



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA

MAYARA PEREIRA PINHO

AVALIAÇÃO DO CONTROLE DE QUALIDADE DA CERA DE CARNAÚBA

FORTALEZA
2021

MAYARA PEREIRA PINHO

AVALIAÇÃO DO CONTROLE DE QUALIDADE DA CERA DE CARNAÚBA

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora pedagógica: Prof.^a Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

Orientadora profissional: Nayra Façanha Maciel.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P724a Pinho, Mayara Pereira.

Avaliação do controle de qualidade da cera de carnaúba / Mayara Pereira Pinho. – 2021.
48 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

Coorientação: Profa. Nayra Façanha Maciel.

1. Cera de carnaúba. 2. Controle de qualidade. 3. Copernicia prunifera. I. Título.

CDD 540

MAYARA PEREIRA PINHO

AVALIAÇÃO DO CONTROLE DE QUALIDADE DA CERA DE CARNAÚBA

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Nayra Façanha Maciel (Orientadora profissional)
Pontes Indústria de Cera

Me. Artur Ramon Tomé Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Antonia e Clenilton.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter firme toda a graduação e ajudar a me manter focada nessa etapa.

Aos meus Pais, Antonia Pereira Pinho e Clenilton Leandro Pinho, por sempre investirem na minha educação e serem essenciais para o alcance dos meus objetivos.

A minha madrinha e tia, Maria Rosélia, por todos os conselhos, disponibilidade e por todo o suporte e amor.

Aos amigos que cultivei na minha vida Ana Katherine, Ana Kethlen, Junior Rodrigues, Levi Carneiro, Natália Alencar, Rachel Pessoa, Rayanne Kelly, Viviane Oliveira e Telma Carvalho, por estarem próximos principalmente nessa caminhada, por sempre acreditarem no meu potencial. Além de tantos outros, obrigada pela amizade.

Aos amigos que a Universidade me proporcionou conhecer, Lorena Siqueira, Maria Luiza, Nivea Moraes, Tayná Mendes e Rodrigo Maciel obrigada por de várias formas contribuírem direta ou indiretamente para a minha formação. Ademais eu sou grata pelas risadas, conselhos, conversas e toda a parceria. Além deles, obrigada a todos que passaram pela minha vida acadêmica e puderam acrescentar de alguma maneira.

As minhas orientadoras, Prof.^a Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal e Nayra Façanha Maciel, agradeço por toda disponibilidade, paciência, ensinamentos, apoio e dedicação para que eu pudesse concluir essa etapa.

Ao Artur Ramon por aceitar participar da minha banca e ser uma influência muito boa que tive o prazer de encontrar na graduação e levar para a vida.

Aos funcionários da Pontes Indústria de Cera, em especial a Rosa Helena, pela contribuição e disponibilidade para o desenvolvimento do presente trabalho.

A Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de crescer como profissional, além de ter me proporcionado o contato com professores incríveis que mudaram a minha forma de estudar, de me dedicar e que contribuíram de forma direta e indireta para minha formação, não só como discente, mas para a minha vida pessoal e profissional.

A Pontes Indústria de Cera pela oportunidade de estágio e por ter cedido o espaço para que esse trabalho fosse possível.

E, por fim, a todos que puderam contribuir na minha caminhada.

“Nada se perde, tudo se transforma.”

Antoine-Laurent de Lavoisier

RESUMO

A carnaúba é uma palmeira pertencente ao gênero *Copernicia*, e a única espécie que produz o pó que origina a cera é a *Copernicia prunifera*, encontrada na Caatinga e no Cerrado brasileiro, o que torna a região Nordeste, mais especificamente, o único lugar do mundo produtor de cera de carnaúba, que vem ao longo dos anos se mantendo como um dos mais importantes produtos de exportação dos estados Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte. A cera de carnaúba é produzida a partir do beneficiamento do pó da palha da carnaúba e são obtidos dois tipos de pó cerífero: pó olho, que origina a cera tipo 1 e pó palha, que produz as ceras tipo 3 e tipo 4. Por ser um produto de origem natural, possuir diversas aplicações importantes e ser um produto utilizado mundialmente, a cera de carnaúba passa por um rígido controle de qualidade. Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo acompanhar o controle de qualidade de amostras de cera de carnaúba. Para isso foram realizados os ensaios de: Faixa de Fusão, Impurezas Insolúveis, Índices de Acidez, Ésteres, Saponificação, Materiais Voláteis, Peróxido de Hidrogênio, Resíduos de Ignição e Umidade, feitos de acordo com métodos normatizados por institutos como AMERWAX (The American Wax Importers and Refiners Association), ASTM (American Society for Testing and Materials), USP (U.S. Pharmacopeial Convention) e/ou EP (European Pharmacopoeia) e comparados a especificações dos institutos USP, EP, Food Chemicals Codex (FCC) e especificações internas desenvolvidas pela própria empresa onde este trabalho foi desenvolvido. De acordo com os resultados, dentre as 20 amostras analisadas, 1 não atendeu à um único parâmetro (resíduo de ignição) e a razão para isto foi a ocorrência de rompimento na lona de filtração e outra também não atendeu à um único parâmetro (índice de peróxido de hidrogênio), por possível baixa qualidade do pó olho utilizado para produzir a cera e/ou adição de excesso de peróxido, ultrapassando o ponto de saturação. Notou-se uma variabilidade dos resultados entre os tipos de cera, decorrentes principalmente da natureza variada das amostras de pó ou cera bruta. Neste sentido, torna-se crucial a elaboração de estudos que apontem as diferenças e semelhanças entre os diferentes tipos de cera de carnaúba, do ponto de vista de sua composição orgânica e inorgânica, bem como a quantificação destes.

