



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MILENA MARIA DE MENESES FREITAS**

**OBTENÇÃO DE ÁLCOOIS DE CADEIA LONGA A PARTIR DA CERA DE  
CARNAÚBA**

**FORTALEZA – CE**  
**2011**



**MILENA MARIA DE MENESES FREITAS**

**OBTENÇÃO DE ÁLCOOIS DE CADEIA LONGA A PARTIR DA CERA DE  
CARNAÚBA**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. Edy Sousa de Brito  
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

**FORTALEZA – CE  
2011**

MILENA MARIA DE MENESES FREITAS

OBTENÇÃO DE ÁLCOOIS DE CADEIA LONGA A PARTIR DA CERA DE  
CARNAÚBA

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química.

Aprovada em \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr Edy Sousa de Brito (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Gustavo Adolfo Saavedra Pinto  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa  
Embrapa Agroindústria Tropical

*A minha mãe, Maria Auxiliadora.  
Ao meu pai, Clairton Freitas.  
Aos meus irmãos Michell e Michelly.  
Dedico com muito amor e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me guiar e me amparar em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Maria Auxiliadora e Clairton, por sempre acreditarem no meu potencial e por terem investindo em minha educação.

Aos meus irmãos, Michell e Michelly, pelo carinho, pelo amor e pelo orgulho que sentem por mim.

À Universidade Federal do Ceará juntamente com o Departamento de Engenharia Química pela oportunidade e pelos conhecimentos.

Ao meu orientador, Dr. Edy Sousa de Brito, pela orientação, pela oportunidade, pela confiança depositada em meu trabalho, pela paciência e pela compreensão a mim requerida.

Ao meu co-orientador, Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, por ter dado grandes contribuições em minha dissertação, pela paciência e pelas conversas descontraídas.

À minha orientadora durante a época de graduação e amiga, Dra. Deborah dos Santos Garruti, pelos ensinamentos, pelas palavras confortadoras, pela pessoa maravilhosa, enfim por ser especial em minha vida.

À banca, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto e Morsyleide de Freitas Rosa, pelas sugestões dadas em meu trabalho.

Às minhas amigas, Martha Maciel, Aline Lima, Janaína Maria e Francisca Maria, por estarem sempre ao meu lado nos momentos felizes e difíceis da minha vida, pelos segredos compartilhados, pela fidelidade, pela sinceridade, pelo apoio, enfim pela amizade.

Aos meus amigos do Mestrado, Jefferson, Cleiton, Tatiana, Marylane, Assis, Kerolayne, Márcio, Valéria, por estarem sempre presentes.

Aos técnicos e estagiários dos Laboratórios de Análise de Alimentos, Análise Sensorial e Instrumental da Embrapa Agroindústria Tropical, em especial ao Hilton César, pela colaboração nas análises cromatográficas.

Aos amigos do Laboratório de Bioprocessos da Embrapa Agroindústria Tropical, especialmente, Virna, Andréa e Natália, pelo apoio ao meu trabalho e pela amizade.

À indústria Foncepi, pela concessão das amostras para a realização deste trabalho.

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

A todos aqueles que passaram pela minha vida e que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

*“Nunca deixe que lhe digam:  
Que não vale a pena acreditar no sonho que se tem  
Ou que seus planos nunca vão dar certo  
Ou que você nunca vai ser alguém.  
Tem gente que machuca os outros  
Tem gente que não sabe amar  
Mas eu sei que um dia a gente aprende  
Se você quiser alguém em quem confiar  
Confie em si mesmo!  
Quem acredita, sempre alcança.”  
(Renato Russo)*

## RESUMO

As ceras naturais, como a carnaúba, são misturas complexas de ésteres compostos de ácidos graxos e alcoóis de cadeia longa. Obtêm-se a cera de carnaúba pelo pó cerífero depositado na superfície das folhas da palmeira *Copernicia sp*, popularmente conhecida como carnaubeira. O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de álcoois de cadeia longa a partir da cera de carnaúba bruta utilizando diferentes métodos de hidrólise alcalina. Amostras de cera de carnaúba filtrada e refinada de cor amarela (tipo I) foram hidrolisadas por três diferentes processos: (1) 5 g de cera de carnaúba juntamente com 100 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 2, 5, 10, 15 e 20 % (m/v) foram levadas em tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos ao condensador de refluxo a 100°C; (2) 3 g de cera de carnaúba juntamente com 50 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 2, 5, 10, 15 e 20% (m/v) foram irradiadas em forno de microondas seguindo uma programação de tempo e potência; (3) 10 g de cera de carnaúba juntamente com 200 mL de solução de hidróxido de potássio a 2, 10 e 20 % (m/v) foram levadas ao reator químico pressurizado. Após o processo de hidrólise, as amostras foram filtradas, lavadas a quente, secas em estufa a 80°C/6h e transformadas em pó, calculando-se o rendimento e o índice de acidez. As amostras hidrolisadas foram extraídas com heptano em Soxhlet por 4 horas e o material obtido foi analisado no espectrômetro de massas para a determinação da composição de alcoóis de cadeia longa. As amostras hidrolisadas em microondas apresentaram os melhores resultados em rendimento e em índice de acidez. Os alcoóis triacontanol (A30), dotriacontanol (A32) e tetratriacontanol (A34) foram identificados nas amostras de cera de carnaúba hidrolisadas pelos três diferentes processos, sendo o dotriacontanol o mais abundante entre eles.

**Palavras chave:** cera de carnaúba, álcoois de cadeia longa, hidrólise alcalina, espectrômetro de massas.

## ABSTRACT

The natural waxes like carnauba, are complex mixtures of ester compounds of fatty acids and long chain alcohols. Carnauba wax is obtained from the waxy powder from the leaves of the *Copernicia sp* palm, known as carnaubeira. The objective of this work was to study the production of long chain alcohols from crude carnauba wax using different methods of alkaline hydrolysis. Samples of yellow carnauba wax (type I) were filtered refined and hydrolyzed by three different processes: (1) 5 g of carnauba wax along with 100 ml aqueous potassium hydroxide 2, 5, 10, 15 and 20% (w/v) were taken at times of 15, 30, 60 and 120 min the reflux condenser at 100 °C; (2) 3 g of carnauba wax, along with 50 mL of aqueous solution of potassium 2, 5, 10, 15, and 20% (w/v) were irradiated in a microwave oven following a time schedule and power; (3) 10 g of carnauba wax along with 200 mL of potassium hydroxide 2, 10 and 20% (w/v) were brought to the pressurized chemical reactor. After the hydrolysis process, the samples were filtered, washed, dried at 80° C/6h and turned into powder. The process yield and acidity were measured. The hydrolysed samples were extracted with Soxhlet heptane for 4 hours and the material was analyzed by gas-chromatography-mass spectrometry to determine the composition of long chain alcohols. The samples hydrolyzed in a microwave presented the best yield and acidity index. The alcohols triacontanol (A30), dotriacontanol (A32) and tetratriacontanol (A34) were identified in samples of carnauba wax hydrolyzed by the three different processes, and the dotriacontanol was the most abundant among them.

**Keywords:** carnauba wax, long chain alcohols, alkaline hydrolysis, mass spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Figura 1</b>  | Processo de obtenção da cera de carnaúba   | 22 |
| <b>Figura 2</b>  | Cera de Carnaúba tipo I  | 33 |
| <b>Figura 3</b>  | Esquema dos testes preliminares, para obtenção de álcoois de cadeia longa, conforme a metodologia adaptada da patente de Laguna Granja et al. (U.S. Patente 5.856.316, 1999).  | 34 |
| <b>Figura 4</b>  | Forno de microondas Provecto Analítica, DGT 100 PLUS   | 37 |
| <b>Figura 5</b>  | Reator químico pressurizado da marca Parr Instrument Company, modelo 4523  | 38 |
| <b>Figura 6</b>  | Cromatograma da amostra de cera de carnaúba bruta. C <sub>x:0</sub> : ésteres metílicos com x carbonos e A <sub>x</sub> : álcoois acetilados com x carbonos.   | 53 |
| <b>Figura 7</b>  | Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada em condensador de refluxo com solução de KOH a 20%. A <sub>30</sub> : Álcool triacontanol; A <sub>32</sub> :Álcool dotriacontanol; A <sub>34</sub> :Álcool tetratriacontanol.         | 54 |
| <b>Figura 8</b>  | Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada em condensador de refluxo com solução de NaOH a 20%. A <sub>30</sub> :Álcool triacontanol; A <sub>32</sub> :Álcool dotriacontanol; A <sub>34</sub> :Álcool tetratriacontanol.         | 54 |
| <b>Figura 9</b>  | Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH a 2% por 30 min em condensador de refluxo. A <sub>30</sub> :Álcool triacontanol; A <sub>32</sub> :Álcool dotriacontanol; A <sub>34</sub> :Álcool tetratriacontanol | 56 |
| <b>Figura 10</b> | Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH a 2%.em microondas. A <sub>30</sub> : Álcool triacontanol; A <sub>32</sub> : Álcool dotriacontanol; A <sub>34</sub> :Álcool tetratriacontanol                      | 57 |
| <b>Figura 11</b> | Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH a 10% em reator. A <sub>30</sub> :Álcool triacontanol; A <sub>32</sub> :Álcool dotriacontanol; A <sub>34</sub> :Álcool tetratriacontanol.                          | 59 |

## LISTA DE TABELAS

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Tabela 1</b>  | Constituintes encontrados nas ceras de superfície de plantas   | 20 |
| <b>Tabela 2</b>  | Especificações de 3 tipos de ceras disponíveis comercialmente de <i>C. cerifera</i>  | 25 |
| <b>Tabela 3</b>  | Composição de álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba  | 32 |
| <b>Tabela 4</b>  | Concentrações de KOH e tempos de aquecimento utilizados no processo de hidrólise em condensador de refluxo a 100°C   | 36 |
| <b>Tabela 5</b>  | Rendimento da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional com diferentes soluções de KOH em diferentes tempos de aquecimento (média ± desvio padrão)   | 42 |
| <b>Tabela 6</b>  | Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional com diferentes soluções de KOH em diferentes tempos de aquecimento (média ± desvio padrão)   | 45 |
| <b>Tabela 7</b>  | Rendimento da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em microondas (média ± desvio padrão)  | 47 |
| <b>Tabela 8</b>  | Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em microondas (média ± desvio padrão)  | 48 |
| <b>Tabela 9</b>  | Rendimento da cera de carnaúba hidrolisada com soluções de KOH 2% em microondas utilizando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: (1) de 350W/5min para 700W/10min e (2) 700W/20 min (média ± desvio padrão)       | 49 |
| <b>Tabela 10</b> | Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com soluções de KOH 2% em microondas utilizando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: (1) de 350W/5min para 700W/10min e (2) 700W/20 min (média ± desvio padrão) | 50 |
| <b>Tabela 11</b> | Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em reator (média ± desvio padrão)  | 51 |
| <b>Tabela 12</b> | Composição (%) dos álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisadas com soluções de NaOH e KOH a 20% por 2 h em condensador de refluxo   | 55 |
| <b>Tabela 13</b> | Composição (%) em álcoois de cadeia longa na composição química  |    |

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
|                  | da cera de carnaúba hidrolisada por KOH a 20% por 2h e por KOH a 2% por 30 min em condensador de refluxo  | 56 |
| <b>Tabela 14</b> | Composição (%) em álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisada por KOH a 2% por 30 min em condensador de refluxo e da cera hidrolisada em microondas com soluções de KOH 2%  | 58 |
| <b>Tabela 15</b> | Composição (%) em álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisada por KOH a 20% por 2h em condensador de refluxo, da cera hidrolisada em microondas com solução de KOH 2% e da cera hidrolisada com solução de KOH 10% em reator. | 60 |

## SUMÁRIO

|                  |  |           |
|------------------|--|-----------|
| <b>1</b>         | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>14</b> |
| <b>2</b>         | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>   | <b>16</b> |
| <b>2.1</b>       | Carnaubeira  | 16        |
| <b>2.2</b>       | Ceras  | 17        |
| <b>2.2.1</b>     | Características gerais e definições  | 17        |
| <b>2.2.2</b>     | Classificação  | 18        |
| <b>2.2.3</b>     | Principais componentes encontrados na cera   | 18        |
| <b>2.2.4</b>     | Ceras de superfície de plantas   | 20        |
| <b>2.2.5</b>     | Aplicações e usos de ceras vegetais e naturais                                     | 20        |
| <b>2.3</b>       | Cera de Carnaúba   | 22        |
| <b>2.3.1</b>     | Obtenção da cera   | 22        |
| <b>2.3.2</b>     | Composição química   | 24        |
| <b>2.3.3</b>     | Produção da cera de carnaúba   | 25        |
| <b>2.3.4</b>     | Hidrólise alcalina   | 26        |
| <b>2.3.4.1</b>   | Hidrólise alcalina assistida por microondas  | 28        |
| <b>2.3.5</b>     | Componentes da cera de carnaúba  | 28        |
| <b>2.3.5.1</b>   | Ácidos graxos de cadeia longa  | 29        |
| <b>2.3.5.2</b>   | Álcoois de cadeia longa  | 29        |
| <b>2.3.5.2.1</b> | Métodos para obtenção de álcoois de cadeia longa                                   | 30        |
| <b>2.3.5.2.2</b> | Álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba                              | 31        |
| <b>3</b>         | <b>MATERIAL E MÉTODOS</b>  | <b>33</b> |
| <b>3.1</b>       | Material   | 33        |
| <b>3.2</b>       | Métodos  | 34        |
| <b>3.2.1</b>     | Testes preliminares – adaptação do processo de obtenção de álcoois de cadeia longa | 34        |
| <b>3.2.2</b>     | Processo de Hidrólise  | 35        |
| <b>3.2.2.1</b>   | Convencional   | 35        |
| <b>3.2.2.2</b>   | Assistida em microondas  | 36        |
| <b>3.2.2.3</b>   | Em reator químico pressurizado   | 37        |
| <b>3.3</b>       | Rendimento   | 38        |
| <b>3.4</b>       | Extração sólido-líquido das ceras hidrolisadas                                     | 38        |

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| <b>3.5</b>   | Caracterização físico-química da cera de carnaúba   | 39 |
| <b>3.5.1</b> | Índice de acidez  | 39 |
| <b>3.5.2</b> | Análise dos álcoois de cadeia longa por cromatografia gasosa  | 40 |
| <b>3.6</b>   | Análise estatística   | 41 |
| <b>4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | 42 |
| <b>4.1</b>   | Rendimento e Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional                                    | 42 |
| <b>4.2</b>   | Rendimento e Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada em microondas   | 47 |
| <b>4.3</b>   | Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em reator                                 | 51 |
| <b>4.4</b>   | Análise da composição de álcoois de cadeia longa das ceras de carnaúba hidrolisadas                                       | 53 |
| <b>4.4.1</b> | Análise cromatográfica dos álcoois de cadeia longa obtidos através da metodologia adaptada de Laguna Granja et.al. (1997) | 53 |
| <b>4.4.2</b> | Análise cromatográfica das ceras de carnaúba hidrolisadas pelo método convencional  | 55 |
| <b>4.4.3</b> | Análise da composição de álcoois cadeia longa presentes na cera de carnaúba hidrolisada em microondas.                    | 57 |
| <b>4.4.4</b> | Análise da composição de álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba hidrolisada em reator                      | 59 |
| <b>5</b>     | <b>CONCLUSÕES</b>   | 61 |
| <b>6</b>     | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>   | 63 |

## 1 – INTRODUÇÃO

A cera de carnaúba, oriunda das folhas da *Copernicia cerifera*, é um produto típico das regiões áridas, principalmente do Nordeste brasileiro, sendo mais explorado nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí e apresenta uma série de propriedades, que a tornam de grande valor, entre as quais, destacam-se: sua compatibilidade com outras raças, as quais é adicionada para elevar o ponto de fusão; sua capacidade de fixação de solventes; seu brilho; resistência e dureza da película formada; peculiaridades estas pouco satisfeitas por outro produto natural ou sintético (DINI, 1977; IMAC, 2009).

No que se refere à exportação da cera de carnaúba, o Estado do Ceará já ocupou lugar de destaque, entre os estados do Nordeste, no entanto vem gradativamente ao longo dos anos, diminuindo sua participação na pauta de exportação (SINDICARNAÚBA, 2009).

O termo cera é normalmente usado como referência a uma mistura de compostos apolares de cadeia longa podendo constituir uma ampla gama de diferentes classes de lipídios, dentre eles estão os álcoois e ácidos graxos livres de cadeia longa, podendo ser utilizada como matéria-prima pela indústria farmacêutica (WARTH, 1947; PERKINS, 1993; LI e PARISH, 1998; O'KEEFE, 1998).

