

# OBTENÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS DE ELEVADA MASSA MOLAR A PARTIR DA CERA DA CANA-DE-AÇÚCAR

**Palavras-Chave:** resíduo agroindustrial, cera da cana-de-açúcar, D-003, ácidos graxos de cadeia longa

**Autores/as:**

**Gabriel Julio da Silva [FEQ/UNICAMP]**

**Dr.<sup>a</sup> Julcelly Dayara de Oliveira Henriques (coorientadora) [FEQ/UNICAMP]**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patricia Fazio Martins Martinez (orientador/a) [FEQ/UNICAMP]**

## Introdução:

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) tem grande destaque no agronegócio do Brasil, uma vez que é a matéria-prima para a produção de biocombustível e açúcar. O Brasil é o maior produtor mundial desta cultura, com estimativa de produção de 628 milhões de toneladas na Safra 2021/2022 (CONAB, 2021).

Entretanto, a colheita e o processamento desta grande quantidade de cana-de-açúcar estão associados à uma grande geração de resíduos, como o bagaço, torta do filtro rotativo, palha, vinhaça e a casca (Inarkar e Lele, 2012), que são normalmente subaproveitados como fertilizantes em campos de cultivo (Bhosale et al., 2012).

Uma maneira de agregar valor a alguns destes resíduos é utilizando-os para a produção da cera da cana-de-açúcar. A cera é composta majoritariamente por ésteres, ácidos e álcoois graxos, além de outros constituintes em menores proporções, tais como os hidrocarbonetos, alcanos, cetonas, aldeídos esteróis, dentre outros (Irmak et al., 2006). A composição da cera depende de alguns fatores como condições de cultivo da cana-

de-açúcar, tipo de solo, clima, parte específica da cana a ser analisada, assim como as condições de extração (ex. tipo de solvente e temperatura de extração) e purificação da cera (Villar et al., 2005).

A cera da cana-de-açúcar pode ser utilizada em diversos segmentos, como em alimentos, cosméticos, velas, adesivos, fármacos, dentre outros (Inarkar e Lele, 2012). Um componente fármaco que desperta grande interesse da comunidade científica e que pode ser encontrado na cera da cana-de-açúcar, é a mistura de ácidos graxos conhecida como D-003. Essa mistura apresenta efeitos benéficos na promoção da saúde humana, tendo-se destaque sua ação hipocolesterolêmica (contra hipocolesterolemia tipo 2,) tratamento de isquemias, agregação plaquetária, sendo também efetivo no tratamento de úlceras gástricas (Castaño et al., 2003; González et al., 1997; Molina et al., 2005; Weerawatanakorn et al., 2017).

Como a maior parte dos ácidos graxos (D-003) contidos na cera estão na forma esterificada, faz-se necessária a realização da reação de hidrólise para que estes ácidos sejam obtidos na sua

forma livre. A reação de hidrólise dos ésteres de cera é geralmente realizada com excesso de uma base forte em meio alcoólico ou aquoso e, sob aquecimento, para catalisar a reação e conduzi-la ao final (Delange, 2006).

Desta forma, visto o potencial brasileiro de produção de cera de cana-de-açúcar, e conseqüentemente do concentrado de ácidos graxos (D-003), além da sua vasta empregabilidade, principalmente como fármaco; neste trabalho, as etapas de saponificação, extração e acidificação dos sais de ácidos graxos foram sistematicamente resumidas de modo a determinar as melhores direções para a realização de pesquisas futuras.

### **Saponificação da cera da cana de açúcar:**

O processo de saponificação da cera da cana-de-açúcar ocorre a partir da hidrólise dos ésteres da cera, que é realizada a partir do uso de solvente em meio alcalino (NaOH, KOH, dentre outros). A utilização de solventes hidroalcoólicos possibilita evitar a formação de emulsões, além de permitir uma melhor separação entre os álcoois e ácidos (Wada, 2008).

González *et al.* (1997) patentearam um processo de obtenção do D-003, que consistiu inicialmente na etapa de saponificação da cera da cana-de-açúcar, com hidróxidos alcalinos e alcalinos terrosos com concentrações e tempo de reação variando de 5 a 25% e de 1 a 5 h, respectivamente.