Palavras-chave: *Copernicia prunifera*. Cera de Carnaúba. Controle de Qualidade.

ABSTRACT

Carnauba is a palm tree belonging to the *Copernicia* genus, and the only species that produces the powder that produces the wax is *Copernicia prunifera*, found in the Caatinga and the Brazilian Cerrado, which makes the Northeast region, more specifically, the only place in the world to produce of carnauba wax, which over the years has remained one of the most important export products in the states of Ceará, Piauí and Rio Grande do Norte. Carnauba wax is operated from the processing of carnauba straw powder and there are two types of waxy powder: eye powder, which originates wax type 1 and straw powder, which produces as type 3 and type 4 waxes. product of natural origin, has several important applications and being a product used worldwide, carnauba wax undergoes strict quality control. Thus, this work aims to monitor the quality control of Carnauba Wax. For this, the following tests were carried out: Melting Range, Insoluble Impurities, Acidity Indices, Esters, Saponification, Volatile Materials, Hydrogen Peroxide, Ignition and Moisture Residues, carried out according to methods standardized by institutes such as AMERWAX (The American Wax Importers and Refiners Association), ASTM (American Society for Testing and Materials), USP (US Pharmacopeial Convention) and/or EP (European Pharmacopoeia) and compared to USP, EP, Food Chemicals Codex (FCC) and internal specifications by company where this work was developed. According to the results, among the 20 analyzed, 1 did not meet a single parameter (ignition residue) and the reason for this was the occurrence of rupture in the filter canvas and another did not meet a single parameter (peroxide index) of hydrogen) for its possible quality of the eye powder used to produce the wax and / or addition of excess peroxide, exceeding the saturation point. Variability of results was noted between types of wax, mainly due to the varied nature of powder or raw wax. In this sense, it is crucial to prepare studies that point out the differences and similarities between the different types of carnauba wax, from the point of view of their organic and inorganic composition, as well as their quantification.