As ceras apresentam propriedades biológicas e mecânicas específicas. Atualmente, as ceras naturais são amplamente utilizadas nas indústrias têxtil, alimentícia (chicletes, chocolates, frutas), química, farmacêutica, na medicina, na fabricação de diversos tipos de cosméticos (emulsões, cremes, batons), na indústria de papel e embalagens, na produção de tintas e no setor de polimento (pisos, sapatos, automóveis), na restauração de pinturas em telas e modelagem. Entretanto, a valorização destas ceras depende de um conhecimento profundo de seus componentes e propriedades físico-químicas (GRAILLE et al., 2003; ROZÁRIO, 2006; PAIXÃO, 2008; WADA, 2008).

A partir da cera de carnaúba podem ser obtidas frações de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois de cadeia longa (policosanóis), as quais possuem diversos efeitos fisiológicos.

Os ácidos graxos de cadeia longa são definidos como uma mistura de ácidos graxos de cadeia normal e longa, isolados da cera de carnaúba, contendo de 16 a 34 átomos de carbono. Estudos desenvolvidos demonstram o efeito dos ácidos graxos de cadeia longa sob diversos aspectos relacionados à saúde humana, como: diminuição do colesterol; proteção

contra a oxidação das lipoproteínas do plasma; efeito anti-trombótico e antiplaquetário (MOLINA, 2002; RODRIGUEZ, 2003; ARRUZAZABALA, 2004; CARBAJAL, 2004).

O policosanol é definido como uma mistura de álcoois de alto peso molecular, variando de 24 a 34 átomos de carbono, isolados e purificados da cera de carnaúba, que atua como agente anti-plaquetário, anti-isquêmico, antitrombótico e redutor de colesterol (TAYLOR, RAPPORT e LOCKWOOD, 2003; ROZÁRIO, 2006).

O objetivo geral dessa dissertação foi estudar a obtenção de álcoois de cadeia longa a partir da cera de carnaúba bruta utilizando diferentes métodos de hidrólise alcalina.

Diante do exposto acima, foram abordados os seguintes aspectos específicos:

- Hidrolisar as ceras de carnaúba em condensador de refluxo em tempos de aquecimento e concentrações de KOH distintos;
- Hidrolisar as ceras de carnaúba em microondas em condições diferentes de potência e tempo;
- Hidrolisar as ceras de carnaúba em reator químico pressurizado;
- Avaliar o processo de hidrólise por meio do rendimento e do índice de acidez;
- Avaliar a composição dos álcoois de cadeia longa por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) nas amostras hidrolisadas em condensador de refluxo, em microondas e em reator químico pressurizado.

---

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Carnaubeira

A carnaubeira (*Copernicia cerifera*) é uma árvore de estipe reto e cilíndrico atingindo de 10 a 15 m de altura e pertencente à família Arecaceae endêmica no semi-árido do nordeste brasileiro, árvore símbolo do Estado do Ceará, conhecida como árvore da vida.. A Carnaubeira é uma planta nativa que se desenvolve nos grandes vales, aluviões e tabuleiros do Estado do Ceará, sendo também explorada com menos intensidade nos Estados do Piauí e Rio Grande do Norte (SILVA, 2001). Os três Estados possuem aproximadamente 25 indústrias de refinamento da cera, com a capacidade de beneficiamento em torno de 35 mil toneladas /ano (IMAC, 2009).

Existem 13 espécies do gênero *Copernicia* encontradas na América Latina, no entanto apenas a variedade encontrada no Brasil, principalmente no Nordeste, produz o pó cerífero..Existem outras *Copernícias* na América do Sul – *Copernicia tectorum* na Venezuela e *Copernicia alba* na Bolívia e Paraguai, no entanto, apenas a *Copernicia cerifera* produz cera em suas folhas que serve como uma película protetora existente em suas superfícies protegendo a planta da transpiração excessiva que ocorre em ambientes com longos períodos de estiagem e com baixa umidade relativa (IMAC, 2009; SEAGRI, 2011).

A safra da Carnaubeira no Ceará se estende de agosto a dezembro e produz cerca de 16 mil toneladas de cera, empregando pelo menos 100 mil pessoas no período mais seco do ano, onde não é possível nenhum cultivo de outras culturas de sequeiro. Além disso, a carnaúba é fonte de: a) alimento, através do seu fruto que é comestível no qual se pode extrair óleo, palmito do seu caule, além da utilização de suas raízes como fitoterápico; b) madeira, através da utilização de seus troncos na construção de casas, postes, cata-ventos, e pontes; c) fibras, para a produção de cobertas, cordas, redes, chapéus, cestos e outros artesanatos; d) na indústria farmacêutica e cosmética; e) na produção de emulsões para proteção de frutas e flores, e f) no setor de polimento em móveis, pisos, carros e outros (SINDICARNAÚBA, 2009).

## 2.2 Ceras

### 2.2.1 Características gerais e definições

O termo cera, “wax” em inglês, é derivado do termo anglo-saxão “weax”, que foi usado para descrever o material proveniente dos favos de mel. Por similaridade, qualquer material de aspecto semelhante encontrado em plantas, também era chamado de cera. O termo tem um significado mais amplo, englobando várias substâncias sólidas ou líquidas encontradas na natureza, incluindo os componentes isolados destes produtos, cuja aparência ou propriedades se assemelham à cera de abelha, independente de sua origem ou método de obtenção. Diversos compostos sintéticos, que não são ceras sob o ponto de vista de composição química, mas possuem características físicas semelhantes, também estão incluídos, devido à sua aplicação técnica como substitutos das ceras (WARTH, 1947).

Para os requerimentos da indústria, as definições físicas e técnicas são as preferidas. Neste contexto, a descrição que melhor reflete esta realidade é a da Sociedade Germânica para Tecnologia de Gorduras que descreve cera como o termo coletivo para uma série de produtos, naturais ou sintéticos, que possuem as seguintes propriedades: aspecto maleável a 20°C, quebradiço a sólido, amorfo a finamente cristalino, translúcido a opaco, apresentando baixa viscosidade a temperaturas ligeiramente acima do seu ponto de fusão, com consistência e solubilidade dependente diretamente da temperatura e capazes de serem polidas por ligeira pressão (MUÑOZ, 2009).

Quimicamente, porém, as ceras constituem uma ampla gama de diferentes classes químicas, incluindo predominantemente as ceras propriamente ditas (ésteres de álcoois graxos com ácidos graxos) e outros constituintes lipídicos tais como os esteróis livres e esterificados, triacilgliceróis, álcoois e ácidos graxos livres, cetonas, aldeídos e hidrocarbonetos. Numa definição estrita, uma cera é o éster de um ácido graxo de cadeia longa com um álcool graxo de cadeia longa (LI e PARISH, 1998; FERREIRA, 2006). Segundo Christie (2003), a composição química, bem como o comprimento, o grau de insaturação e de ramificação dos constituintes alifáticos, variam com a fonte ou procedência das ceras.

### 2.2.2 Classificação

De acordo com Rozário (2006), as ceras podem ser classificadas de acordo com a origem ou a fonte, propriedades químicas, físicas e aplicações industriais. Normalmente, a primeira diferenciação realizada é segundo sua origem, sendo classificadas em naturais, minerais ou sintéticas.

As ceras naturais podem ser classificadas em vegetais e animais. Muitos organismos animais e determinadas plantas produzem ceras com composição extremamente complexa. Há animais, principalmente insetos, que secretam ceras através de glândulas, e plantas que produzem ceras em pequenas quantidades em seus tecidos, pólen, sementes, e em grande quantidade nas folhas, caules ou frutos (MUNÓZ, 2005). Entre as ceras animais, podem ser incluídas a lanolina e a cera de abelha e, entre as ceras vegetais, podemos encontrar a cera de carnaúba, candelilla, jojoba, arroz e girassol (ROZÁRIO, 2006).

As ceras minerais foram formadas nos primeiros períodos geológicos, sendo conhecidas como “*ceras fósseis*” e classificadas em ceras derivadas do petróleo, lignito (cera de Montana) e ozocerite. A parafina é a mais importante cera mineral (LI e PARISH, 1998).

As ceras sintéticas possuem como matéria-prima de partida compostos de baixo peso molecular em que os produtos podem ser ceras no sentido mais estrito da definição ou substâncias com composição similar às ceras. Além disso, ceras naturais ou materiais similares podem ser modificados por reação química, como a esterificação, a amidação ou a neutralização de ceras ácidas, para se obter ceras parcialmente sintéticas (MUÑOZ, 2009). As ceras de polietileno e polipropileno são exemplos típicos de ceras sintéticas (LI e PARISH, 1998).

### 2.2.3 Principais componentes encontrados na cera

Apesar da grande diversidade de compostos presentes nas ceras, os principais componentes incluem os ésteres de ácidos graxos com álcoois graxos, ésteres de esteróis, álcoois e ácidos graxos de cadeia longa e hidrocarbonetos (CHRISTIE, 2003).

Os ésteres de cera constituem o principal componente de grande parte das ceras naturais. São moléculas de álcoois alifáticos de cadeia longa esterificadas a ácidos graxos e possuem cadeias longas e número par de átomos de carbono. Os ésteres de cera são fracamente solúveis em solventes orgânicos de constante dielétrica alta (etanol e acetona), e mais solúveis em clorofórmio, éter etílico e benzeno. A reação de hidrólise dos ésteres de cera é extremamente lenta, exigindo um grande excesso de uma base forte para catalisar a reação e conduzi-la ao final. A saponificação dos ésteres de alto peso molecular é complicada devido à baixa solubilidade dos ésteres não hidrolisados e dos álcoois e ácidos graxos derivados nas soluções alcoólicas básicas (LI e PARISH, 1998; VIEIRA, 2003).

Álcoois graxos livres ou esterificados encontram-se amplamente distribuídos nas ceras animais e vegetais e possuem de 20 a 40 átomos de carbono. Álcoois graxos de 20 a 26 carbonos podem ser obtidos a partir da fração neutra do breu (“tall oil”). Outras fontes, como as ceras de arroz, carnaúba, abelha, cana-de-açúcar, gémem de trigo, apresentam álcoois de 24 a 36 carbonos. Após a hidrólise alcalina das ceras, os álcoois graxos de cadeia longa e esteróis são encontrados juntamente com os hidrocarbonetos na fração insaponificável, devido à sua insolubilidade em álcool e água (WARTH, 1947).

Ácidos graxos de cadeia longa, na forma livre ou combinada, são importantes constituintes de ceras de origem animal ou vegetal. Nas ceras de plantas, estes ácidos são em geral saturados e possuem comprimento de cadeia similar ao dos álcoois presentes. O ácido palmítico (C16:0) é o predominante em ceras de abelha (NEGRI *et al.*, 2000), mas cadeias mais longas, com 30 e 32 carbonos, ocorrem na cera de carnaúba (WARTH, 1947). Hidroxiácidos têm um papel definido no metabolismo das plantas, sendo freqüentemente encontrados como constituintes de ceras (GUNSTONE *et al.*, 1986).

Os hidrocarbonetos de particular interesse são os saturados, possuindo de 14 a 44 átomos de carbono. Hidrocarbonetos aparecem como os principais constituintes de muitas ceras animais e vegetais e são os principais componentes das ceras de petróleo (CHRISTIE, 2003).

Os esteróis constituem um grupo de compostos com uma ampla faixa de atividade biológica. São álcoois policíclicos que freqüentemente acompanham os óleos e as gorduras e, em menor extensão, as ceras. Os esteróis podem ser classificados conforme sua origem em esteróis de animais (zoosterol) ou esteróis de plantas (fitosteróis) e, dentre os fitosteróis, os mais importantes são o estigmasterol, o  $\beta$ -sitosterol e o campesterol (WARTH, 1947).

### 2.2.4 Ceras de superfície de plantas

Como resultado das condições climáticas, muitas plantas armazenam ceras na epiderme de suas folhas como uma proteção contra a perda de água por evaporação. Regiões específicas, temperatura, períodos secos e chuvas abundantes são os responsáveis por intensificar a formação destes depósitos que, em alguns casos, podem formar camadas de vários milímetros de espessura. Tais ceras, além do papel importante na preservação do balanço de água entre a planta e o ambiente, fornecem também proteção contra danos causados por microorganismos e insetos (WARTH, 1947).

As ceras superficiais de plantas são sintetizadas nas camadas mais externas do tecido vegetal de folhas, bainhas foliares, caules e frutos, por células especializadas, e geralmente apresentam composição muito diferente dos outros lipídios encontrados em tecidos internos e organelas celulares da mesma planta (VIEIRA, 2003). Na Tabela 1 pode-se observar a diversidade de componentes que podem estar presentes nas camadas de ceras que recobrem as superfícies das plantas.

**Tabela 1.** Constituintes encontrados nas ceras de superfície de plantas.

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

FONTE: CHRISTIE (2003)

### 2.2.5 Aplicações e usos de ceras vegetais e naturais

As ceras naturais dividem o mercado com as ceras sintéticas derivadas do petróleo, mas a qualidade das ceras naturais ainda é considerada insuperável (VIEIRA, 2003).

Segundo Adamenas (1982); Muñoz (2009) e Rozário (2006), as ceras naturais são amplamente utilizadas em todas as áreas de aplicação industrial como componentes de produtos para polimento (de pisos, sapatos, automóveis, etc.); produtos para proteção de couro; na indústria de papel e embalagens; na produção de tintas, vernizes e lubrificantes; na produção de filmes contínuos resistentes; na indústria cosmética (batons, esmaltes), alimentícia (chicletes, chocolates, frutas) e também na indústria farmacêutica como veículo e excipiente.

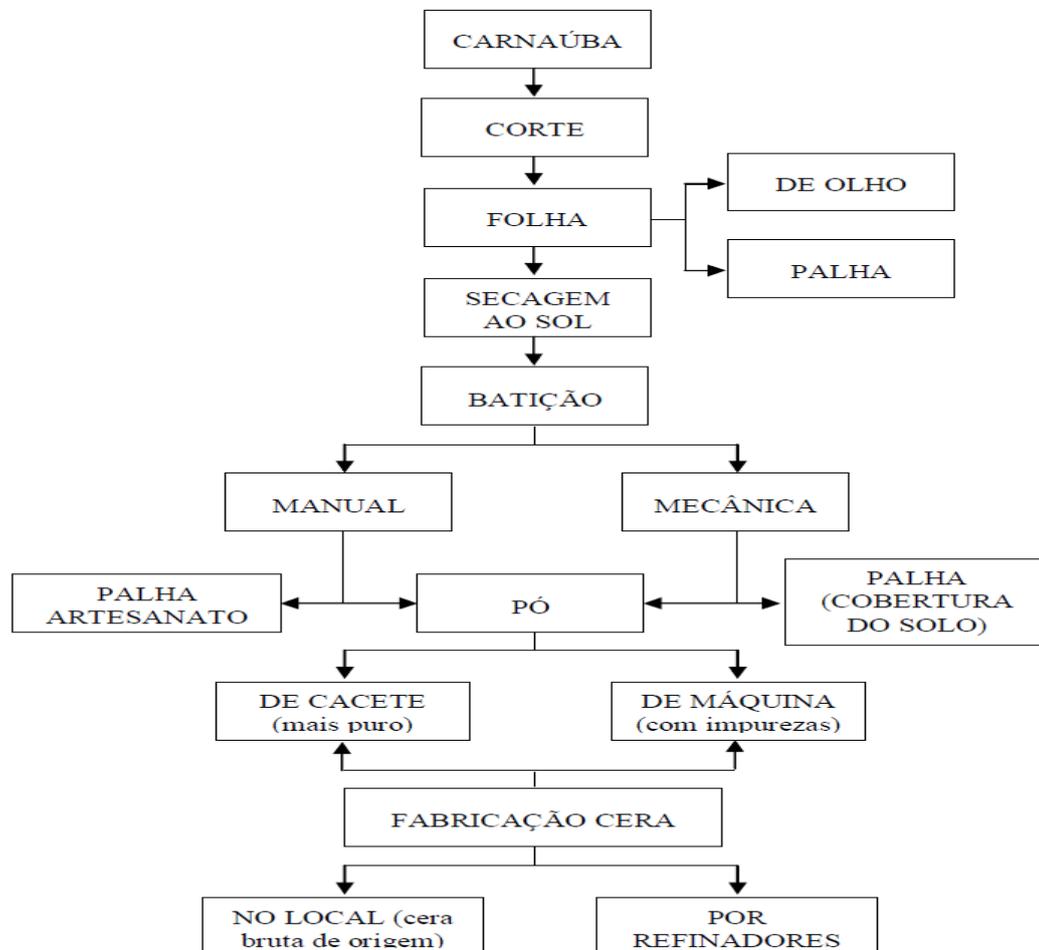
Nas indústrias do setor alimentício, as ceras são utilizadas como material de revestimento com função de proteção, por exemplo, em queijos e frutas, e também na elaboração de biofilmes e emulsões com o objetivo de retardar a deterioração de algumas frutas cítricas, por serem inertes e apresentarem propriedades de dispersibilidade (GREENER-DONHOWE e FENNEMA, 1993). Emulsões do tipo cera em água podem ser mais estáveis que emulsões tipo óleo em água, devido ao alto peso específico da cera (HERNADEZ e BAKER, 1991). Jacomino *et al.* (1983) avaliaram os efeitos de ceras à base de carnaúba na conservação pós-colheita de goiabas sob condição ambiente. As ceras foram eficientes em retardar o amadurecimento, reduzir a incidência de podridões e a perda de massa, além de conferir maior brilho à casca da fruta. Weller *et al.* (1998) também estudaram a utilização de cera de carnaúba na fabricação de filmes protéticos e o produto resultante apresentou melhores propriedades de barreira ao vapor e à extensão do filme, além do produto resultante ser considerado comestível e biodegradável.