Lopes (2010) avaliou 3 condições de saponificação da cera da cana-de-açúcar, na primeira condição ela considerou o método que propiciaram o maior rendimento de álcoois graxos de acordo com Rozário (2006) e aplicou para obtenção dos ácidos graxos, o método consistiu na

hidrólise dos ésteres de cera purificada da cana-de-açúcar a partir da utilização de solução hidroalcoólica concentrada (NaOH 2M - cera:solução 1:1, m/v), sob agitação a 80 °C por 15 min, além disso a autora também avaliou aumentar o tempo de reação de saponificação, considerando o tempo de 90 min. Ela também realizou a saponificação da cera da cana-de-açúcar, levando em consideração a aplicação em escala industrial, a partir da utilização de solução aquosa de hidróxido de cálcio (1,5%) e de sódio (3,5%), sob refluxo a 80 °C por 90 min. Paixão (2007) adaptou para a cera da cana-de-açúcar, o método descrito por Scavariello (2002) para análise da borra do óleo de arroz. Tal método consistiu na reação da cera purificada com solução de NaOH 26°Bé sob agitação, a 100 °C por 1h.

Em todos os métodos descritos, foi realizada a secagem do extrato obtido após a saponificação, para então serem conduzidas as etapas adicionais.

### **Separação dos sais de ácido graxo dos álcoois e acidificação:**

Na patente depositada por González *et al.* (1997), a mistura de ácido graxo foi obtida a partir de uma extração sólido-líquido da cera saponificada com um solvente orgânico adequado (cetona contendo de 3 a 8 carbonos, álcoois contendo de 1 a 5 carbonos, hidrocarbonetos contendo de 5 a 8 carbonos, compostos aromáticos ou mistura deles); seguida de purificação a partir de recristalizações sucessivas com solvente orgânico ou solução aquosa e refluxo; filtração dos sais de ácidos graxos e a acidificação com solução ácida. Os resultados dos exemplos expostos na patente de González *et al.* (1997) estão expostos na tabela 1.

Paixão (2007) realizou inicialmente a acidificação da cera saponificada para transformar os sais de ácido graxo, na forma de sabão, em ácidos graxos, obtendo assim uma mistura de álcoois e ácidos graxos. O processo de saponificação e acidificação ocorreram dentro do esperado, houve alteração na coloração da cera que ficou escurecida após o processo. Para a extração dos álcoois e ácidos graxos, foram avaliadas três abordagens. A primeira abordagem consistiu na utilização de uma solução salina e etanol a quente, entretanto o processo não apresentou resultados que viabilizam a utilização dessa técnica; a segunda abordagem consistiu na utilização de etanol a frio, seguido de lavagem direta com etanol a frio (sem adicionar solução salina). Ainda foi testado a lavagem direta com água quente seguida da lavagem com etanol a frio.

Uma das maiores dificuldades encontradas no processo de obtenção do D-003 é obter uma boa separação dos compostos da cera saponificada, por isso Lopes (2010) avaliou 5 métodos visando a separação dos sais de ácidos graxos e dos álcoois oriundos da cera saponificada da cana-de-açúcar visando a obtenção de uma mistura com maior pureza. Nos primeiros três ensaios foi utilizada a cera saponificada com hidróxido de sódio por 15 min, já no quarto e quinto ensaio foi utilizada a cera saponificada por 90 min. No primeiro ensaio, foi feita a extração (3x) com álcool etílico a quente da mistura cera saponificada:álcool etílico 1:3 (m/v) e, o sistema foi agitado e mantido em repouso por 1h. O segundo ensaio diferiu em relação ao primeiro apenas no número de extrações feitas com álcool etílico a quente (1x). No terceiro ensaio foram realizadas extrações (3x) com diferentes

proporções de cera saponificada:álcool etílico 1:5, 1:3 e 1:3 (m/v). No ensaio 4 foram utilizadas as mesmas condições de proporção e tempo do ensaio 1. Já no ensaio 5, a etapa de extração com álcool etílico (1x) foi realizada em um funil de separação (mantido a 75 °C), com proporção de cera saponificada:álcool etílico 1:5 (m/v). Ao final todas as amostras foram acidificadas com HCl.