Keywords: *Copernicia prunifera*. Carnauba wax. Quality control.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | – Determinador de ponto de fusão com um termômetro acoplado (b) Amostras no tubo capilar inseridas no equipamento | 25 |
| Figura 2 | – (a) Amostra dentro do cartucho para Soxhlet (b) Tampão de algodão | 26 |
| Figura 3 | – Amostras no extrator Soxhlet | 26 |
| Figura 4 | – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 1 | 27 |
| Figura 5 | – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 3 | 28 |
| Figura 6 | – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 4 filtrada | 28 |
| Figura 7 | – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 4 centrifugada | 29 |
| Figura 8 | – Amostras em sistema de refluxo | 30 |
| Figura 9 | – (a) Pré-titulação para cera tipo 1, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 31 |
| Figura 10 | – (a) Pré-titulação para cera tipo 3, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 31 |
| Figura 11 | – (a) Pré-titulação para cera tipo 4 filtrada, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 32 |
| Figura 12 | – (a) Pré-titulação para cera tipo 4 centrifugada, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 32 |
| Figura 13 | – (a) Pré-titulação do branco, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 33 |
| Figura 14 | – (a) e (b) Amostras na estufa (c) Amostras após resfriamento | 34 |
| Figura 15 | – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes para cera Tipo 1; (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 16 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes para cera Tipo 3; (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração | 36 |
| Figura 17 – (a) Aquecimento das amostras em bico de gás (b) Amostras após carbonização | 37 |
| Figura 18 – (a) e (b) Amostras na estufa (c) Amostras após resfriamento | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Componentes encontrados nas ceras de superfície de plantas | 15 |
| Tabela 2 – Especificações de cada tipo de cera refinada com seus respectivos padrões de classificação | 23 |
| Tabela 3 – Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 1 | 39 |
| Tabela 4 – Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 3 | 39 |
| Tabela 5 – Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 4 filtrada | 39 |
| Tabela 6 – Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 4 centrifugada | 40 |
| Tabela 7 – Faixa de parâmetros observados na prática | 42 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------------------|---|
| AG | Ácidos Graxos |
| AMERWAX | American Wax Importers and Refiners Association |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| EP | European Pharmacopoeia |
| FCC | Food Chemicals Codex |
| FCC 11 | Food Chemicals Codex 11 ^a Edição |
| Impurezas Insolúv. | Impurezas Insolúveis |
| NAS | National Academy of Science |
| Peróxido de Hidrog. | Peróxido de Hidrogênio |
| PF | Ponto de Fusão |
| TIF | Cera Tipo 1 Filtrada |
| T3F | Cera Tipo 3 Filtrada |
| T4F | Cera Tipo 4 Filtrada |
| T4C | Cera Tipo 4 Centrifugada |
| USP | United States Pharmacopeia |
| USP 43 | United States Pharmacopeia 43 ^a Edição |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----|---------------|
| °C | Graus Celsius |
| % | Porcentagem |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 17 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 17 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1 | Controle de Qualidade | 18 |
| 3.2 | Órgãos normatizadores do controle de qualidade da cera de carnaúba | 18 |
| 3.2.1 | <i>Associação Americana de Importadores e Refinadores de Cera (AMERWAX)</i> | 18 |
| 3.2.2 | <i>Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM)</i> | 18 |
| 3.2.3 | <i>Food Chemicals Codex (FCC)</i> | 19 |
| 3.2.4 | <i>European Pharmacopeia (EP)</i> | 19 |
| 3.2.5 | <i>United States Pharmacopeia (USP)</i> | 20 |
| 3.3 | Parâmetros do controle de qualidade | 20 |
| 3.3.1 | <i>Faixa de Fusão</i> | 20 |
| 3.3.2 | <i>Impurezas Insolúveis</i> | 21 |
| 3.3.3 | <i>Índice de Acidez</i> | 21 |
| 3.3.4 | <i>Índice de Saponificação</i> | 21 |
| 3.3.5 | <i>Índice de Ésteres</i> | 21 |
| 3.3.6 | <i>Materiais Voláteis</i> | 22 |
| 3.3.7 | <i>Índice de Peróxido de Hidrogênio</i> | 22 |
| 3.3.8 | <i>Resíduos de Ignição</i> | 22 |
| 3.3.9 | <i>Umidade</i> | 22 |
| 3.4 | Especificações para cera de carnaúba | 22 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 4.1 | Realização das análises físico-químicas | 24 |
| 4.1.1 | <i>Faixa de Fusão</i> | 24 |
| 4.1.2 | <i>Impurezas Insolúveis</i> | 25 |
| 4.1.3 | <i>Índice de Acidez</i> | 26 |
| 4.1.4 | <i>Índice de Saponificação</i> | 29 |
| 4.1.5 | <i>Índice de Ésteres</i> | 33 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1.6 | <i>Materials Voláteis</i> | 33 |
| 4.1.7 | <i>Índice de Peróxido de Hidrogênio</i> | 34 |
| 4.1.8 | <i>Resíduos de Ignição</i> | 36 |
| 4.1.9 | <i>Umidade</i> | 37 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 39 |
| 6 | CONCLUSÃO | 44 |
| | REFERÊNCIAS | 45 |

1 INTRODUÇÃO

A carnaúba é uma palmeira pertencente ao gênero *Copernicia*, grupo de plantas encontradas em diversos países, como África Equatorial, Equador e Tailândia. Exemplos deste gênero podem ser encontrados na América do Sul, como *Copernicia tectorum* na Venezuela, *Copernicia alba* na Bolívia, Paraguai e na região do Pantanal Mato-grossense brasileiro (ASSOCIAÇÃO CAATINGA, 2020). Nenhuma dessas espécies produz o pó que origina a cera como a *Copernicia prunifera*, encontrada na Caatinga e no Cerrado brasileiro, o que torna o Brasil, e mais especificamente a região Nordeste, o único lugar do mundo produtor de cera de carnaúba.

As plantas, de uma maneira geral, produzem o pó cerífero para evitar a perda de água por transpiração. Em regiões secas, como no Nordeste brasileiro, esse mecanismo funciona como uma proteção das folhas para os longos períodos de insolação, além de proteger contra o eventual ataque de fungos (ASSOCIAÇÃO CAATINGA, 2020, apud GOMES, 1945; BAYMA, 1958; CARVALHO, 1976; CARVALHO, 1982). Estima-se que a planta viva cerca de 200 anos e alcança sua maturidade produtiva por volta de 10 anos de idade, quando as folhas começam a produzir o pó cerífero.