Na indústria farmacêutica, as ceras, como as de arroz, carnaúba, abelha, cana-de-açúcar e gérmen de trigo, também são amplamente aplicadas por apresentarem em sua composição ácidos e álcoois graxos de cadeia longa, de 16 a 34 carbonos e 24 a 36 carbonos, respectivamente. A mistura desses álcoois graxos de cadeia longa é chamada policosanol, e sua administração oral têm apresentado efeito hipocolesterolêmico em vários estudos (STUHLIK e ZAK, 2002; ROZÁRIO, 2006; PAIXÃO, 2008; WADA, 2008).

## 2.3 Cera de carnaúba

### 2.3.1 Obtenção da cera

A cera, principal produto obtido da carnaúba, é, ainda hoje e na maioria dos carnaubais, extraída por processos manuais bastante rudimentares. Em geral, o procedimento adotado é representado no fluxograma abaixo (Figura 1).



**Figura 1-** Processo de obtenção da cera de carnaúba. (FONTE: <http://www.newton.freitas.nom.br/textos130.asp>, 24/09/2009).

O corte da folha de carnaúba é feito com varas de bambu de três tipos, de acordo com a altura da planta (variando de 5 a 12 metros de comprimento), conhecida como “vara de cortar olho”, com uma foice presa na extremidade. Em geral, são cortadas de 35 a 40 folhas por palmeira, as quais, depois de derrubadas, sofrem o corte do talo e são aparadas em feixes com 20, 25 ou 50 folhas, dependendo da região e tipo de transporte utilizado. Durante a coleta, as folhas da carnaubeira são separadas em “olho”, que são as folhas mais novas, ainda fechadas, e “palha”, que são as folhas mais velhas, completamente abertas. Elas produzem o “pó de olho” e o “pó de palha”, sendo o primeiro mais valorizado por conter menos impurezas e produzir uma cera de melhor qualidade. Do local do corte, as folhas são levadas ao lastro. O lastro é o local, ainda no campo e exposto ao sol, onde é feita a separação da palha “olho” das demais e a secagem das mesmas. A operação de secagem é demorada (dura entre seis e doze dias) e feita no chão, expondo o produto à chuva, desperdiçando grande quantidade de pó, principalmente no manuseio das folhas secas. Logo após as folhas serem submetidas ao processo de secagem ao sol, inicia-se o processo de retirada do pó cerífero das palhas, que pode ser manual (através método do riscado e batimento da palha com cacete), gerando o “pó de cacete”, ou por intermédio de máquinas com equipamento denominado “tritador de facas”, geralmente movidas a diesel, montadas em caminhões, gerando o “pó de máquina”. Após a extração, o pó é recolhido em sacos comuns (armazenamento que pode prejudicar a qualidade do pó extraído, pelo alto risco de contaminação), para depois ser conduzida aos locais de transformação em cera de origem ou refinada. Existem dois tipos de processamento do pó a se considerar: o artesanal e o industrial. O artesanal produz a chamada cera de origem; o industrial produz a cera refinada, a partir do refino do pó, da cera de origem ou da borra da cera de origem (FREITAS, 2009).

A cera de carnaúba apresenta-se em três tipos: I, III e IV. O “Tipo I” é o mais nobre, originário do “pó de olho”, proveniente da folha do olho da carnaúba e tem utilizações mais nobres, tais como nas indústrias cosmética, farmacêutica, alimentícia e em emulsões. Os outros dois tipos se originam do “pó de palha”: a cera “Tipo III”, de cor marrom escura, é filtrada, sendo normalmente utilizada em tintas, vernizes e cera para polimentos; a cera “Tipo IV” é preta, centrifugada, empregada normalmente na fabricação de papel carbono (RODRIGUES, 2004).

### 2.3.2 Composição química

Quimicamente, a parte da cera de carnaúba mais estudada é a cera que recobre as folhas, porém pouco é descrito na literatura sobre a composição química das outras partes desta planta. Este fato não é de se admirar, uma vez que é grande a importância econômica e comercial da cera, sobretudo frente às outras partes desta árvore (RODRIGUES, 2004).

Sob o ponto de vista químico, a cera da carnaúba, a mais dura das ceras vegetais, de ponto de fusão a 85°C, é composta principalmente de éster miricílico do ácido cerático, sendo uma combinação dos ácidos melissico e cerático, aliás, contendo certa porcentagem deste ainda no estado livre e mais um pouco de ácido carnaúbico, uma lactona, um hidrocarboneto e três álcoois diferentes, entre esses o álcool melissico. Uma análise citada por H. Jumelle (“Les huiles végétales”) revelou a seguinte composição: índice de ácido de 2 a 7, índice de saponificação 73 a 83°, índice de iodo 13,5, ácidos graxos 48%, álcoois 53 a 54 %, hidrocarbonetos 1,6 %, índice de acetilo 55% e teor de cinzas 0,14 a 0,51%. Seja qual for a cor e o aspecto, é sempre uma massa dura, quebradiça, fácil de reduzir a pó e que durante a fusão desprende acentuado cheiro de feno. Dissolvida em éter e álcool fervente, transforma-se em uma massa cristalina cujo ponto de fusão é 195°C (Marzahn, nome vulgar dado a essa massa). A cor da cera da carnaúba é variável, como já mencionado, devido não só a idade das plantas como às próprias folhas de onde é extraída (PIO CORREA, 1931).

Devido ao seu importante valor de mercado, várias empresas vêm lançando mão de inovações tecnológicas aplicadas no processo de refino da cera, pelos seus rígidos critérios de qualidade. Por isso, conhecer sua composição química e o método utilizado na sua manufatura é de extrema importância, pois a partir desses dados técnicos é possível classificar a cera de carnaúba em alguns tipos (Tabela 2).

**Tabela 2:** Especificações de 3 tipos de ceras disponíveis comercialmente de *C. cerifera*.

| Testes                           | Especificações |                  |              |
|----------------------------------|----------------|------------------|--------------|
|                                  | Tipo I         | Tipo III         | Tipo IV      |
| Faixa de Fusão (°C)              | 81-86          | 81-86            | 81-86        |
| Impurezas solúveis<br>(% Max.)   | 0,2            | 0,2              | 0,5          |
| Índice de Acidez                 | 2-7            | 2-7              | 2-7          |
| Índice de Ésteres                | 71-88          | 74-82            | 72-78        |
| Índice de<br>Saponificação       | 78-95          | 78-87            | 76-84        |
| Cor                              | Amarelo claro  | Amarelo queimado | Verde escuro |
| Substâncias voláteis<br>(% Max.) | 1              | 0,5              | 0,5          |
| Resíduo de Ignição<br>(% Max.)   | 0,25           | 0,25             | 0,25         |
| Metais pesados (%<br>Max.)       | 0,002          | 0,002            | 0,002        |

FONTE: [http://www.pvp.com.br/pvpport/carnauba\\_wax.htm](http://www.pvp.com.br/pvpport/carnauba_wax.htm), 24/09/2009)

### 2.3.3 Produção da cera de carnaúba

A produção da cera de carnaúba em 2003/2004 foi de 17000 toneladas, sendo que o Ceará participou com 38%, o Piauí com 55% e o Rio Grande do Norte/Maranhão com 7%. O preço médio da cera foi de 4,20 R\$/kg no Piauí, 4,30 R\$/kg no Ceará e 4,50 R\$/kg no Rio Grande do Norte. Os principais municípios produtores da cera de carnaúba no Ceará foram: Aracati, Jaguaruana, Itaiçaba, Russas, Quixeré, Santana do Acaraú, Sobral e Granja (CONAB, 2011). Em 2008, a produção da cera de carnaúba foi de 20.200 toneladas, sendo que o Ceará participou com 10189 toneladas (50,4%), o Piauí com 7878 toneladas (39 %) e o Rio Grande do Norte com 2133 toneladas (10,6%) (ADECE, 2009).

No que se refere à exportação da cera de carnaúba, o Estado do Ceará já ocupou lugar de destaque, entre os Estados do Nordeste, no entanto vem gradativamente ao longo dos anos, diminuindo a sua participação na pauta de exportação, devido entre outros fatores, a desorganização da cadeia produtiva em todos os seus segmentos, o baixo índice tecnológico do sistema de produção e falta de apoio creditício. Nos anos de 2001 e 2002, os valores de exportação da cera de carnaúba corresponderam a US\$17,6 milhões e US\$14,9 milhões, respectivamente, principalmente para os Estados Unidos, Japão e Europa (SEAGRI, 2011). No ano de 2005, as exportações somaram US\$ 21,3 milhões, correspondendo a 59,43% das

vendas brasileiras do produto (após o Ceará, vêm o Piauí (36%) e o Rio Grande do Norte (3,3%)) (FREITAS, 2009).

Embora a importância da cera de carnaúba seja incontestável, nenhum órgão ligado ao setor de pesquisa (municipal, estadual e federal), se preocupou em desenvolver tecnologias visando o desenvolvimento da cultura da carnaúba em todos os segmentos de sua cadeia, observando-se uma desorganização tanto dos produtores quanto dos refinadores e exportadores. Além do mais há necessidade de ações coordenadoras das instituições governamentais, com vistas a um melhor desenvolvimento de todos os elos da cadeia produtiva (IMAC, 2009).

#### 2.3.4 Hidrólise alcalina

Uma forma de hidrolisar a cera de carnaúba é através do emprego de agentes alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Os ésteres, quando aquecidos em NaOH aquoso, sofrem uma reação de hidrólise, denominada de saponificação, que consiste na hidrólise dos ésteres e posterior neutralização dos ácidos graxos produzidos pela base. A hidrólise de um éster promovida por uma base é uma reação essencialmente irreversível, visto que o ácido carboxílico forma um sal que desloca o equilíbrio. (SOLOMONS, 1998).

Woerfel (1995) afirma que a utilização de um excesso de soda cáustica, visando a saponificação total do produto em questão, resulta em um produto que contém praticamente ácidos graxos. Em função disso, com o objetivo de aumentar o rendimento em ácido graxo e matéria insaponificável, há necessidade de transformar os monoacil, diacil e triacilglicerídios em ácidos graxos livres, antes da etapa de esterificação, pois esta reação é mais rápida quando comparada a outros compostos.

De acordo com Red e Ilagan (1978), o excesso de base adicionada determina a taxa de saponificação e geralmente um excesso de 25% é suficiente, porém esse valor é variável com o tipo de produto. Scavariello (2002), estudando a modificação química e enzimática da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz, evidenciou que a saponificação efetuada com um excesso de NaOH de 25% ainda apresentava uma pequena porcentagem de triacil e diacilglicerídios, após 3 horas de processo, enquanto que no processo

efetuado com um excesso de NaOH de 50% não foi detectada a presença de triacil e diacilglicerídios após uma hora de processo (RED e ILAGAN, 1978).

Além disso, a temperatura de saponificação deve ser mantida entre 80- 95°C, para prevenir a formação de espuma e manter a viscosidade adequada (RED e ILAGAN, 1978). Contudo nos estudos desenvolvidos por Haas *et al.* (2000) evidenciaram que uma temperatura de 100°C é a mais adequada, pois provoca uma reação mais rápida, requer menos álcali e, portanto, menor quantidade de ácido nas etapas subseqüentes.

Findley e Brown (1953) saponificaram 5 g de cera de carnaúba com 1 mL de solução de NaOH 18,5N, 20 mL de etanol absoluto e 20 mL de benzeno por 20 horas em refluxo. A solução foi concentrada em prato de evaporação com benzeno quente e seca em dessecador a vácuo, obtendo rendimento de material saponificável de 49%.

Downing (1961) saponificou 25 g de cera de carnaúba em refluxo por 20 horas com 100 mL de solução alcoólica de KOH 5% (m/v) e 50 mL de iso-octano. Depois de ocorrida a reação, a mistura foi lavada oito vezes com 60 mL de solução alcoólica (50% água + 50 % etanol). A camada alcalina e as lavagens aquosas foram reunidas e tratadas a 55° C com 50 mL de solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> 15% (m/v), sendo aquecida em banho-maria por 6 horas para evaporar o etanol enquanto que os precipitados dos sais de cálcio granulados foram coletados, secos e transformados em pó, obtendo-se um rendimento total de 43,5% de material saponificável.

250 g de cera de carnaúba amarela tipo I foram saponificadas em refluxo com agitação moderada em 250 mL de KOH isopropanólico 0,2N por 8 horas. Após a conclusão da saponificação, o isopropanol foi evaporado e a mistura foi lavada a quente com heptano por várias vezes, seguida de filtração e evaporação do solvente. Em seguida, o material saponificável que continha heptano insolúvel foi lavado várias vezes com água quente até a obtenção de uma massa aquosa de cor castanha escura, apresentando rendimento de 43,6% (Vandenburg e Wilder, 1967). Dois anos depois, por esse mesmo método de hidrólise, os autores Vandenburg e Wilder (1970) determinaram o índice de acidez (11,3 mg KOH/g) no material saponificável, porém o método de análise não foi descrito no trabalho.

Bunger e Kummerow (1951) ao utilizar diferentes métodos de separação do material insaponificável da cera de carnaúba, determinaram o índice de acidez utilizando 0,5 g do material hidrolisado em refluxo com 50 mL de etanol e 10mL de tolueno até que o material dissolvesse completamente e titulando em seguida com solução alcalina de KOH 0,05N, encontrado o valor em índice de acidez de 7,38 mg KOH/g.

### 2.3.4.1 Hidrólise alcalina assistida por microondas

A utilização do forno de microondas tem diminuído, nos últimos anos, o pré-tratamento entre as amostras. O aquecimento por microondas é baseado na transferência da alternância do campo de energia eletromagnético para a energia térmica o qual afetam as moléculas polares do material. A característica mais importante do aquecimento por microondas é ser volumétrico, pois o material em estudo pode absorver energia diretamente e internamente do microondas e converte em calor. Nesse caso, o calor é gerado em todo o material, elevando a taxa de aquecimento em comparação ao aquecimento convencional, onde o calor é geralmente transferido da superfície para o interior (BEYER e BIZIUK, 2007; VADIVAMBAL e JALPOS, 2007).

A radiação microondas tem sido utilizada na etapa de preparo de amostras de diferentes matrizes. Os procedimentos de digestão podem empregar frascos abertos ou fechados e podem ser utilizados em batelada ou com sistemas de fluxo acoplados. Essa técnica apresenta como vantagens: alta eficiência no aquecimento da mistura reacional, sem alterar a estrutura dos íons e/ou moléculas; reduzido tempo da digestão causado pelo controle da potência no forno e aceleração das reações de hidrólise e esterificação (AVILA *et al.*, 1997; BORGES, *et al.*, 2006).

Recentemente, Xiong *et al.* (2000) estabeleceram uma saponificação assistida por microondas em várias amostras para determinar compostos policlorados. Avila *et al.* (1997) também utilizaram forno microondas na hidrólise de substâncias graxas para determinação de colesterol e observaram que este método oferece uma alternativa rápida e segura em processos que utilizam aquecimento de 98°C por 1 hora com soluções alcoólicas de hidróxido de potássio em condensador de refluxo.