Os valores dos rendimentos encontrados por Lopes (2010), bem como suas purezas encontra-se na tabela 1. Um maior número de extrações a quente possibilitou atingir uma pureza maior, pois uma vez que estes componentes graxos apresentam elevados pontos de fusão e, o uso de temperaturas mais elevadas permitiu o aumento da energia cinética, favorecendo assim uma maior solubilização das moléculas de D-003 e uma maior migração do material para a fase orgânica.

Por conta da inviabilidade de aplicar as extrações a quente em escala industrial, Lopes (2010) também avaliou a obtenção dos concentrados de álcoois e ácidos graxos a partir do emprego da destilação molecular. A cera saponificada seca foi destilada a 250 °C sob vácuo de  $2 \times 10^{-2}$  mbar. A fração destilada obtida foi o concentrado de álcoois graxos. O resíduo que restou foi acidificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 6% (m/m) e diluído em água destilada. A reação ocorreu durante 30 min a 90 °C e, o extrato foi lavado com água a quente até a neutralização do pH. A massa oleosa foi seca e submetida a destilação novamente nas mesmas condições iniciais. Dessa vez, na fração destilada foi obtido o concentrado de ácidos graxos, e os resíduos foram associados aos ésteres que não reagiram.

**Tabela 1 - Resultados obtidos para o concentrado de ácidos graxos e pureza.**

	Método	Rendimento do Concentrado de ácidos graxos (%) <sup>a</sup>	Pureza (%)
Lopes (2010)	1: cera:EtOH 1:3 (m/v) (3x) <sup>b</sup>	40,90	27,2
	2: cera:EtOH 1:3 (m/v) <sup>b</sup>	42,30	-
	3: cera:EtOH 1:3, 1:3 e 1:5 (m/v) <sup>b</sup>	38,00	38,9
	4: cera:EtOH 1:3, 1:2 e 1:2 (m/v) <sup>c</sup>	40,00	29,0
	5: cera:EtOH 1:5 (m/v) <sup>c</sup>	40,04	25,1
	Destilação Molecular	23,4	62,6
Paixão (2007)	Etanol a frio (lavagem direta com etanol) cera:EtOH 1:10	15,00	-
	Etanol a frio (lavagem com água quente e etanol a frio) cera: água 1:2 cera:EtOH 1:10	16,00	-
González et al. (1997)	KOH <sup>d</sup> ; Acetona <sup>e</sup> ; Heptano <sup>f</sup> ; Metanol <sup>g</sup>	25,00	94,0
	NaOH <sup>d</sup> ; Etanol <sup>e</sup> ; benzeno <sup>f</sup> ; tolueno <sup>g</sup>	24,50	95,0
	Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>d</sup> ; Acetona <sup>e</sup> ; Heptano <sup>f</sup> ; Metanol <sup>g</sup>	23,00	93,5
	KOH <sup>d</sup> ; Clorofórmio <sup>e</sup> ; Butanona <sup>f</sup> ; Metanol <sup>g</sup>	27,20	96,0
	KOH <sup>d</sup> ; n-Hexano <sup>e</sup> ; etanol <sup>f</sup> ; acetona <sup>g</sup>	27,00	96,7

Nota: <sup>a</sup>Após a acidificação; <sup>b</sup>Extração a quente da cera saponificada por 15 min; <sup>c</sup>Extração a quente da cera saponificada por 90 min <sup>d</sup>Solvente utilizado na saponificação; <sup>e</sup>Solvente utilizado na extração; <sup>f</sup>Solvente utilizado na recristalização; <sup>g</sup> Solvente utilizado no refluxo.

Legenda: EtOH: álcool etílico

## Conclusões:

Nesse trabalho foi apresentado diferentes métodos descritos na literatura para a obtenção de uma mistura de ácidos graxos a partir da cera da cana-de-açúcar. Os dados acerca da obtenção do concentrado de ácidos graxos são mais escassos do que para o concentrado de álcoois graxos, o que dificultou a obtenção dos mesmos.

Ainda assim, a utilização de etanol a frio se mostrou viável para a obtenção do policosanol, sendo necessários outros testes em relação a obtenção da mistura de ácidos graxos (Paixão, 2007).

O emprego de um maior número de extrações a quente possibilitou alcançar uma maior pureza, sendo está um potencial rota para a obtenção do D-003 em escala laboratorial, obtendo uma pureza de até 38,9 %.