Na carnaúba, tudo se aproveita, da raiz até as folhas, sendo, por isso, considerada a árvore da vida. Atualmente, as aplicações mais comuns da carnaúba são a extração do pó para a produção de cera, o uso da palha no artesanato, como adubo e cobertura vegetal e para produção de papel, e o uso da planta para paisagismo e arborização urbana (ASSOCIAÇÃO CAATINGA, 2020).

Em especial, a cera de carnaúba vem ao longo dos anos se mantendo como um dos mais importantes produtos de exportação dos estados Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, que são os estados que abrigam as maiores populações da planta (DANTAS, 2014). Devido ao seu alto brilho e resistência, a cera é utilizada como um produto diferenciado para polir pisos, produtos automotivos e moveleiros. Por não ser tóxica, a cera de carnaúba pode ser aplicada em produtos de consumo humano, como medicamentos e alimentos, por exemplo, como revestimento aplicado em frutas para evitar a perda de água e manter sua qualidade por mais tempo. Na indústria farmacêutica, a cera tem sido utilizada para revestir comprimidos. Outra aplicação importante é em produtos de beleza e de alta tecnologia, como batons, pois confere resistência ao calor, devido ao elevado ponto de fusão da cera. Por não conduzir eletricidade, a cera também é utilizada como isolante em circuitos eletrônicos. Além disso, pode ser aplicada a outros componentes eletrônicos para evitar umidade (ASSOCIAÇÃO CAATINGA, 2020).

Quimicamente, as ceras possuem abundante classes químicas diferentes em sua composição, incluindo majoritariamente as ceras propriamente ditas (ésteres de álcoois graxos com ácidos graxos) e outros componentes lipídicos tais como os esteróis livres e esterificados, triacilgliceróis, álcoois e ácidos graxos livres, cetonas, aldeídos e hidrocarbonetos. Numa definição mais específica, uma cera é o éster de um ácido graxo de cadeia longa com um álcool graxo de cadeia longa (FREITAS, 2011, apud LI e PARISH, 1998; FERREIRA, 2006). Segundo Freitas (2011 apud 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. A composição química das ceras afeta propriedades como viscosidade e dureza (que estão diretamente relacionadas com a qualidade do produto), e pode variar em função não só das condições ambientais, mas também da fase de maturação em que as folhas foram coletadas (DANTAS, 2014). Na **Tabela 1** tem-se a diversidade de componentes que podem estar presentes nas camadas de pó que recobrem as superfícies das plantas.

Tabela 1 - Componentes encontrados nas ceras de superfície de plantas.

| Componente | Estrutura | |
|------------------------------|--|---------------------|
| n-alcanos | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ | 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 |
| Álcoois 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 |
| β -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: Freitas, 2011 apud Christie, 2003.

A cera de carnaúba é produzida a partir do beneficiamento do pó da palha da carnaúba. Dependendo do tipo de folha, são obtidos dois tipos de pó cerífero: pó palha e pó olho. O pó cerífero tipo palha é obtido das folhas abertas e produz uma cera de cor marrom esverdeada a preta, enquanto o pó obtido das folhas não abertas (olho da planta) produz uma cera amarela clara a amarelo-esverdeada (ASSOCIAÇÃO CAATINGA, 2020).

O beneficiamento do pó pode ocorrer de forma artesanal ou industrial, onde o artesanal tem como base do seu processo a mistura do pó extraído da palha à água na caldeira, para ser cozido e, deste, ser extraída parte da cera. A transformação do pó em cera através do processo industrial pode ocorrer de três formas: a) refino da cera bruta - a cera de origem obtida em processo artesanal (de olho ou da palha); b) refino do pó para posterior produção da cera e c) processamento da borra da cera de carnaúba originária do processamento artesanal e industrial (ALVES e COELHO, 2006).

São necessárias duas etapas para a transformação do pó em cera: extração e refinação. Na extração, o pó, a cera bruta ou a borra passam por este processo utilizando solvente (aguarrás, benzina ou éter), onde pode ser adicionado palha de arroz para facilitar a extração da cera. Na refinação, é feita a filtragem, centrifugação, clarificação (agente químico na proporção adequada e adição de peróxido de hidrogênio), escamação (que fornece o produto final frio e em forma de escamas) ou atomização (que fornece o produto final em forma de pó) ou arriamento (que fornece a cera final em pedaços) e a embalagem da cera (ALVES e COELHO, 2006).

O processo de industrialização resulta em três tipos distintos de cera: Tipo 1, 3 e 4. O Tipo 1 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 3, de cor amarelo escuro, é filtrada, sendo normalmente utilizada em tintas, vernizes e cera para polimentos; a cera Tipo 4 é preta, centrifugada, empregada normalmente na fabricação de papel carbono (ALVES e COELHO, 2006), mas também pode passar pelo processo de filtração, além da centrifugação, assumindo uma cor um pouco mais clara, próximo de um marrom escuro.