### 2.3.5 Componentes da cera de carnaúba

Segundo Ferreira (2006), a cera de carnaúba consiste principalmente em uma mistura de ácidos graxos e álcoois de cadeia longa.

### 2.3.5.1 Ácidos graxos de cadeia longa

Os ácidos graxos saturados de cadeia longa, livres ou esterificados, são predominantes nas ceras sólidas naturais, tanto de origem animal quanto de origem vegetal (WARTH, 1947). O ácido palmítico (C16:0) é o predominante em ceras de abelha (NEGRI et al., 2000), mas cadeias mais longas, com 30 e 32 carbonos, ocorrem na cera de carnaúba (WARTH, 1947).

Vieira (2003) analisou uma mistura de ácidos graxos isolados da cera de carnaúba e encontrou ácidos saturados de cadeia normal e longa, de 16 a 34 átomos de carbono, tendo como principal componente o ácido hexacosanóico (C26:0). Também encontraram os ácidos tetracosanóico (C24:0), octacosanóico (C28:0) e triacontanóico (C30:0).

Pattison (1959) define diversas aplicações dos ácidos graxos de cadeia longa. Em potencial, podemos citar a aplicação em proteções e revestimentos decorativos. Em menor grau, os ácidos graxos são usados na produção de reconstituição de óleos e derivados pela esterificação dos mesmos. A grande importância dos ácidos graxos em proteção são os ácidos graxos saturados presentes nos vegetais. Pouco se utilizam os ácidos graxos de origem animal. Estudos desenvolvidos em animais demonstram o efeito dos ácidos graxos de cadeia longa em diversos aspectos relacionados à saúde humana, como: diminuição do colesterol; proteção contra a oxidação das lipoproteínas do plasma; efeito anti-trombótico e antiplaquetário (MOLINA, 2002; RODRIGUEZ, 2003; ARRUZAZABALA, 2004; CARBAJAL, 2004).

### 2.3.5.2 Álcoois de cadeia longa

Os álcoois alifáticos ocorrem naturalmente na forma livre ou esterificada. Podem apresentar cadeias de vários comprimentos, geralmente saturadas, com funções alcoólicas primárias, secundárias ou, mais raramente, terciárias. Os álcoois de cadeia longa, denominados policosanóis, são solúveis em solventes orgânicos de constante dielétrica de valor intermediário, como o éter etílico (ROZÁRIO, 2006).

Diversos estudos científicos apresentam o policosanol como agente antiplaquetário, anti-isquêmico, anti-trombótico e redutor de colesterol (TAYLOR, RAPPORT e LOCKWOOD, 2003).

### 2.3.5.2.1 Métodos para obtenção dos álcoois de cadeia longa

Diversos métodos de obtenção dos álcoois de cadeia longa e metodologias de análises destes álcoois foram propostos do ano de 1950 até hoje.

Truter (1950) estudou a extração dos álcoois e ácidos graxos da cera de lanolina saponificada através da diluição em etanol e água. Os álcoois foram extraídos com éter de petróleo, e os ácidos podiam ser recuperados por acidificação da fase alcoólica com ácido mineral.

Um processo importante a ser citado é o patenteado por Sunde *et al.* (1970) para a produção de álcoois e ácidos graxos a partir da cera de lanolina. O processo proposto foi a saponificação com álcali, isopropanol e água. A partir de uma coluna extratora e de hexano foi obtida uma mistura que, lavada com uma solução de KOH 1% e água e, seguida de uma destilação, obteve-se a mistura de álcoois. Já a mistura de ácidos graxos foi obtida através da acidificação da solução remanescente do processo até pH próximo a 7,0.

O processo patenteado por Laguna Granja *et al.* (1999) baseia o processo de obtenção do policosanol na reação de saponificação homogênea com solução concentrada de hidróxido de sódio, potássio ou cálcio, variando a concentração de 5 a 30% e o tempo de 3 a 10 horas. A partir daí, foi realizada uma extração sólido-líquido com solvente orgânico e tempo de extração de 5 a 20 horas, seguida da cristalização do produto obtido. Através da análise, observou-se um rendimento de 13 a 27,4% e, a pureza, de 92,72 a 94,34%. O perfil do material incluía o octacosanol como o maior componente (60-70%), seguido pelo triacontanol (10-15%), hexacosanol (5,5-8,5%), dotriacontanol (4-6%), heptacosanol (2-3,5%), tetratriacontanol (0,4-2%), nonacontanol (0,4-1,5%) e tetracosanol (0,5-1%).

Podemos ressaltar ainda processos como a saponificação com hidróxido de potássio alcoólico, seguida de uma esterificação do material saponificável e posterior destilação molecular com o auxílio de uma coluna com alta eficiência e alto vácuo (LAGUNA GRANJA *et al.*, 1996); saponificação utilizando hidróxido alcalino e separação do material

insaponificável por cromatografia em coluna com alumina (LAMBERTON *et al.*, 1959; LAGUNA GRANJA *et al.*, 1999). Porém, segundo Laguna Granja *et al.* (1999), todos estes procedimentos descritos têm valor do ponto de vista analítico, mas sua implementação em grande escala é difícil, porque o emprego de cromatografia em coluna e destilação molecular são métodos considerados muito caros.

#### 2.3.5.2.2 Álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba

Tulloch (1973) caracterizaram diversas ceras naturais por CG após a derivatização dos álcoois com anidrido acético. Foram encontrados os seguintes álcoois: octacosanol (7%), triacontanol (16%), dotriacontanol (60%) e tetratriacontanol (17%). Nesse artigo foi evidenciado que a composição química da cera de carnaúba, obtida diretamente dos produtos da metanólise, estava em boa concordância com o que foi determinado por Downing *et al.* (1961).

As técnicas envolvendo pirólise juntamente com CG e espectrometria de massas (EM) têm sido utilizados como métodos rápidos e altamente sensíveis para caracterizar as ceras naturais. Asperger *et al.* (1999) aplicaram hidrólise termicamente assistida (HTM) em combinação com CG-EM à análise de cera de carnaúba amarela. Por meio de aquecimento flash da amostra de cera na presença de hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) com um reagente de derivatização alcalina, os componentes da cera, principalmente os ésteres de alto peso molecular foram hidrolisados e convertidos em derivados de metila. Análise de CG-EM nos produtos de metilação permitiu a identificação de álcoois de cadeia longa (da faixa de A24 a A34), sendo o dotriacontanol o mais abundante. Os autores observaram que a HT-CG-EM (uso de altas temperaturas aplicada à cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas) é capaz de superar os problemas que surgem a partir da análise de PY-GC (pirólise aplicada a cromatografia gasosa) convencional, onde a fragmentação térmica pode levar a produtos de pirólise bastante inespecíficos, sendo a HT-CG-EM uma técnica vantajosa para análise detalhada de ceras.

Wang *et al.* (2001) utilizaram pirólise nas amostras de cera de carnaúba na presença de HTMA permitindo recuperar compostos da cera, incluindo ácidos graxos de cadeia longa e álcoois de cadeia longa. Por CG-EM foram identificados os álcoois:

triacontanol na proporção de 14,42%, dotriacontanol na proporção de 69,27% e tetratriacontanol na proporção de 16,31%.

Vieira (2003) derivatizou amostras de cera de carnaúba na presença do reagente de Grinard, sendo que os produtos resultantes foram separados por cromatografia em camada delgada (CCD) preparativa e analisados por cromatografia gasosa. A Tabela 3 mostra a composição de álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba.

**Tabela 3-** Composição de álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba

| Álcoois de cadeia longa | Nome              | % área de cromatograma |
|-------------------------|-------------------|------------------------|
| 24:0                    | Tetracosanol      | 12,53                  |
| 26:0                    | Hexacosanol       | TR                     |
| 28:0                    | Octacosanol       | 2,01                   |
| 30:0                    | Triacontanol      | 10,32                  |
| 32:0                    | Dotriacontanol    | 58,37                  |
| 34:0                    | Tetratriacontanol | 12,95                  |

FONTE: VIEIRA (2003)

A cera de carnaúba é composta em sua totalidade de álcoois de cadeia longa de 24 a 34 carbonos, sendo o dotriacontanol (A32) o mais abundante entre eles, correspondendo a 53,87%, enquanto que o triacontanol e tetratriaconanol apresentaram 10,32 e 12,95 %, respectivamente, na composição dos álcoois de cadeia longa.

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais e os métodos analíticos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. São apresentados os testes preliminares para a obtenção de álcoois de cadeia longa, os processos de hidrólise em condensador de refluxo, em microondas e em reator químico pressurizado e o rendimento e a caracterização físico-química das ceras de carnaúba hidrolisadas nesses processos.

#### 3.1 Material

Cera de carnaúba filtrada e refinada de cor amarela (tipo I - Figura 2) fornecida pela Foncepti (Fortaleza/CE, Brasil).

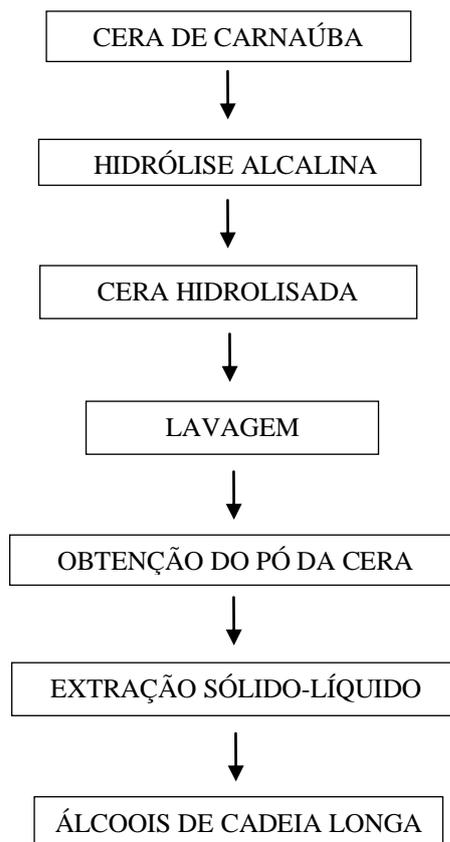


**Figura 2-** Cera de Carnaúba tipo I

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1. Testes preliminares – adaptação do processo de obtenção de álcoois de cadeia longa

O processo de obtenção de álcoois de cadeia longa proposto pela patente de Laguna Granja *et al.* (1999) envolve a etapa de hidrólise alcalina da cera de cana de açúcar seguida de uma extração sólido-líquido do material hidrolisado e posterior purificação por cristalização. Nos testes realizados para a cera de carnaúba, a etapa de purificação foi descartada, logo o processo foi realizado conforme o fluxograma mostrado na Figura 3.



**Figura 3** – Esquema dos testes preliminares, para obtenção de álcoois de cadeia longa, conforme a metodologia adaptada da patente de Laguna Granja *et al.* (1999).

Foram utilizados 5 g de cera bruta e testados: tempo de 2 horas, temperatura de 100°C e concentrações de NaOH a 20%. Após fusão completa da cera, o álcali foi adicionado na forma de soluções aquosas concentradas (relação NaOH : água de 1 : 5 (m/v)) e a reação mantida na temperatura e tempo determinados. O KOH também foi avaliado nas mesmas condições de tempo, temperatura e concentração do NaOH.

Após a reação, a cera hidrolisada foi filtrada a quente e submetida a várias lavagens com água destilada até que o material insaponificável atingisse o pH em torno de 8,0. O material retido no papel de filtro foi seco em estufa a 80°C/6h e transformado em pó. Este material foi submetido a extração sólido-líquido por um período de 4 horas em um extrator tipo Soxhlet utilizando 200 mL de heptano como solvente.

Após a extração, o solvente foi evaporado sob vácuo em rotaevaporador e recuperado a 65°C. As amostras obtidas foram armazenadas sob refrigeração a 10°C em frascos de cor âmbar e submetidas às análises cromatográficas para detecção de álcoois de cadeia longa.

### **3.2.2 Processo de Hidrólise**

#### **3.2.2.1 Convencional**

O estudo do processo de hidrólise convencional em condensador de refluxo foi realizado inicialmente com o objetivo de testar a conversão em função de diferentes tempos de aquecimento e concentrações de KOH. A escolha desse agente de saponificação foi baseada nos altos teores de álcoois de cadeia longa identificados pela análise de CG-EM nos testes preliminares (item 3.2.1) na cera de carnaúba hidrolisada quando comparado com o NaOH.

Foram utilizadas 5 g de cera de carnaúba bruta, as quais foram fundidas em um balão volumétrico de 250 mL a 100° C e dispersas em diferentes concentrações de 100 mL de solução de hidróxido de potássio sob refluxo em diferentes tempos relacionados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Concentrações de KOH e tempos de aquecimento utilizados no processo de hidrólise em condensador de refluxo a 100°C.

| Experimento | Solução aquosa de KOH (%) (m/v) | Tempo (min) |
|-------------|---------------------------------|-------------|
| 1           |                                 | 15          |
| 2           | 2                               | 30          |
| 3           |                                 | 60          |
| 4           |                                 | 120         |
| 5           |                                 | 15          |
| 6           | 5                               | 30          |
| 7           |                                 | 60          |
| 8           |                                 | 120         |
| 9           |                                 | 15          |
| 10          | 10                              | 30          |
| 11          |                                 | 60          |
| 12          |                                 | 120         |
| 13          |                                 | 15          |
| 14          | 15                              | 30          |
| 15          |                                 | 60          |
| 16          |                                 | 120         |
| 17          |                                 | 15          |
| 18          | 20                              | 30          |
| 19          |                                 | 60          |
| 20          |                                 | 120         |

### 3.2.2.2 Em microondas

Nesse processo de hidrólise foi utilizado um forno de microondas Provector Analítica de modelo DGT 100 PLUS (Fortaleza, CE) com bandeja rotatória e controle digitais de tempo e potência. Amostras de 3 g de cera de carnaúba bruta juntamente com 50 mL de solução aquosa de KOH foram adicionadas dentro de recipientes cilíndricos de teflon e irradiadas no forno de microondas (Figura 4). A potência e o tempo de irradiação foram determinados de acordo com a metodologia proposta por Avila *et.al.* (1997).

As amostras foram hidrolisadas com soluções aquosas de KOH 2, 5, 10, 15 e 20% no forno de microondas usando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: de 100W/5min; para 500W/5min, finalizando em 200W/5min.



**Figura 4-** Forno de microondas Provecto Analítica, DGT 100 PLUS

Outro experimento foi feito no forno de microondas com o objetivo de trabalhar com a menor concentração da solução de KOH utilizada no teste anterior e verificar se o processo de hidrólise seria eficiente em termos de rendimento e composição de alcoóis de cadeia longa. Nesse processo optou-se por trabalhar com a solução KOH 2% em duas diferentes condições de tempo e potência de irradiação no forno microondas.

Amostras de 3 g de cera de carnaúba bruta juntamente com 50 mL de solução aquosa de KOH 2% foram adicionadas dentro de recipientes cilíndricos de teflon e irradiadas no forno de microondas Provecto Analítica de modelo DGT 100 PLUS com bandeja rotatória e controle digitais de tempo e potência. No primeiro processo de hidrólise, denominado como MC 350, foi usada a seguinte rampa de programação de potência e tempo: de 350 W/5min para 700W/10min. No segundo processo de hidrólise, denominado como MC 700, foi usado potência de 700 W por um tempo de irradiação de 20 min.

### **3.2.2.3 Em reator químico pressurizado**

10 g de cera de carnaúba juntamente com 200 mL de solução aquosa de KOH a 2, 10 e 20 % foram levadas ao reator de aço inoxidável encamisado (Figura 5) com capacidade para 0,4L. A reação ocorreu sob aquecimento e agitação por 3 horas em temperatura de 120° C, com pressão manométrica de 2 atm e rotação de 467 rpm.



**Figura 5-** Reator químico pressurizado da marca Parr Instrument Company, modelo 4523

### 3.3 Rendimento

As amostras hidrolisadas em condensador de refluxo, microondas e em reator foram filtradas a quente e lavadas várias vezes com água destilada até que o pH da água de lavagem ficasse em torno de 7,5 a 8,0.

O material retido no papel de filtro foi seco em estufa a 80°C/6h e transformado em pó. O rendimento foi calculado através da equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \text{massa de cera saponificada (g)} / \text{massa de cera bruta (g)}. \quad (1)$$

### 3.4 Extração sólido-líquido das ceras hidrolisadas

A extração foi feita com heptano em extrator tipo Soxhlet nas amostras hidrolisadas durante 4 horas. Após a extração, o solvente foi evaporado sob vácuo em rotaevaporador e recuperado a 65°C.

