortas das Usinas de Açúcar, Brazil Açucareiro, 24, 536-42, 1944.
03. Fanti, Obdúlio D.I. & Kohan, T. Ceras em resíduos de Bagazo hidrolizado de Caña de Azucar, Revista de Investigações Agliculas, XVI(1), 60-4, 1962.
04. Viart, Juan A. Rodrigues, Um emulsificante adequado para la elaboracion de emulsiones de cera de caña de azucar para vegetales, frutas cítricas y otras, International Society of Sugar Cane Technologist, XVIII, Congress Cuba, 1983.
05. Wileu, J.; Cane Sugar Handbook, 11 th Ed., 198-201, 1985.
06. Filgueiras, Gabriel & Guimarães Luiz R., Estudos sobre a cera de cana de açúcar, Química 1, 82-92, 1945.
07. Adamenas, Janina; O negócio é fazer cera; Química e Derivados, Agosto, 24-8, 1982.
08. Flaherty B.; Characterisation of waxes by differential Scanning calorimetry; J. Appl. Chem. Botecnol., 21, 144-48, 1971.
09. Pella, E., Nebuloni, M.: Temperature measurements with a differential calorimeter; J. of. Thermal Analysis, 3, 229-246, 1971.
10. Moretto, Eliane, Alves F. Roseane, Óleos de Gorduras Vegetais, Ed. da UFSC, Florianópolis, SC, 1986.

11. Marteau, Víctor Gabriel, La Cachaza: Uma Fonte Econômica em Tucuman para la Produccion de Cera Vegetal, pág. 12, 1956.
12. Ceras de canda de açúcar, Brasil Açucareiro, 52-8, julho , 1952.
13. The Perkin-Elmer Model DSC-2, Differential Scanning Calorimeter; Catalog Perkin-Elmer Corporation; USA, 1972.
14. Pominski, Joseph; Spadaro, J.J.; Vix, H.L., Extraccion de cera de la cachaza en Estados Unidos, Boletin Oficial de la A.T.A.C., 329-333, 1957.
15. A.C.C-S. - Método Oficial Cd 1-25 Índice de iodo. Reaprovado pela ABNT, 1973.
16. Bühner, Nilton E, Contribuição à análise das substâncias Graxas, ceras, vernizes, pelos seus índices químicos mais importantes, Boletim nº 15 do Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas do Parana, 1947.
17. Fonseca, Hovero; Moreira L. Salgado; Química das Gorduras; Tecnologia dos produtos agropecuários, Ed. Bobel, 205-234, 1984.
18. Flynn, Joseph H.; Thermodynamic Properties from differential Scanning calorimetry by Calorimetric Methods; Thermochimica Acta, 8, 69-81, 1974.
19. Perkin Elmer Corporation; Thermal Analysis Newsletter Boletim nº 3; Order nº Tan-3.
20. Hampson, J.W.; Rothbart, H.L.; Trigliceride Specific Heat. Determined by Differential Scanning Calorimetry, JAACS, 60, 6, 102-4, 1983.

21. Scartazzini, Luiz Sílvio; Medidas Termodinâmicas e Elétricas na Série Homóloga do 4(4'-n-Nanoxibenzoiloxi)Benzilideno 4"-n-Alcoxianilina; Tese de mestrado UFSC, Agosto, 1987.
22. Buckley, Shawn, Tradução Paulo Namorado, A Energia Solar ao Alcance de Todos, 55-56, Portugal, Ed. Publicações Europa América, Ltda, 1979.
23. Manual do Calorímetro Diferencial de Varredura, DSC-2, Perkin-Elmer Corporation, USA, 1972.