Por ser um produto de origem natural, possuir diversas aplicações importantes e ser um produto utilizado mundialmente, a cera de carnaúba precisa passar por um rígido processo de controle de qualidade. Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo acompanhar o controle de qualidade de amostras de cera de carnaúba, atualmente feito de acordo com métodos normatizados por institutos como AMERWAX (The American Wax Importers and Refiners Association), ASTM (American Society for Testing and Materials), USP (United States Pharmacopeia Convention) e/ou EP (European Pharmacopeia) e especificações da USP, Food Chemicals Codex (FCC) e especificações internas desenvolvidas pela própria empresa onde este trabalho foi desenvolvido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar o controle de qualidade de amostras de cera de carnaúba através de análises químicas para comprovar que a mesma se encontra dentro dos parâmetros de qualidade.

2.2. Objetivos específicos

Realizar análises químicas em amostras de cera de carnaúba com ensaios de: acidez, éster, impurezas insolúveis, materiais voláteis, peróxido de hidrogênio, ponto de fusão, resíduo de ignição, saponificação e umidade;

Avaliar os resultados obtidos no controle de qualidade das amostras analisadas comparando com os parâmetros estabelecidos pela monografia para cera de carnaúba conforme a United States Pharmacopeia (USP) e a European Pharmacopeia (EP);

Avaliar os resultados obtidos no controle de qualidade das amostras analisadas comparando com as especificações estabelecidas pela Food Chemicals Codex (FCC);

Comparar os resultados no controle de qualidade das amostras analisadas com as especificações internas desenvolvida pela própria empresa na qual este trabalho foi desenvolvido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Controle de qualidade

O controle de qualidade da cera de carnaúba é realizado de acordo com métodos padronizados por institutos como AMERWAX (The American Wax Importers and Refiners Association), ASTM (American Society for Testing and Materials), FCC (Food Chemicals Codex), EP (European Pharmacopeial) ou USP (United States Pharmacopeia Convention).

De um modo geral, o controle de qualidade é baseado nos seguintes parâmetros: faixa de fusão (USP 43), impurezas insolúveis (AMERWAX), índice de acidez (ASTM), índice de ésteres (USP 43), índice de saponificação (ASTM), materiais voláteis (PONTES), peróxido de hidrogênio (EP), resíduos de ignição (USP 43) e umidade (AMERWAX). Esses parâmetros são utilizados para comprovar a qualidade das ceras produzidas.

3.2 Órgãos normatizadores do controle de qualidade da cera de carnaúba

3.2.1 Associação Americana de Importadores e Refinadores de Cera (AMERWAX)

A AMERWAX é uma associação de classe norte-americana que reúne os principais importadores e refinadores de cera de carnaúba dos Estados Unidos, com a finalidade de incentivar e proteger os interesses da indústria norte-americana de cera (D'ALVA, 2004). Em outubro de 1960, a AMERWAX publicou a primeira versão de suas especificações para cera de carnaúba, as quais sofreram a última revisão em outubro de 1976 e ainda constituem uma norma de referência, sendo adotada pelas empresas exportadoras e a maioria dos importadores do produto.

3.2.2 Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM)

Criada em 1898, a ASTM é uma das maiores organizações de desenvolvimento de normas técnicas do mundo e publica normas técnicas, especificações, métodos de teste, periódicos, livros eletrônicos, manuais e documentos de conferências. É um órgão estadunidense reconhecido internacionalmente, independente, do setor privado e sem fins lucrativos.

Possui 34.165 membros no mundo, onde a maioria são engenheiros e cientistas, especialistas em suas áreas de atuação e cerca de 65% dos membros participam do processo de desenvolvimento das normas técnicas, que são cerca de 12.000 atualmente (CAPES, 2014).

3.2.3 Food Chemicals Codex (FCC)

A FCC começou após a aprovação da Emenda de Aditivos Alimentares de 1958 para a Lei Federal de Alimentos, Medicamentos e Cosméticos dos Estados Unidos. Os regulamentos, a indústria e outras partes interessadas reconheceram a necessidade de um compêndio de padrões projetado especificamente para produtos químicos alimentícios, semelhante à Farmacopeia dos Estados Unidos para medicamentos e ao Formulário Nacional para excipientes, que definiria a qualidade dos produtos químicos de grau alimentício em termos de identidade, força e pureza. A Academia Nacional de Ciências (NAS) foi solicitada a desenvolver este compêndio e publicou a primeira edição do FCC em 1966 (FOOD CHEMICALS CODEX, 2019).

A USP adquiriu a FCC da NAS em 2006 e assumiu a responsabilidade por seu desenvolvimento e publicação contínuos (FOOD CHEMICALS CODEX, 2019).