As amostras obtidas foram armazenadas sob refrigeração a 10°C em frascos de cor âmbar até o início das análises de cromatográficas.

### 3.5 Caracterização físico-química da cera de carnaúba

Para o acompanhamento da reação de hidrólise nas amostras em estudo e da obtenção de álcoois de cadeia longa foram empregados o método analítico de determinação de índice de acidez e a análise dos seus componentes por cromatografia gasosa.

#### 3.5.1 Índice de acidez

O índice de acidez corresponde a quantidade necessária de uma base, em mg, para neutralizar a acidez livre de 1 grama de amostra. O índice de acidez foi determinado segundo a metodologia proposta por Li e Parish (1998), e realizado em triplicata. Pesou-se 1 g de amostra em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se à amostra 10 mL de toluol e a mistura foi mantida em refluxo até que a amostra estivesse completamente dissolvida. Em seguida, adicionaram-se 50 mL de álcool etílico previamente neutralizado e colocou-se a solução novamente em refluxo até entrar em ebulição. A amostra foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,05 N, utilizando fenolftaleína 1% (em álcool etílico) como indicador, até o surgimento da cor levemente rósea.

O índice de acidez (IA) foi determinado de acordo com a equação 2.

$$IA = (V \times f \times N \times 56,1)/m \quad (2)$$

Sendo que o IA é o índice de acidez (mg KOH/g); V é o volume gasto da solução de NaOH na titulação da amostra (mL); f é o fator de conversão da solução de NaOH; N é a normalidade da solução de NaOH (mol/L) e m é a massa da amostra (g)

### 3.5.2 Análise dos álcoois de cadeia longa por cromatografia gasosa

Para determinar a composição de álcoois de cadeia longa na cera de carnaúba hidrolisada, foi realizada a análise de cromatografia gasosa no Laboratório de Análise de Alimentos da Embrapa Agroindústria Tropical. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu, modelo QP2010, equipado com um detector de espectrometria de massas, injetor split/splitless e uma coluna de sílica fundida DB-5 MS de 30m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno com fase ligada a 0,25  $\mu$ m.

Os parâmetros operacionais foram: temperatura da coluna inicial de 80°C, aumentando para 200°C em uma taxa de 15°C/min e 300°C em uma taxa de 5°C/min com um tempo de espera de 15 min, totalizando 45 min de corrida. A temperatura do injetor e do detector foram mantidas em 250°C e 300°C, respectivamente. A taxa do gás de arraste, hélio, foi de 1,83 mL/min.

As amostras foram diluídas na proporção de 100  $\mu$ L de amostra líquida para 900  $\mu$ L de hexano cromatográfico. Antes de cada injeção, as amostras foram aquecidas em banho-maria a 60°C e rapidamente injetadas. O volume de cada injeção foi de 1  $\mu$ L.

O cálculo da proporção de cada substância foi determinado correlacionando as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a equação 3.

$$\mathbf{X\% = \frac{\text{Área Pico (substância)}}{\text{Área Total}} \quad (3)}$$

### 3.6 Análise Estatística

Os resultados de rendimento e de índice de acidez foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as amostras foram avaliados pelo teste de Tukey para a comparação das médias, ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa estatístico *Statistica 7.0*.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões referentes aos experimentos realizados. Primeiramente, apresentam-se os resultados em rendimento das ceras de carnaúba hidrolisadas em condensador de refluxo, em microondas e em reator químico pressurizado. Posteriormente, são mostrados os resultados dos índices de acidez das amostras hidrolisadas nos processos estudados e por último, os resultados das análises de cromatografia gasosa para detecção de álcoois de cadeia longa nas amostras hidrolisadas.

### 4.1. Rendimento e Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional

Na Tabela 5 observam-se os resultados em rendimento da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional com diferentes soluções aquosas de KOH em diferentes tempos de aquecimento.

**Tabela 5**– Rendimento da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional com diferentes soluções de KOH em diferentes tempos de aquecimento (média  $\pm$  desvio padrão).

| Soluções de<br>KOH (m/v) | Rendimento (%)   |                |                 |                |
|--------------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|
|                          | Tempo de refluxo |                |                 |                |
|                          | 15 min           | 30 min         | 60 min          | 120 min        |
| 2 %                      | 79,2 $\pm$ 14,9  | 90,3 $\pm$ 1,6 | 81,5 $\pm$ 10,5 | 88,1 $\pm$ 9,5 |
| 5 %                      | 85,6 $\pm$ 3,3   | 89,4 $\pm$ 1,8 | 87,9 $\pm$ 8,1  | 80,2 $\pm$ 6,5 |
| 10 %                     | 80,3 $\pm$ 1,5   | 79,1 $\pm$ 2,1 | 73,6 $\pm$ 6,2  | 81,7 $\pm$ 3,5 |
| 15 %                     | 75,4 $\pm$ 3,3   | 72,1 $\pm$ 5,2 | 85,5 $\pm$ 5,6  | 77,7 $\pm$ 5,5 |
| 20 %                     | 76,2 $\pm$ 11,8  | 81,5 $\pm$ 5,7 | 82,0 $\pm$ 14,4 | 80,8 $\pm$ 0,8 |

\* cada valor é a média de 2 repetições.

De um modo geral, houve variação nos resultados de rendimento em cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções aquosas de KOH pelo método convencional.

A análise de variância indicou a não existência de diferença significativa ao nível de 5 % de significância entre as amostras de cera de carnaúba hidrolisadas com solução aquosa de KOH 2% nos 4 diferentes tempos de aquecimento. Observou-se que o rendimento aumentou de  $79,2 \pm 14,9$  % para  $90,3 \pm 1,6$ % no tempo de 15 para 30 minutos, sendo este o tempo em que a cera obteve o maior resultado em rendimento. O menor tempo de aquecimento (15min) foi menos eficiente nesse processo de hidrólise, pois implicou em um baixo rendimento, e isso pode ser explicado visualmente pela perda qualitativa da massa hidrolisada durante o processo de lavagem da mesma com água destilada.

As amostras hidrolisadas em diferentes tempos de aquecimento com soluções de KOH 5% apresentaram valores em rendimento maiores que 80% e entre esses resultados não houve diferença significativa ao nível de 5% de significância. O rendimento em cera hidrolisada foi melhor quando atingiu o valor mais elevado no tempo de 30 min ( $89,4 \pm 1,8$ %), sendo essa a condição necessária para um processo eficiente de hidrólise. O aumento do tempo para 60 e 120 minutos diminui aparentemente a eficiência do processo de hidrólise devido provavelmente a um superaquecimento do sistema de refluxo. Os resultados obtidos nesse processo de hidrólise utilizando solução de KOH 5% foram maiores dos que os encontrados por Downing *et al.*(1961) que hidrolisaram em refluxo 25 g de cera de carnaúba por 20 horas utilizando 100 mL de solução alcoólica de KOH 5% e 50 mL de iso-octano, onde essa mistura foi lavada várias vezes com solução alcoólica (50% água + 50% etanol) e tratada a 55°C com 50 mL de solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  15% (m/v), sendo os precipitados dos sais de cálcio secos, transformados em pó, obtendo-se um rendimento de 56,5% de material saponificável. Esse resultado foi menor do que o encontrado no processo de hidrólise utilizando solução de KOH 5% estudado nesse trabalho, pois Downing *et al.*(1961) hidrolisaram a cera de carnaúba utilizando dois reagentes, o hidróxido de potássio e o iso-octano, dificultando a filtração desses agentes durante o processo de lavagem, portanto diminuindo a eficiência do processo de hidrólise.

As ceras hidrolisadas com soluções aquosas de 10% apresentam o seguinte comportamento: quando aumenta o tempo de aquecimento de 15 minutos para 30 minutos, o rendimento em cera hidrolisada diminui de  $80,3 \pm 1,5$  para  $79,1 \pm 2,1$  %, e continua caindo para  $73,6 \pm 6,2$  no tempo de 60 minutos, atingindo o maior valor em rendimento (81,7%) no tempo de 120 minutos. O tempo de 60 minutos foi menos eficiente em termos de rendimento

por apresentar o menor resultado. Os resultados em rendimento obtidos nesse processo de hidrólise foram maiores aos daqueles encontrados por Dini (1970) que hidrolisou 200g de cera de carnaúba com soluções alcoólicas de KOH 10% em refluxo em temperatura de 80°C por 60 e 120 minutos obtendo rendimentos de 35 e 53%, respectivamente. Os fatores, massa de cera de carnaúba e temperatura de 80°C, podem ter provocado uma reação de hidrólise mais lenta quando comparada com a hidrólise estudada nesse trabalho, diminuindo, portanto a taxa de saponificação, logo temperaturas de 100°C pode ser a mais adequada, pois previne a formação de espuma e mantém a viscosidade adequada, facilitando a filtração durante os processos de lavagem da cera hidrolisada (RED e ILAGAN, 1978).

Na tabela 5, observa-se que nas amostras hidrolisadas com soluções aquosas de KOH 15%, o tempo de aquecimento de 60 minutos apresenta o maior rendimento em cera ( $85,5 \pm 5,6\%$ ) e este resultado não diferiu significativamente ao nível de 5 % de significância das outras amostras. Verificou-se experimentalmente que o rendimento em cera hidrolisada diminui substancialmente, com os acréscimos no tempo de reação de 15 para 30 minutos, de  $75,4 \pm 3,3$  para  $72,1 \pm 5,2\%$ .

Os resultados em rendimento das ceras hidrolisadas com soluções aquosas de KOH 20% não apresentaram diferença significativa ao nível de 5 % de significância. O tempo de aquecimento de 15 minutos apresentou o menor resultado em rendimento ( $76,2 \pm 11,8\%$ ), sendo necessário nesse processo de hidrólise o aumento do tempo de aquecimento para a conversão em cera hidrolisada seja mais eficiente. Observa-se que com o aumento do tempo de aquecimento, o rendimento em cera permanece praticamente constante em torno de mais de 80%. Dini (1970) ao saponificar a cera de carnaúba com solução alcoólica de KOH 20 % por 120 min em refluxo em temperatura de 80° C obteve rendimento em cera hidrolisada de 53%, sendo este valor baixo quando comparado com a hidrólise estudada neste trabalho ( $80,8 \pm 0,8\%$ ) nas mesmas condições de tempo e solução alcalina.

De acordo com os resultados, percebe-se que os valores de rendimento são maiores quando se usa menor quantidade de álcali e menor tempo de aquecimento. Nesse caso, as soluções de KOH 2 e 5 % nos tempos de 30 minutos, apresentaram os maiores resultados (90,3 e 89,4% respectivamente).

A Tabela 6 apresenta os resultados do índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional com diferentes soluções aquosas de KOH em diferentes tempos de aquecimento.

**Tabela 6** – Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada pelo método convencional com diferentes soluções de KOH em diferentes tempos de aquecimento (média  $\pm$  desvio padrão).

| Soluções de<br>KOH (m/v) | Índice de acidez (mg KOH/g) |                            |                            |                            |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                          | Tempo de refluxo            |                            |                            |                            |
|                          | 15 min                      | 30 min                     | 60 min                     | 120 min                    |
| 2 %                      | 7,2 $\pm$ 0,5 <sup>a</sup>  | 5,7 $\pm$ 1,4 <sup>a</sup> | 4,9 $\pm$ 2,5 <sup>a</sup> | 5,1 $\pm$ 0,7 <sup>a</sup> |
| 5 %                      | 4,7 $\pm$ 0,8 <sup>a</sup>  | 3,4 $\pm$ 1,0 <sup>a</sup> | 5,0 $\pm$ 2,2 <sup>a</sup> | 1,8 $\pm$ 0,6 <sup>a</sup> |
| 10 %                     | 2,4 $\pm$ 0,6 <sup>ab</sup> | 5,0 $\pm$ 2,1 <sup>a</sup> | 5,0 $\pm$ 0,6 <sup>a</sup> | 1,6 $\pm$ 1,0 <sup>b</sup> |
| 15 %                     | 4,2 $\pm$ 1,0 <sup>a</sup>  | 4,9 $\pm$ 2,3 <sup>a</sup> | 7,6 $\pm$ 1,0 <sup>a</sup> | 6,1 $\pm$ 0,7 <sup>a</sup> |
| 20 %                     | 4,7 $\pm$ 3,0 <sup>a</sup>  | 6,6 $\pm$ 2,7 <sup>a</sup> | 6,1 $\pm$ 2,8 <sup>a</sup> | 6,8 $\pm$ 0,6 <sup>a</sup> |

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

O valor de índice de acidez não apresentou diferença significativa ao nível de 5% de significância para as amostras de cera de carnaúba hidrolisadas em refluxo com soluções aquosas com KOH 2% nos diferentes tempos de aquecimentos testados. A amostra de cera de carnaúba hidrolisada por 15 minutos obteve o maior valor em índice de acidez quando comparadas com as demais amostras, apresentando o valor de 7,2  $\pm$  0,5 mg KOH/g. Observou-se que o rendimento em cera de carnaúba (Tabela 5) foi menor na amostra hidrolisada por 15 min com soluções de KOH 2%, sugerindo a hipótese de que nessas condições de tempo e de concentração alcalina, o rendimento influi na medida do índice de acidez de forma inversamente proporcional.

As amostras hidrolisadas com soluções de KOH 5% em refluxo apresentam valores de índice de acidez entre 1,8-5,0 mg KOH/g e não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% significância. No tempo de 120 min, a acidez apresentou o menor valor (1,8  $\pm$  0,6 mg KOH/g) e foi observado que o rendimento nesse mesmo tempo de aquecimento (Tabela 5) indicou também um menor valor que os demais, logo esse tempo não foi suficiente para uma maior liberação de ácidos graxos da cera de carnaúba. Os valores

reportados nesse processo de hidrólise não estão condizentes com os da literatura, pois apresentaram resultados de índice de acidez baixos.

Os valores de índice de acidez para as amostras hidrolisadas com solução de KOH 10% variaram entre 1,6-5,0 mg KOH/g. A amostra hidrolisada com solução de KOH 10% em refluxo por 15 minutos não apresentou diferença significativa ao nível de 5% de significância no índice de acidez quando comparadas com as amostras hidrolisadas por 30, 60 e 120 minutos com a mesma solução de KOH. Enquanto que a amostra hidrolisada em tempo de aquecimento de 120 minutos diferiu significativamente ao nível de 5% de significância das amostras hidrolisadas por 30 e 60 minutos e apresentou o menor resultado em índice de acidez ( $1,6 \pm 1,0$  mg KOH/g). Logo o maior tempo de aquecimento, mesmo possuindo o maior valor de rendimento (Tabela 5), não foi uma condição de hidrólise eficiente na liberação de ácidos graxos da cera.

Não houve diferença significativa no índice de acidez ao nível de 5% de significância para as amostras de cera de carnaúba hidrolisadas em refluxo com soluções de KOH 15% nos 4 tempos de aquecimentos testados. Os resultados de índice de acidez variaram entre 4,2-7,3 mg KOH/g. A amostra hidrolisada em tempo de aquecimento de 60 minutos foi melhor em termos de quebras da cadeia do éster da cera, liberando um maior teor de ácidos graxos pois apresentou o maior valor de índice de acidez ( $7,6 \pm 1,0$  mg KOH/g), como também um maior valor em rendimento (Tabela 5), concordando com o valor obtido por Bungler e Kummerow (1951) que utilizaram o mesmo método de índice de acidez desse trabalho, porém diferenciando quanto a quantidade de amostra hidrolisada (0,5g), encontrando valor de índice de acidez de 7,38 mg KOH/g.

As amostras hidrolisadas em refluxo com soluções aquosas de KOH 20% não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% de significância para os valores de índice de acidez. As amostras hidrolisadas em tempos de aquecimento de 30, 60 e 120 minutos obtiveram valores maiores que 6,0 mg KOH/g, como também os maiores valores em rendimento (Tabela 5) sendo considerada as melhores condições de hidrólise. Porém o valores encontrados (índice de acidez de 13,09 mg KOH/g) por Vandenburg e Wilder (1970) não concordaram com os resultados estudados nesse processo, pois estes autores utilizaram o KOH isopropanóico 0,2N como o agente de hidrólise da cera de carnaúba, podendo o processo de quebra da cera de carnaúba ter liberado maior teor de ácidos graxos devido ao uso do KOH isopropanóico, portanto influenciou no valor de índice de acidez.

## 4.2 Rendimento e Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada em microondas

A Tabela 7 apresenta os resultados em rendimento da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções aquosas de KOH em microondas.