Já para a obtenção do concentrado de ácidos graxos visando a escala industrial, o método de destilação molecular é uma alternativa interessante, à medida em que possibilitou alcançar uma pureza elevada de 62,6 % (Lopes, 2010) quando comparado com os métodos que utilizam extração a quente, no qual a pureza foi 38,9 %. O uso da destilação molecular apresenta a desvantagem associada ao elevado custo operacional, mas ainda assim, o seu uso pode ser considerando como um potencial alternativo devido à natureza do D-003 e os efeitos benéficos que este componente apresenta na saúde humana. Estudos futuros devem ser conduzidos para avaliar a potencialidade técnico-econômica da utilização da destilação molecular para a obtenção de D-003.

O método de extração com solvente e purificação por recristalização e refluxo, patenteado por González *et al* (1997), se

apresentou com um grau de pureza maior em relação aos outros métodos, tendo valores de pureza entre 90 % e 99%, sendo o mais indicado para a obtenção do D-003.

## BIBLIOGRAFIA

- Bhosale, P. R., Sonal G. C., Raut, P. D. **Studies on Extraction of Sugarcane Wax from Press Mud of Sugar Factories From Kolhapur District, Maharashtra.** Journal of Environmental Research and Development, v. 6, n. 3, 2012.
- Castaño, G.; Menéndez, R.; Más, R.; Ledon, N.; Fernandez, J.; Perez, J.; Gonzalez, R. M.; Lezcay, M. **Effects of D-003, a new hypocholesterolaemic and antiplatelet compound, on lipid profile and lipid peroxidation in healthy volunteers.** Clinical Drug Investigation, v. 23, n. 3, p. 193-203, 2003.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira, Cana-de-açúcar, Safra 2021/2022.** Primeiro levantamento, maio de 2021. Disponível em <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em: 10 de agosto 2021.
- Delange, D. M. **Obtención y determinación de Ácidosgrasos de muy elevada masa molecular.** Revista CENIC Ciências Químicas, v. 37, n. 1, 2006.
- González, L.; Marrero, D.; Laguna, A.; Mas, R.; Valmana, M.; Carbajal, D.; Madina, M.; Menendez, R. **Mixture of primary fatty acids obtained from sugar cane wax.** Patente CU22723. PCT Application PCT/IB98/00870. Publication number WO 98/043631. 1997.
- Inarkar, M. B., Lele, S. S. **Extraction and Characterization of Sugarcane Peel Wax.** International Scholarly Research Notices (ISRN): Agronomy, v. 2012, p. 1-6, 2012.
- Irmak, S., Dunford, N. T., Milligan, J. **Policosanol contents of beeswax, sugar cane and wheat extracts.** Food Chemistry, v. 95, p. 312-318, 2006.
- Li, S.; Parish, E. J. **The chemistry of waxes and sterols.** In: AKOH, C.; MIN, D. B. Food Lipids – Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. New York: Marcel Dekker, 1998. Chap. 4, pp. 89-114.
- Lopes, J. D. **Processo simplificado para a produção de concentrado de ácidos graxos de cadeia longa (D-003) a partir da cera de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.).** Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- Molina, V.; Carbajal, D.; Arruzazabala, L.; Mas, R. **Effect of D-003 on intravascular platelet aggregation induced with collagen in rats.** Journal of Medicinal Food, v. 8, n. 2, p. 232-236, 2005.
- Paixão, A. L. **Obtenção de concentrado de álcoois graxos de cadeia longa a partir de cera de cana de açúcar saponificada e acidulada.** Campinas, 2008. 88f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- Rozário, C. H. R. do. **Desenvolvimento de um processo para a obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum).** Campinas, 2006. 113f. Dissertação (Mestrado 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) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Villar, J.; García, M. A.; García, A.; Manganelly, E. **Crude wax extraction from filter cake in stirred tank.** International Sugar Journal, v.107, n.1277, p.308-311, 2005.
- Wada, J. K. A. **Processo simplificado para obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada.** Campinas, 2008. 105f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- Weerawatanakorn, M., Tamaki, H., Asikin, Y., Wada, K., Takahashi, M., Ho, C. T., Pan, M. H. **Policosanol contents, volatile profile and toxicity test of granulated cane sugar enriched with rice bran materials.** International Food Research Journal v. 24, v. 3, p. 1019-1028, 2017.