As especificações da FCC são apresentadas em forma de monografia para cada substância ou grupo de substâncias relacionadas. Elas são projetadas para garantir que os ingredientes alimentares tenham a identidade especificada e um nível de qualidade alto o suficiente para serem seguros nas condições usuais de uso pretendido em alimentos ou no processamento de alimentos, sejam esses ingredientes disponíveis nos Estados Unidos ou em outros países ou instâncias em que as especificações da FCC são reconhecidas (FOOD CHEMICALS CODEX, 2019).

Existe uma monografia específica para a cera de carnaúba descrita na FCC.

3.2.4 European Pharmacopoeia (EP)

A preparação da Farmacopeia é da responsabilidade da Comissão da Farmacopeia Europeia, nomeada de acordo com a Convenção sobre a Elaboração de uma Farmacopeia Europeia (EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 2019).

O objetivo da Farmacopeia Europeia é promover a saúde pública através do fornecimento de normas comuns reconhecidas para a qualidade dos medicamentos e seus componentes. Esses padrões devem ser apropriados como base para o uso seguro de medicamentos pelos pacientes. Além disso, a sua existência facilita a livre circulação de medicamentos na Europa e fora dela (EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 2019).

As monografias da Farmacopeia Europeia e outros textos são concebidos para serem adequados às necessidades de:

- Autoridades reguladoras;
- Os que se dedicam ao controlo da qualidade dos medicamentos e seus componentes;
- Fabricantes de medicamentos e seus componentes individuais.

Existe uma monografia específica para a cera de carnaúba descrita na EP.

A Farmacopeia Europeia é amplamente utilizada internacionalmente. Como a globalização e a expansão do comércio internacional apresentam uma necessidade crescente de desenvolver padrões globais de qualidade para medicamentos, a Comissão trabalha em estreita colaboração com todos os usuários da Farmacopeia em todo o mundo (EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 2019a).

3.2.5 United States Pharmacopeia (USP)

A USP foi formada em 1820, quando 11 médicos se uniram para tomar medidas para proteger os pacientes de serem prejudicados pelas preparações médicas inconsistentes e de baixa qualidade da época. Conforme a prática da saúde e da medicina evoluiu e a moderna indústria farmacêutica emergiu, os padrões da USP mudaram de "receitas" para um conjunto de especificações de qualidade para medicamentos, juntamente com testes analíticos a serem realizados para avaliar os atributos de qualidade (USP, 2021).

A USP é uma organização científica independente, sem fins lucrativos. Hoje, 200 anos depois de sua criação, é líder global na construção de confiança em medicamentos, suplementos e alimentos, estabelecendo padrões que ajudam a garantir a qualidade e segurança. É a fonte mais abrangente do mundo para padrões de qualidade e é utilizada em mais de 150 países em todo o mundo (USP, 2021).

Existe uma monografia específica para a cera de carnaúba descrita na USP.

3.3 Parâmetros do controle de qualidade

3.3.1 Faixa de Fusão

O Ponto de Fusão (PF) é definido como a temperatura em que o primeiro cristal começa a fundir até a temperatura em que o último cristal desaparece, ou seja, é quando ocorre a passagem total da substância do estado sólido para o estado líquido. Assim sendo, o PF é, em outras palavras, uma faixa de fusão. A faixa de fusão de compostos puros é de 0,5°C.

Um sólido impuro funde em uma temperatura menor e em uma faixa mais ampla do que o mesmo composto puro. Com isso, o ponto de fusão de um sólido é útil tanto para identificar uma substância como também para indicar sua pureza (UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2016).

3.3.2 Impurezas Insolúveis

A análise de impurezas insolúveis é uma medida da presença de sujeiras, minerais e todo material que não seja solúvel em solvente orgânico. Durante o processo de produção, impurezas totais, que não as substâncias voláteis, são deixadas no produto final como resultado de processos incompletos ou de má produção.

3.3.3 Índice de Acidez

Segundo Ferreira (2006), a cera de carnaúba consiste principalmente em uma mistura de ácidos graxos e álcoois de cadeia longa. Os ácidos graxos (AG) saturados de cadeia longa, livres ou esterificados, são predominantes nas ceras sólidas naturais (FREITAS, 2011, apud WARTH, 1947).

Os AG podem ser neutralizados por ação de uma base forte, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 200-).

De acordo com a FCC, o índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos em 1g da substância em estudo.

3.3.4 Índice de Saponificação

Uma forma de hidrolisar a cera de carnaúba é através do emprego de agentes alcalinos como NaOH e KOH. Os ésteres, quando aquecidos em NaOH aquoso ou KOH alcóolico, sofrem uma reação de hidrólise, denominada de saponificação, que consiste na hidrólise dos ésteres e posterior neutralização dos ácidos graxos produzidos pela base (FREITAS, 2011).