**Tabela 7** – Rendimento da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em microondas (média  $\pm$  desvio padrão).

| <b>Rendimento (%)</b>        |                |                |                |                |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Soluções de KOH (m/v)</b> |                |                |                |                |
| <b>2%</b>                    | <b>5%</b>      | <b>10%</b>     | <b>15%</b>     | <b>20%</b>     |
| 85,9 $\pm$ 11,1              | 85,2 $\pm$ 5,5 | 86,4 $\pm$ 7,6 | 87,4 $\pm$ 2,4 | 88,2 $\pm$ 0,7 |

\* cada valor é a média de 2 repetições.

A análise de variância indicou que não houve diferença significativa ao nível de 5% de significância nos resultados de rendimento em amostras hidrolisadas em microondas com diferentes concentrações de KOH utilizando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: de 100W/5min; para 500W/5min, finalizando em 200W/5min. Os resultados foram maiores que 85%, apresentando uma grande variabilidade para as amostras testadas com soluções aquosas de KOH 2 e 10%. Os melhores resultados foram para as amostras testadas com soluções de KOH 15 e 20%, mas quando comparadas entre si, a amostra de cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH 20% apresentou boa reprodutibilidade nos resultados. Avila *et al.*(1997) usaram o método por microondas como um meio alternativo para hidrolise de ésteres de colesterol em uma amostra de gordura animal. Eles observaram que este método oferece uma alternativa rápida em comparação com o processo de hidrolise em refluxo a 100°C por 1 hora com uma solução de KOH 1,0M. Nessa referência não foram fornecidos dados de rendimento.

Os resultados de rendimento de cera hidrolisada no forno de microondas utilizando soluções aquosas de KOH (Tabela 7) foram melhores que os da cera hidrolisada pelo método convencional utilizando as mesmas concentrações de soluções alcalinas (Tabela 5). A irradiação do forno microondas permite que as moléculas da amostra absorvam energia do forno de forma direta e indiretamente, causando um movimento molecular e uma rotação

do líquido levando ao aquecimento rápido da amostra aumentando, portanto a taxa de hidrólise. O uso combinado de altas temperaturas e potências fornecem uma hidrólise mais rápida dos ésteres da cera de carnaúba, pois a viscosidade e a tensão superficial diminuem enquanto que a solubilidade e a taxa de difusão aumentam nas amostras, facilitando a força de penetração nelas (BORGES *et al.*, 2006).

A Tabela 8 apresenta os resultados do índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções aquosas de KOH em microondas.

**Tabela 8** – Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em microondas (média  $\pm$  desvio padrão).

| <b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b> |                            |                             |                             |                            |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| <b>Soluções de KOH (m/v)</b>       |                            |                             |                             |                            |
| <b>2%</b>                          | <b>5%</b>                  | <b>10%</b>                  | <b>15%</b>                  | <b>20%</b>                 |
| 8,2 $\pm$ 0,3 <sup>bc</sup>        | 4,9 $\pm$ 0,8 <sup>d</sup> | 11,1 $\pm$ 1,1 <sup>a</sup> | 9,6 $\pm$ 0,6 <sup>ab</sup> | 7,2 $\pm$ 0,3 <sup>c</sup> |

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

A amostra hidrolisada com a solução aquosa de KOH 2% diferenciou significativamente no índice de acidez ao nível de 5 % de significância das amostras hidrolisadas com KOH aquoso a 5 e 10%. Ao comparar os valores de índice de acidez das amostras hidrolisadas com a solução aquosa de KOH 2% pelo método convencional (Tabela 6) com o valor obtido (8,2  $\pm$  0,3 mg KOH/g) pelo método microondas, observou-se que esse método forneceu maiores valores de índice de acidez, sendo mais eficiente por fornecer mais quebras na cadeia do éster.

A amostra hidrolisada com solução de KOH 5% em microondas, além de ter o menor valor em índice de acidez (4,9  $\pm$  0,8 mg KOH/g), diferenciou significativamente ao nível de 5 % de significância no índice de acidez quando comparada com as demais amostras hidrolisadas na mesma condição de programação tempo e potência de hidrólise no forno microondas. Essa condição de hidrólise não foi suficiente para determinar a quebra dos ésteres da cera, liberando um teor baixo de ácidos graxos, apesar de possuir um resultado favorável em rendimento em cera hidrolisada (Tabela 7).

A amostra hidrolisada com solução de KOH 10% obteve o maior valor em índice de acidez ( $11,1 \pm 1,1$  mg KOH/g), não havendo diferença significativa nesse resultado quando comparada com a amostra hidrolisada com solução aquosa de KOH 15% ( $9,6 \pm 0,6$  mg KOH/g). Os valores de índice de acidez (máx. de 5,0 mg KOH/g) das amostras hidrolisadas com a mesma solução pelo método convencional foram relativamente menores quando comparados com os valores do método microondas, logo a solução KOH 10 % é mais eficiente que as demais soluções por liberar os maiores teores de ácidos graxos.

A amostra hidrolisada com KOH 15 % apresentou um comportamento bastante parecido com a solução de KOH 10%, apresentando um valor alto no índice de acidez, sendo também considerada uma condição de hidrólise em função da concentração de álcali mais eficiente quando comparada com o método convencional.

A amostra hidrolisada com KOH 20 % não diferenciou significativamente no índice de acidez ao nível de 5 % de significância da amostra hidrolisada com KOH 2% . Observou-se que o valor em índice de acidez ( $7,2 \pm 0,3$  mg KOH/g) não foi influenciado pelo maior resultado em rendimento obtido por essa amostra.

Na literatura, não foram encontrados dados de índice de acidez em amostras de cera de carnaúba e em outras amostras de ceras hidrolisadas em microondas.

A Tabela 9 apresenta os resultados em rendimento da cera de carnaúba hidrolisada em microondas com soluções de KOH 2% seguindo uma rampa de programação de tempo e potência.

**Tabela 9** – Rendimento da cera de carnaúba hidrolisada com soluções de KOH 2% em microondas utilizando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: (1) de 350W/5min para 700W/10min e (2) 700W/20 min (média  $\pm$  desvio padrão).

| <b>Rendimento (%)</b>       |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>MC 350<sup>(1)</sup></b> | <b>MC 700<sup>(2)</sup></b> |
| $78,3 \pm 1,3^a$            | $87,5 \pm 1,3^b$            |

\* cada valor é a média de 2 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significamente entre si (Teste de Tukey ao nível de 5 % de significância).

Na Tabela 9 observa-se que os resultados de rendimento das amostras de cera de carnaúba hidrolisadas em microondas em duas diferentes condições de processo com soluções

de KOH 2% apresentaram diferença significativa entre si ao nível de 5% de significância. Os resultados foram maiores que 75%, apresentaram boa reprodutibilidade, porém a condição MC 700 apresentou o melhor resultado em rendimento ( $87,5 \pm 1,3\%$ ). Com o uso combinado de alta potência (700 W) e tempo total de processo (20 min), a eficiência em rendimento foi melhor porque houve um maior contato da solução alcalina com o material a ser hidrolisado, absorvendo mais energia, acelerando o processo de quebra, aumentando assim a taxa de hidrólise quando comparada com a condição MC 350. Logo, pode-se sugerir que a potência de 700 W por 20 minutos em amostras de cera hidrolisadas com soluções de KOH 2% em microondas é uma condição que propõe maior rendimento em comparação com a amostra que foi hidrolisada em uma rampa de programação de 350 W/5min para 700W/10 min.

O resultado em rendimento para a cera hidrolisada na condição MC 350 ( $78,3 \pm 1,3\%$ ) foi similar ao resultado obtido pela cera hidrolisada ( $79,2 \pm 14,9\%$ ) com solução de KOH 2% por 15 min pelo método convencional, porém o resultado foi menor quando comparado com a amostra hidrolisada com solução de KOH 2% ( $85,9 \pm 11,1\%$ ) em microondas usando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: de 100W/5min; para 500W/5min, finalizando em 200W/5min.

A Tabela 10 mostra os resultados de índice de acidez em amostras de cera de carnaúba hidrolisadas com soluções de KOH 2% em microondas seguindo uma rampa de programação de tempo e potência.

**Tabela 10** – Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com soluções de KOH 2% em microondas utilizando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: (1) de 350W/5min para 700W/10min e (2) 700W/20 min (média  $\pm$  desvio padrão).

| Índice de acidez (mg KOH/g) |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| MC 350 <sup>(1)</sup>       | MC 700 <sup>(2)</sup> |
| $7,5 \pm 2,9^a$             | $12,2 \pm 1,3^b$      |

\* cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significamente entre si (Teste de Tukey ao nível de 5 % de significância).

Observa-se que as amostras hidrolisadas em microondas com soluções de KOH 2% nas condições de MC 350 e MC 700 apresentaram valores de índice de acidez com diferença significativa entre si ao nível de 5% de significância. A amostra hidrolisada pela

condição MC 700, mesmo quando comparada com o processo de hidrólise com a mesma solução alcalina (Tabela 8), obteve o maior resultado em índice de acidez ( $12,2 \pm 1,3$  mg KOH/g) e esse resultado foi influenciado positivamente pelo rendimento da cera hidrolisada apresentado na Tabela 9. Logo, em termos de hidrólise, pode-se dizer que a condição de tempo de 20 min e potência de 700 W (MC 700) foi a mais eficiente em quebrar a ligação do éster da cera de carnaúba liberando maiores teores de ácidos graxos quando comparados com a hidrólise da condição MC 350.

A amostra hidrolisada com solução de KOH 2% em microondas usando a seguinte rampa de programação de potência e tempo: de 100W/5min; para 500W/5min, finalizando em 200W/5min apresentou maior valor em índice de acidez ( $8,2 \pm 0,3$  mg KOH/g) quando comparada com a amostra hidrolisada na condição MC 350 ( $7,5 \pm 2,9$  mg KOH/g), sendo este valor próximo ao obtido pela cera hidrolisada com solução de KOH 2% por 15 min pelo método convencional ( $7,2 \pm 0,5$  mg KOH/g).

### 4.3 Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em reator químico pressurizado

A Tabela 11 mostra os resultados em índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções aquosas de KOH em reator.

**Tabela 11** – Índice de acidez da cera de carnaúba hidrolisada com diferentes soluções de KOH em reator (média  $\pm$  desvio padrão).

| Índice de acidez (mg KOH/g) |                     |                  |
|-----------------------------|---------------------|------------------|
| Soluções de KOH             |                     |                  |
| 2%                          | 10%                 | 20%              |
| $3,2 \pm 0,4^a$             | $19,7 \pm 1,6^{bc}$ | $17,1 \pm 0,3^c$ |

\* cada valor é a média de 3 repetições. Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem significamente entre si (Teste de Tukey ao nível de 5 % de significância).

A amostra hidrolisada com solução de KOH 2% apresentou diferença significativa no índice de acidez quando comparada com as amostras hidrolisadas com soluções de KOH

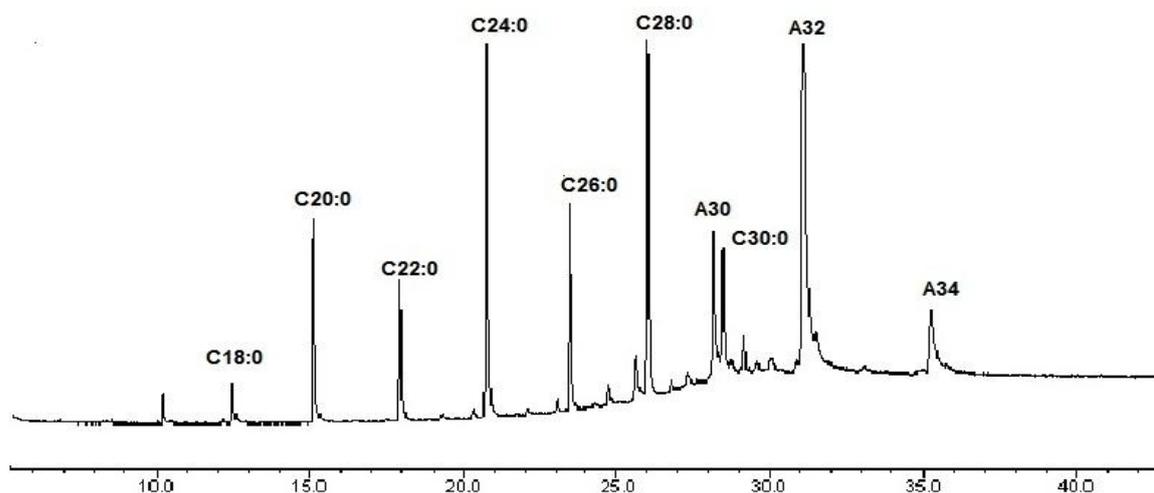
10 e 20%, enquanto que essas duas últimas amostras não apresentaram diferença significativa entre si ao nível de 5% de significância. A amostra hidrolisada com solução de KOH 2% obteve o menor valor em índice de acidez ( $3,2 \pm 0,4$  mg KOH/g), mesmo quando comparado como os processos de hidrólise tanto em refluxo como em microondas, sugerindo que a hidrólise não está sendo eficiente na quebra da cadeia de éster, logo o uso de baixas concentrações de KOH implica em uma baixa taxa de conversão em ácidos graxos da cera, interferindo de forma negativa no processo de hidrólise no reator químico pressurizado.

Por outro lado, as amostras hidrolisadas em reator químico pressurizado com soluções aquosas de KOH 10 e 20 % obtiveram os maiores valores em índice de acidez ( $19,7 \pm 1,6$  e  $17,1 \pm 0,3$  mg KOH/g, respectivamente). Logo, o uso de altas concentrações de soluções alcalinas fornece uma maior conversão dos ésteres de cera em ácidos graxos, sendo mais eficiente que os processos de hidrólise em refluxo e em microondas, mas de uma forma geral, levando-se em conta o menor tempo de hidrólise, menor consumo de solução de KOH e altas temperaturas de aquecimento, o processo de hidrólise alcalina em microondas é o melhor que os demais processos aqui estudados.

#### 4.4 Análise da Composição de álcoois de cadeia longa das ceras de carnaúba hidrolisadas

##### 4.4.1 Análise cromatográfica dos álcoois de cadeia longa obtidos através da metodologia adaptada de Laguna Granja *et.al.* (1997)

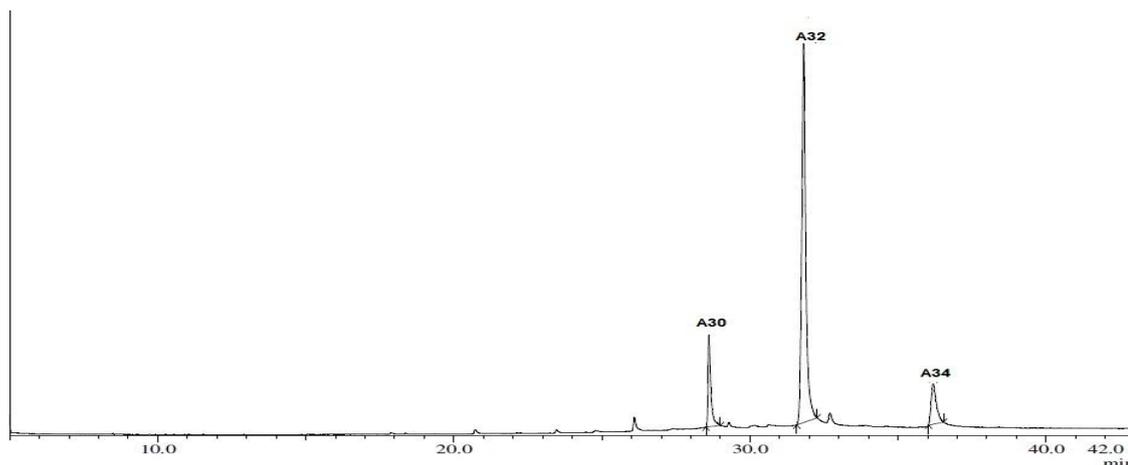
A Figura 6 mostra o cromatograma de uma amostra de cera de carnaúba hidrolisada analisada em CG-EM.