O índice de saponificação é definido como o número de mg de hidróxido de potássio requerido para neutralizar os ácidos livres e saponificar os ésteres em 1g da substância em estudo (FOOD CHEMICALS CODEX, 2019b).

3.3.5 Índice de Ésteres

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 (FREITAS, 2011).

Índice de éster é definido como a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, gasta na saponificação de 1g de amostra. Nesta definição não está incluída a massa de hidróxido de potássio gasta na neutralização dos ácidos livres presentes na amostra (GODINHO, S. E. O.; VASCONCELOS, F. F. A., 2002).

3.3.6 Materiais Voláteis

Entre as substâncias voláteis geralmente presentes na cera de carnaúba estão álcoois graxos livres e ácidos graxos livres de cadeia menor, além de água (umidade). Segundo Vieira (2012), os voláteis são as substâncias que se desprendem do material na forma de gases durante a queima da amostra, essa característica indica que quando a matéria for submetida em processos termodinâmicos, irão ser consumidos rapidamente.

3.3.7 Índice de Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é utilizado no processo de fabricação da cera de carnaúba para clarificar a cera, de modo a atingir os padrões de cor estabelecidos pelo mercado. O índice de peróxido é o número que expressa, em miliequivalentes de oxigênio ativo, a quantidade de peróxido contida em 1000g da substância (EUROPEAN PHARMACOPEIA, 2019).

3.3.8 Resíduos de Ignição

O teste de resíduo de ignição usa um procedimento para medir a quantidade de substância residual não volatilizada de uma amostra. Este teste é geralmente usado para determinar o conteúdo de impurezas inorgânicas em uma substância orgânica (UNITED STATES PHARMACOPEIA, 2020).

3.3.9 Umidade

A análise de umidade é realizada para determinar a quantidade de água presente em uma substância e geralmente é relatada como um por cento da umidade numa base de peso. Elevados teores de umidade acarretam perdas de energia, baixa ignição e durabilidade, além de um reduzido prazo de estocagem do produto (GARCIA, 2010).

3.4 Especificações para cera de carnaúba

As especificações para cada parâmetro do controle de qualidade da cera de carnaúba são faixas bem amplas, pois se trata de um produto de origem natural, onde o cultivo, a colheita, a extração e o próprio processo de fabricação podem sofrer algumas variações e alterar as características físico-químicas da cera. Cada análise utilizada neste trabalho é normatizada e especificada por um órgão, conforme descrito na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Especificações de cada tipo de cera refinada com seus respectivos padrões de classificação.

| Especificações | Tipo 1 | Tipo 3 | Tipo 4F* | Tipo 4C** | Referência |
|---|--------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| Origem | Pó olho | Pó palha | Pó palha | Pó palha | - |
| Faixa de Fusão | 80-86°C | 80-86°C | 80-86°C | 80-86°C | USP 43 |
| Impurezas Insolúveis | 0,20% máx. | 0,20% máx. | 0,20% máx. | 0,50% máx. | Pontes |
| Índice de Acidez | 2-7mg | 2-7mg | 2-7mg | 2-7mg | USP 43 |
| Índice de Ésteres | 71-88mg | 71-88mg | 71-88mg | 71-88mg | FCC 11 |
| Índice de Saponificação | 78-95mg | 78-95mg | 78-95mg | 78-95mg | USP 43 |
| Materiais Voláteis | 0,60% máx. | 1,0% máx. | 1,0% máx. | 1,3% máx. | Pontes |
| Índice de Peróxido de Hidrogênio | 20 meqO ₂ /Kg | 20 meqO ₂ /Kg | - | - | Pontes |
| Resíduos de Ignição | 0,25% máx. | 0,25% máx. | 0,25% máx. | - | USP 43 |
| Umidade | 0,50% máx. | 0,50% máx. | 0,50% máx. | 1,0% máx. | Pontes |

Fonte: Pontes Indústria de Cera

*Tipo 4F – Tipo 4 filtrada

**Tipo 4C – Tipo 4 centrifugada

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Qualidade da empresa Pontes Indústria de Cera.

Foram utilizadas 5 amostras de cada tipo de cera (tipo 1, tipo 3, tipo 4 centrifugada e tipo 4 filtrada), fabricadas na empresa durante os meses de dezembro de 2020 a abril de 2021, totalizando 20 amostras.

Todas as análises foram conduzidas conforme as metodologias descritas nas Farmacopeias Americana e Europeia, AMERWAX, ASTM e pela própria empresa Pontes.