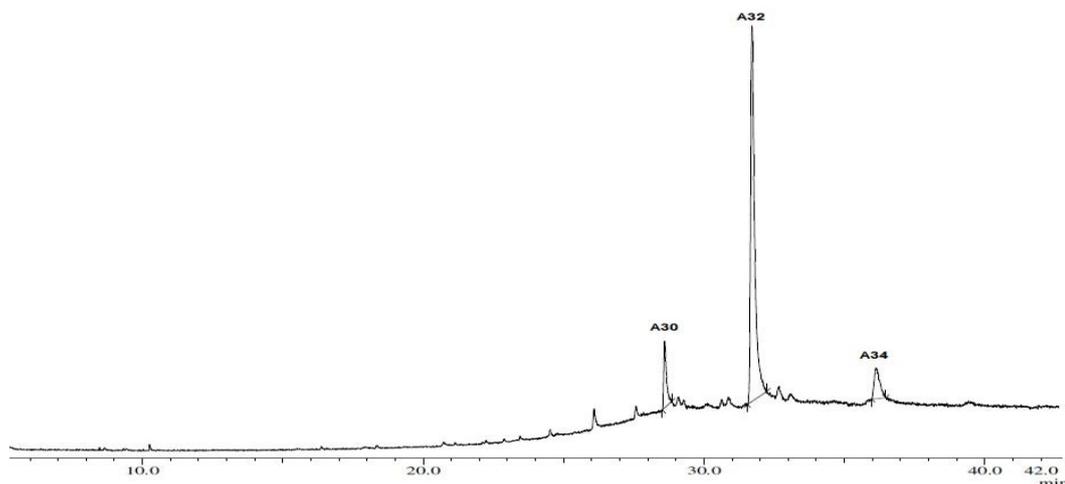
**Figura 6** - Cromatograma da amostra de cera de carnaúba bruta. Cx:0: ésteres metílicos com x carbonos e A x: álcoois acetilados com x carbonos.

Observa-se pela Figura 6 que foram identificados, pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), três álcoois de cadeia longa contendo A30 (triacontanol), A32 (dotriacontanol) e A34 (tetracontanol) na amostra de cera de carnaúba hidrolisada.

As Figuras 7 e 8 apresentam os cromatogramas de álcoois de cadeia longa da cera de carnaúba hidrolisada em condensador de refluxo com solução de KOH e NaOH a 20 % e extraídos com heptano.



**Figura 7** - Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada em condensador de refluxo com solução de KOH a 20%. A30:Álcool triacontanol; A32 :Álcool dotriacontanol; A34:Álcool tetratriacontanol.



**Figura 8**- Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada em condensador de refluxo com solução de NaOH a 20%. A30:Álcool triacontanol; A32 :Álcool dotriacontanol; A34:Álcool tetratriacontanol.

Observa-se pela Figura 7 e 8 que foram identificados, pela técnica de CG-EM, três álcoois de cadeia longa contendo A30 (triacontanol), A32 (dotriacontanol) e A34 (tetratriacontanol) nas duas amostras hidrolisadas com soluções de KOH e NaOH a 20 % sob refluxo por 2 horas. Estes resultados estão alinhados com Regert *et.al.*(2005), que também identificaram por CG-EM os 3 álcoois de cadeia longa, sendo o A32 foi o mais abundante na cera de carnaúba.

A Tabela 12 apresenta uma comparação da composição em álcoois de cadeia longa das ceras em estudo com as obtidas da literatura.

**Tabela 12** – Composição (%) dos álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisadas com soluções de NaOH e KOH a 20% por 2 h em condensador de refluxo

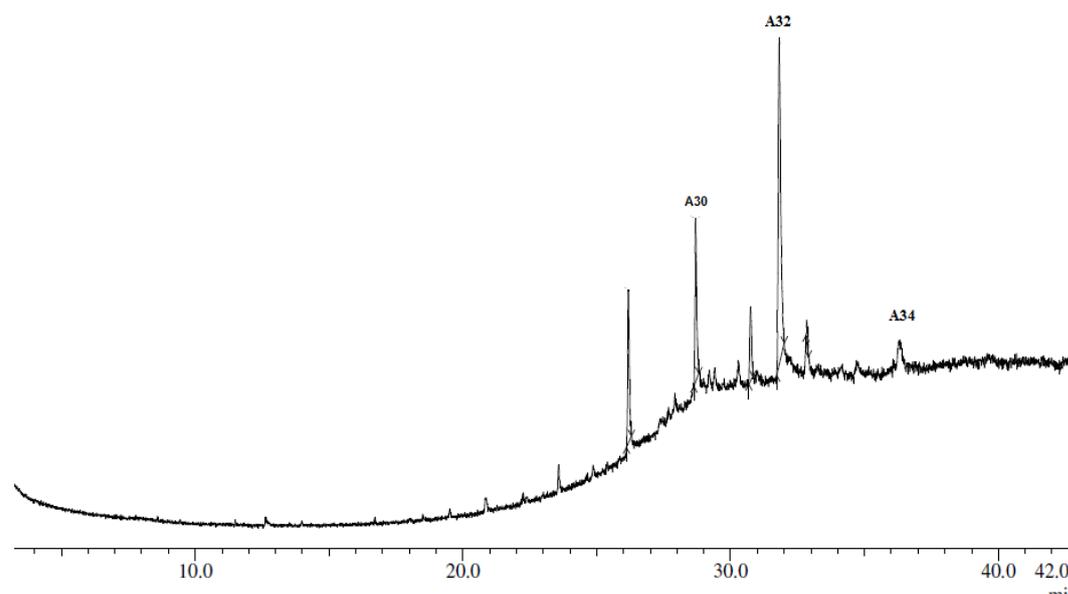
| Álcoois de cadeia longa | Cera        | Cera        | Wang <i>et al.</i> (2001) |
|-------------------------|-------------|-------------|---------------------------|
|                         | hidrolisada | hidrolisada |                           |
|                         | com NaOH    | com KOH     |                           |
|                         | 20%/2h      | 20%/2h      |                           |
| A30                     | 12,34       | 9,86        | 14,42                     |
| A32                     | 77,07       | 80,77       | 69,27                     |
| A34                     | 10,59       | 9,37        | 16,31                     |

De acordo com a Tabela 12, pode-se observar que as amostras em estudo apresentam composição em álcoois de cadeia longa semelhante às apresentadas por Wang *et al.* (2001). O álcool dotriacontanol (A32) foi mais abundante em todas as ceras, contribuindo com 77,07 e 80,77 % do total de álcoois presentes na Cera hidrolisada com NaOH e com KOH, respectivamente. Sendo resultado superior ao reportado por Wang *et al.* (2001)

#### 4.4.2 Análise cromatográfica das ceras de carnaúba hidrolisadas pelo método convencional

Para essa análise, foi escolhida a amostra hidrolisada (KOH 2% por 30 minutos) em condensador de refluxo que apresentou o maior resultado em rendimento (90,3%) em comparação com as demais amostras hidrolisadas com diferentes concentrações de KOH.

A Figura 9 mostra o cromatograma de álcoois de cadeia longa da cera de carnaúba hidrolisada em condensador de refluxo com solução aquosa de KOH 2% por 30 min.



**Figura 9-** Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH a 2% por 30 min em condensador de refluxo. A30:Álcool triacontanol; A32 :Álcool dotriacontanol; A34:Álcool tetratriacontanol

A Figura 9 mostra que, pela técnica de CG-EM, foram identificados os álcoois triacontanol, dotriacontanol e tetratriacontanol. Murray e Schoenfeld (1951) também identificaram os 3 álcoois na cera de carnaúba, dos quais o dotriacontanol foi o mais abundante.

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre a composição de álcoois de cadeia longa obtido da literatura com a da cera hidrolisada com KOH 2% por 30 minutos e com KOH 20% por 2 horas em condensador de refluxo.

**Tabela 13** -Composição(%) em álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisada por KOH a 20% por 2h e por KOH a 2% por 30 min em condensador de refluxo.

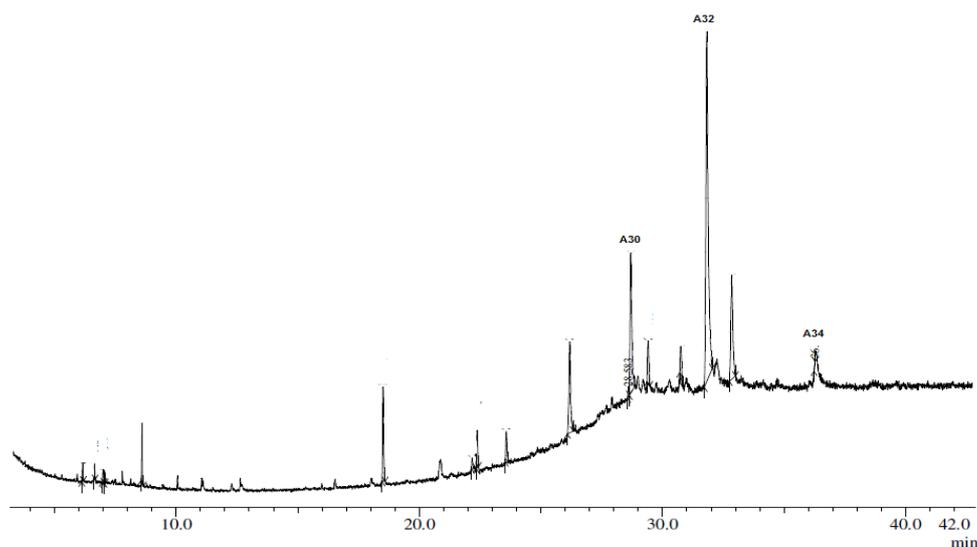
| Álcoois de cadeia longa | Cera hidrolisada com KOH |                |          |
|-------------------------|--------------------------|----------------|----------|
|                         | Tulloch (1973)           | com KOH 20%/2h | 2%/30min |
| A30                     | 17,20                    | 9,86           | 23,55    |
| A32                     | 64,52                    | 80,77          | 65,42    |
| A34                     | 18,28                    | 9,37           | 11,03    |

A composição em álcoois de cadeia longa entre a cera hidrolisada com KOH 20%/2h e com KOH 2%/30min apresentam-se condizentes com o da literatura (Tabela 13). O álcool dotriacontanol foi mais abundante em todas as ceras, onde sua concentração foi de 80,77 % para a cera hidrolisada com KOH 20%/2h e 65,42% para a cera hidrolisada com KOH 2%/30min, sendo que esta possui resultado semelhante ao aquele reportado por Tulloch (1973).

#### 4.4.3 Análise da composição de álcoois cadeia longa presentes na cera de carnaúba hidrolisada em microondas.

Para essa análise, foi escolhida a amostra hidrolisada com a menor concentração de KOH seguindo uma rampa de programação de potência e tempo ( 100W/ 5min; 500W/5 min e 200W/5min) no forno de microondas.

A Figura 10 mostra o cromatograma de álcoois cadeia longa de cera de carnaúba hidrolisada em microondas com solução aquosa de KOH 2%.



**Figura 10-** Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH a 2%.em microondas. A30:Álcool triacontanol; A32 :Álcool dotriacontanol; A34:Álcool tetratriacontanol.

Observa-se na Figura 10 que pelo processo de hidrólise em microondas com soluções aquosas de KOH 2% foi possível identificar os álcoois A30(triacontanol), A32(dotriacontanol) e A34(tetratriacontanol) pela técnica de CG-EM. Esses resultados são condizentes com os encontrados por Asperger *et al.* (1999) , o qual aplicou pirólise ao CG-EM para caracterizar a cera de carnaúba, assim encontrando os 3 álcoois de cadeia longa em estudo.

A Tabela 14 mostra a composição em álcoois de cadeia longa presentes nas ceras hidrolisadas com solução de KOH 2% em microondas e em refluxo.

**Tabela 14** – Composição(%) em álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisada por KOH a 2% por 30 min em condensador de refluxo e da cera hidrolisada em microondas com soluções de KOH 2%.

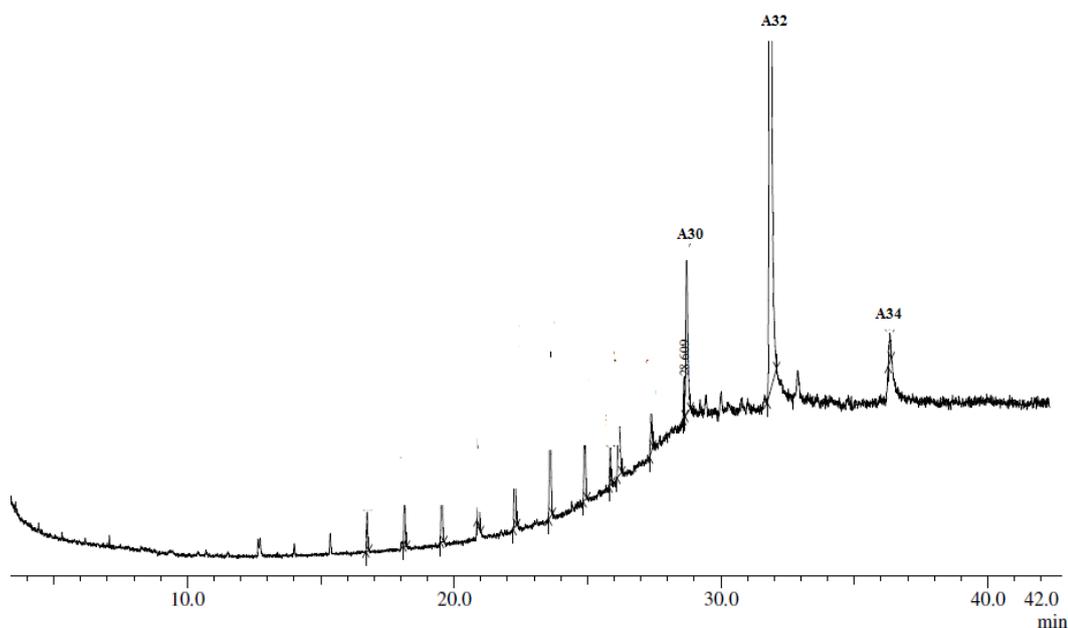
| Álcoois de cadeia longa | Cera hidrolisada com KOH | Cera hidrolisada em   |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                         | 2%/30min                 | microondas com KOH 2% |
| A30                     | 23,55                    | 22,75                 |
| A32                     | 65,42                    | 76,98                 |
| A34                     | 11,03                    | 0,27                  |

A Tabela 14 mostra que a cera hidrolisada em microondas possui concentração de 76,98 % em dotriacontanol, enquanto que a cera hidrolisada em condensador de refluxo obteve 65,42%. Porém, a concentração em tetratriacontanol (A34) na cera hidrolisada em microondas apresentou concentração menor que 1%. Esse resultado foi bastante inferior aos encontrados por Murray e Schoenfeld (1951), Tulloch (1973) e Wang *et al.* (2001) que encontraram concentrações maiores que 15% em tetratriacontanol nas ceras de carnaúba.

#### 4.4.4 Análise da composição de álcoois de cadeia longa presentes na cera de carnaúba hidrolisada em reator

Para a análise da composição de álcoois de cadeia longa em CG-EM, foi escolhida a amostra hidrolisada (KOH 10%) reator químico pressurizado que apresentou o maior resultado em índice de acidez (19,7 mg KOH/g).

A Figura 11 mostra o cromatograma de álcoois de cadeia longa de cera de carnaúba hidrolisada em reator com solução aquosa de KOH 10%.



**Figura 11-** Cromatograma de álcoois graxos da cera de carnaúba hidrolisada com solução de KOH a 10% em reator.. A30:Álcool triacontanol; A32 :Álcool dotriacontanol; A34:Álcool tetratriacontanol.

A Figura 11 mostra que a cera hidrolisada em reator com solução aquosa de KOH 10% apresenta em sua composição os álcoois triacontanol, tetratriacontanol e dotriacontanol, sendo que este foi o álcool mais abundante encontrado na cera. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Wang *et al.* (2001) que encontrou os 3 álcoois graxos em estudo na pirólise da cera na presença de hidroxitetrametilamonio (HTMA).

A Tabela 15 mostra a composição em álcoois de cadeia longa presentes na cera hidrolisada com solução de KOH 20% por 2h em condensador de refluxo, na cera hidrolisadas em microondas com solução de KOH 2% e na cera hidrolisada em reator com solução de KOH 10%.

**Tabela 15-** Composição(%) em álcoois de cadeia longa na composição química da cera de carnaúba hidrolisada por KOH a 20% por 2h em condensador de refluxo, da cera hidrolisada em microondas com solução de KOH 2% e da cera hidrolisada com solução de KOH 10% em reator.

| <b>Álcoois de cadeia longa</b> | <b>Cera hidrolisada com KOH 20%/2h em refluxo</b> | <b>Cera hidrolisada com KOH 2% em microondas</b> | <b>Cera hidrolisada com KOH 10% em reator</b> | <b>Wang <i>et al.</i> (2001)</b> | <b>Tulloch (1973)</b> |
|--------------------------------|---|--|---|----------------------------------|-----------------------|
| A30                            | 12,34   | 22,75  | 13,90   | 14,42                            | 17,20                 |
| A32                            | 80,77   | 76,98  | 83,90   | 69,27                            | 64,52                 |
| A34                            | 10,59   | 0,27   | 2,20  | 16,31                            | 18,28                 |

Pela Tabela 15, observa-se que a cera hidrolisada em reator possui concentração em dotriacontanol de 83,90%, enquanto que a cera hidrolisada com KOH 20%/2h em condensador de refluxo e a cera hidrolisada com KOH 2% em microondas apresentam composição de 80,77 e 76,98%, respectivamente. Esse resultado foi maior que os encontrados por Wang *et al.* (2001) e Tulloch (1973).

O álcool tetratriacontanol (A34) apresentou resultados bastante inferiores na cera hidrolisada em microondas e em reator quando comparado com a cera hidrolisada pelo método convencional e com os resultados obtidos da literatura. Logo, supõe-se que o álcool tetratriacontanol esteja sendo fracionado e tal fato será estudado futuramente a fim de justificar a quebra deste álcool.

## 5 - CONCLUSÕES

Os valores de rendimento para as amostras hidrolisadas tanto pelo método convencional como em microondas apresentaram, de uma forma geral, valores maiores que 70%.

Nas amostras hidrolisadas pelo método convencional observou-se que os valores em rendimento são maiores quando se utiliza uma menor quantidade de álcali e menor tempo de aquecimento, logo as soluções aquosas de KOH 2 e 5 % no tempo de aquecimento de 30 min, são as melhores condições em termos de rendimento.

As amostras hidrolisadas em microondas apresentaram os melhores resultados em rendimento quando comparadas com as amostras hidrolisadas pelo método convencional (em condensador de refluxo).

A amostra hidrolisada por 700W/20min (MC700) é a que tem a melhor condição de potência e tempo de irradiação em microondas e portanto, obteve o maior rendimento em cera hidrolisada com solução de KOH 2%.

A amostra hidrolisada pelo método convencional com solução de KOH 10% em tempo de aquecimento de 120 min diferiu significativamente no índice de acidez, como também apresentou o menor valor ( $1,6 \pm 1,0$  mg KOH/g), das demais amostras hidrolisadas com a mesma solução básica em diferentes tempos de aquecimento.

A amostra hidrolisada em microondas com solução de KOH 5% nas condições de potência e tempo de irradiação (100W/5min; 500W/5min e 200W/5min) diferenciou significativamente no índice de acidez das demais amostras hidrolisadas com soluções de KOH nas mesmas condições de processo como também não foi suficiente para determinar a quebra dos ésteres da cera, liberando um teor baixo de ácidos graxos, apesar de possuir um resultado favorável em rendimento em cera hidrolisada.

A amostra hidrolisada em microondas por 700W/20min (MC 700) obteve o maior resultado em índice de acidez ( $12,2 \pm 1,3$  mg KOH/g), sendo a condição de potência e tempo de irradiação em microondas mais eficiente em termos de hidrólise, liberando o maior teor de ácidos graxos.

O uso de altas concentrações de soluções alcalinas em reator químico pressurizado fornece uma maior conversão dos ésteres de cera em ácidos graxos, sendo mais eficiente que os processos de hidrólise em refluxo e em microondas, mas de uma forma geral, levando-se

em conta o menor tempo de hidrólise, menor consumo de solução de KOH e altas temperaturas de aquecimento, o processo de hidrólise alcalina em microondas é o melhor que os demais processos aqui estudados.

Os álcoois triacontanol (A30), dotriacontanol (A32) e tetratriacontanol (A34) foram identificados por CG-EM nas amostras de cera de carnaúba hidrolisadas, em microondas, em reator químico pressurizado e pelo método convencional.

No processo de hidrólise pelo método convencional, a amostra hidrolisada com solução de KOH 20 %/2h apresentou a maior composição em dotriacontanol (80,77%).

A cera hidrolisada em reator químico pressurizado com solução de KOH 10% obteve a maior concentração em dotriacontanol (83,90%) quando comparada com as demais ceras hidrolisadas em microondas e pelo método convencional.

---

**6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

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

ADECE- AGENCIA DE DESENVOLVIMENTO DO ESTADO DO CEARÁ- **Ceará é líder na produção nacional de cera de carnaúba, 2008**. Disponível em: <<http://www.adece.ce.gov.br/noticias/texto.php?>> Acesso em: 09 set. de 2009.

ARRUZAZABALA, M.L., NOA, M., MENÉNDEZ, R., MÁS, R., CARBAJAL, D., VALDÉS, S., MOLINA, V. Protective effect of policosanol on atherosclerotic lesions in rabbits with exogenous hypercholesterolemia. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**. v. 33, p. 835-840, 2000.

ASPERGER, A., ENGEWALD, W., FABIAN, G. Analytical characterization of natural waxes employing pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.50, n. 2, p. 103-115, fev. 1999.

AVILA, G.P., SALVADOR, A., GUARDIA, M. Microwave-assisted saponification of animal greases for cholesterol determination. **Analytica Chimica Acta**. v. 371, p. 297-303, mai. 1997.

BEYER, A., BIZIUK, M. Applications of samples preparation techniques in the analysis of pesticides and PCB in food. **Food Chemistry**. v. 108, p. 660-680, nov. 2007.

BORGES, J., DELGADO, M.A., MONTELONGO, F.J. Optimization of the Microwave-Assisted Saponification and Extraction of Organic Pollutants from Marine Biota Using Experimental Design and Artificial Neural Networks. **Chromatographia**. V.63, n.2, p. 155-160, fev.2006.

BUNGER, W.B., KUMMEROW, F.A. A Comparison of Several Methods for the Separation of Unsaponifiable Material From Carnauba and Sorghum Grain Waxes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.28, n. 3, p. 122-123, mar. 1951.

CARBAJAL, D., ARRUZAZABALA, M.L., NOA, M., MOLINA, V., MÁS, R., ARANGO, E., VALDÉS S., GONZALEZ, J.E. Protective effect of D-003 on experimental spinal cord ischemia in rabbits. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential. **Fatty Acids** v.7, p. 1–6, 2004.

CHRISTIE, W. W. **Waxes: Structure, Composition, Occurrence and Analysis**. Dundee: Scottish Crop Research Institute, 2003. Disponível em: <<http://www.lipidlibrary.co.uk/Lipids/waxes/file.pdf>> Acesso em: 09 set. de 2009.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Posição da cera de carnaúba nas exportações do ceará, 2009**. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/.../10\\_10\\_25\\_08\\_12\\_23\\_conjunturacarnauba.pdf](http://www.conab.gov.br/.../10_10_25_08_12_23_conjunturacarnauba.pdf)> Acesso em: 09 fev. 2011.

DINI, M.E. **Preparação e incorporação de um derivado de cera de carnaúba em emulsões**. 1970. 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química- Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970.

DOWNING, D.T., KRANZ, Z.H., MURRAY, K.E. XX. The quantitative analysis of hydrolysed carnauba wax by gas chromatography. **Australian of Journal of Chemistry**, v. 14, n. 619, p. 619-627, jul. 1961.

FERREIRA, A.H. **Efeito da adição de surfactantes e do ajuste de pH sobre filmes a base de gelatina, triacetina, ácidos graxos e ceras de carnaúba e de cana-de-açúcar**. 2006. 220 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FINDLEY, T.W., BROWN, J.B. The Compositions of Some Unhydrolyzed Naturally Occurring Waxes, Calculated Using Functional Group Analysis and Fractionation by Molecular Distillation, with a Note on the Saponification of Carnauba Wax and the Composition of the Resulting Fractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.30, n.291, p. 291-298, 1953

FREITAS, Newton. **Cultura da Carnaúba**. Disponível em: <<http://www.newton.freitas.nom.br/textos130.asp>>. Acesso em: 24 set.2009.

GRAILLE, J.; BAREA, B.; BARRERA-ARELLANO, D.; VIEIRA, T. M. F. S.; MAHLER, B. **Caracterização analítica da cera de cana-de-açúcar para seu uso cosmético**. Cirad-Amis Agroalimentaire, 2003. Disponível na internet: <<http://www.cirad.org.br/br/recherche/506br.html>>. Acesso em: out. 2010.

GREENER-DONHOWE, I.; FENNEMA, O. Water vapor and oxygen permeability of wax films. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.9, p.867- 873, 1993

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The Lipid Handbook**. 1 ed., Chapman and Hall, New York, 1986, 571 p.

HASS, M. J.; BLOOMER, S.; SCOTT, K. Simple, high-efficiency synthesis fatty acid methyl esters from soapstock. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.77, n.4, p.373-379, 2000.

HERNANDEZ, E.; BAKER, R. A. Candelilla wax emulsion, preparation and stability. **Journal of Food Science**, v.56, n.5, p.1392-1387, 1991.

IMAC – Instituto do Meio Ambiente de Caucaia. **Conhecendo um pouco a carnaúba**. Disponível em: <[http://www.imacnoticias/docs/jornal\\_6\\_pdf.>](http://www.imacnoticias/docs/jornal_6_pdf.>) Acesso em: 09 set. 2009.

JACOMINO, A. P; OJEDA, R. M.; KLUNGE, R. A.; FILHO, J. A. S. Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de carnaúba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.60, n.3, p.401-405, 1983.

LAGUNA, A. G.; CARVAJAL, D. H.; GARCÍA, M. M.; MAGRANER, J. H.; ARRUZAZABALA, M. L. V.; MÁS, R. F. **Policonasol, una mezcla de alcoholes alifáticos primarios superiores para el tratamiento de complicaciones ateroescleróticas tales como la hiperagregabilidad plaquetaria, loa accidents isquémicos, trombosis e incluso su efectividad contra úlceras gástricas quimicamente inducidas y su proceso de obtención de la caña**. Patente Cubana CU 22229A1, 1996.

LAGUNA GRANJA, A.; HERNÁNDEZ, M.; QUINTANA, D. C.; VALMANA, L. A.; FERREIRO, R. M.; MESA, M. G. **Mixture of higher primary aliphatic alcohols, its obtention from sugar cane wax and its pharmaceutical uses**. U. S. Patent 5.856.316, 1999.

LAMBERTON, J. A.; REDCLIFFE, A. H. The chemistry of sugar-cane wax. **Australian Journal Chemistry**, v.13, p.261-268, 1959.

LI, S.; PARISH, E. J. The chemistry of waxes and sterols. In: AKOH, C.; MIN, D. B. **Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1998. cap . 4, p. 89-114.

MOLINA, V.; CARBAJAL, D.; ARRUZAZABALA, L.; MÁS, R. Therapeutic effect of D-002 (Abexol) on gastric ulcer induced experimentally in rats. **Journal of Medicinal Food**, v. 8, n. 1, 59-62, Mar, 2005.

MUÑOZ, D. H. Las Ceras: Introducción y Aplicaciones. **IBERCERAS**. Disponível em: <<http://www.iberceras.com/paginas/documentacion.htm.>> Acesso em: 09 set. 2009.

MURRAY, K.E., SCHOENFELD, R. Studies of Waxes. III. The Alcohols of Carnauba Wax. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 28, n. 11, p. 461-466, abr. 1951.

NEGRI, G.; MARCUCCI, M. C.; SALATINO, A.; SALATINO, M. L. F. Comb and propolis waxes from Brazil (States of São Paulo and Paraná). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.11, n.5, p.453-457, 2000.

O'KEEFE, S. F. **Nomenclature and classification of lipids**. In: AKOH, C.; MIN, D. B. Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology. New York: Marcel Dekker, 1998. Cap. 1, p. 1-36.

PAIXÃO, A.L. **Obtenção de concentrado de álcoois graxos de cadeia longa a partir de cera de cana de açúcar saponificada e acidulada**. 2008. 100f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

PATTISON, E. S. **Industrial Fatty Acids and their Applications**. Reinhold Publishing Corporation: New York, 1959.

PERKINS, E. G. **Nomenclature and classification of lipids**. In: PERKINS, E. G. Analysis of fats, oils and lipoproteins. Champaign: AOCS Press, 1993. Cap.1, p.1-19.

PIO CORREA, M. **Dicionário das Plantas Úteis no Brasil e das Exóticas Cultivadas**. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1931, p. 51-54.

RED, J. F. P.; ILAGAN-JR, J. B. **Fatty acid recovery from soapstock**. US Patent 4118407. Out., 3, 1978.

REGERT, M., LANGLOIS, J., COLINART, S. Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. **Journal of Chromatography A**, v. 1091, n.38, p. 124-136, jul. 2005.

RODRIGUES, V.P. **Copernicia cerifera Mart.: Aspectos Químicos e Farmacológicos de uma Palmeira Brasileira**. 2004. 155 f. Dissertação (Mestre em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

RODRIGUEZ, M.D., GAMEZ R., GONZALEZ J.E., GARCIA H., ACOSTA C.P., GOICOCHEA, E.. Lack of developmental toxicity of D-003: a mixture of long-chain fatty acids in rats. **Food Chem Toxicol**, v.41, n.1, p.89-93, jan 2003.

ROZÁRIO, C. H. R. **Desenvolvimento de um processo para a obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)**. 2006. 113f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SCAVARIELLO, E.M.S. **Modificação química e enzimática da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz**. 2002. 143p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SEAGRI. Secretária de Estado da Agricultura, Pecuária e Reg. Fundiária. **Carnaúba**. Disponível em: <<http://www.seagri.ce.gov.br/carnauba.htm>>. Acesso em: 09 fev. 2011.

SILVA, S. **Frutas no Brasil**. 4ª edição, Empresa das Artes, Nobel, São Paulo. 2001.

SINDICARNAÚBA. Sindicato das Indústrias Refinadoras da Cera de Carnaúba do Estado do Ceará. **Cera de Carnaúba**. Disponível em: <<http://www.sindicarnauba.org.br/home>> Acesso em: 09 set. 2009.

SOLOMNS, G., FRYLE, C. **Organic Chemistry**. John Wiley e Sons, 7ªed. Nova Iorque, 1998

STUHLIK, M.; ZAK, S. Vegetable lipids as components of functional foods. **Biomedical Papers**, v.146, n.2, p.3-10, 2002.

SUNDE, C. J.; RICHEV JR, T. B. **Process for producing wool wax alcohols and fatty acids**. U.S. Patent 3,526,647. 01/09/1970.

TAYLOR, J. C.; RAPPORT, L.; LOCKWOOD, G. B. Octacosanol in human health. **Nutrition**, New York, v.19, n.2, p.192-195, Feb., 2003.

TRUTER, E. V. **Wool Wax: Chemistry and Technology**. London: Cleaver-Hume, 1950, 368 p.

TULLOCH, A.P. Comparison of Some Commercial Waxes by Gas Liquid Chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**., v. 50, p.367-371, set. 1973.

VADIVAMBAL, R., JAYAS, D.S. Changes in quality of microwave-treated agricultural products- a review. **Biosystems Engineering**. V.98, p. 1-16, ago. 2007.

VANDENBURG, L.E., WILDER, E.A. Aromatic acids of carnauba wax. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.44, p. 659-662, jun. 1970.

VANDENBURG, L.E., WILDER, E.A. The structural constituents of carnauba wax. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.47, p. 514-518, mai. 1967.

VIEIRA, T.M.F.de S. **Obtenção de cera de cana-de-açúcar a partir de subproduto da indústria sucro-alcooleira: extração, purificação e caracterização**. 2003. 155 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

WADA, J.K.A. **Processo simplificado para obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada**. 2008. 129 f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

WANG, L., ANDO, S., ISHIDA, Y., OTHAINE, A., TSUGE, S., NAKAYAMA, T. Quantitative and discriminative analysis of carnauba waxes by reactive pyrolysis-GC in the presence of organic alkali using a vertical microfurnace pyrolyzer. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**. v.58-59, p. 525-537, 2001.

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

WELLER, C. L.; GENNADIOS, E.; SARAIVA, R. A. Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 31, n.3, p.279-285, 1998.

WOERFEL, J. B. Soybean oil processing byproducts and their utilization. **Practical Handbook of soybean Processing and Utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. cap.17, p.297-313.

XIONG,G., HE,X., ZHANG, Z. Microwave-assisted extraction or saponification combined with microwave-assisted decomposition applied in pretreatment of soil or mussel samples for the determination of polychlorinated biphenyls. **Analytica Chimica Acta**. n.413, p. 49-56, 2000.