Os parâmetros físico-químicos selecionados para o estudo foram determinação de: faixa de fusão, índice de acidez, índice de ésteres, índice de saponificação, impurezas insolúveis, materiais voláteis, peróxido de hidrogênio, resíduo de ignição e umidade.

4.1 Realização das análises físico-químicas

4.1.1 Faixa de Fusão

Esta análise foi realizada de acordo com o método desenvolvido pela USP 43. É um método tradicional, comumente utilizado nas aulas práticas realizadas na universidade.

Derreteu-se cuidadosamente em uma chapa uma pequena quantidade de cada amostra de cera e depois preencheu-se um tubo capilar, aberto em ambas as extremidades, a uma profundidade de cerca de 10mm. Após resfriamento, prendeu-se o tubo a um determinador de ponto de fusão com um termômetro acoplado (**Figura 1**), em banho-maria de glicerina e aqueceu-se. A temperatura na qual se observou que a amostra aumentou no tubo capilar foi tida como a temperatura de fusão. Este procedimento foi repetido para cada amostra.

Figura 1 – (a) Determinador de ponto de fusão com um termômetro acoplado (b) Amostras no tubo capilar inseridas no equipamento.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.2 Impurezas Insolúveis

A análise seguiu-se conforme método estabelecido pela AMERWAX.

Em um cartucho para Soxhlet para cada amostra, colocou-se algodão na parte interna inferior e outro na parte superior, de modo que impedisse vazamento da amostra. Em seguida, secou-se cada cartucho durante 1 hora em uma estufa a 105°C, levando-os, após esse período, para um dessecador por 1 hora. Em seguida, pesou-se em um béquer tarado de 50mL aproximadamente 10g de cada amostra de cera de carnaúba e transferiu-se, com a ajuda de um funil, para os cartuchos, conforme ilustra as **Figuras 2 (a) e (b)**, onde estes foram colocados no Soxhlet juntamente com 250mL de solvente e deixou-os em extração por aproximadamente 2h ou até que o solvente fique transparente, indicando que a extração foi bem-sucedida (**Figura 3**). Após este período, secou-se os cartuchos novamente na estufa por 1 hora e depois, pelo mesmo tempo, no dessecador. Por fim, pesou-se os cartuchos e calculou-se a porcentagem de impurezas através da equação:

$$\% \text{ IS} = [(\text{Pf} - \text{Pi}) \times 100] / 100 \quad (1)$$

Onde:

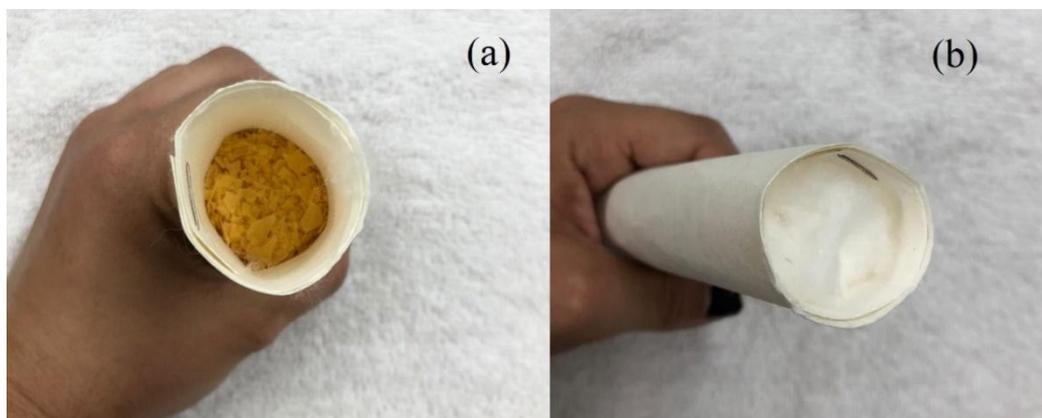
% IS = Porcentagem de impureza insolúvel;

Pi = Peso do cartucho vazio;

Pf = Peso do cartucho após extração e secagem;

Pa = Peso da amostra

Figura 2 – (a) Amostra dentro do cartucho para Soxhlet (b) Tampão de algodão.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 3 – Amostras no extrator Soxhlet.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.3 Índice de Acidez

O órgão que desenvolveu o método de análise aqui utilizado foi a ASTM. Trata-se de uma análise de titulação ácido-base, cujo conteúdo é bastante abordado no curso de Química bacharelado, na disciplina de Química Analítica.

Inicialmente, pesou-se aproximadamente 2g de cada amostra em erlenmeyers de 250mL. Em seguida, com o auxílio de uma proveta de 50mL, adicionou-se em cada um 40mL de uma mistura 5:4 de isopropanol:toluol e colocou-se para aquecer em chapa até completa dissolução, com agitação ocasional. Logo em seguida, adicionou-se 5 gotas de fenolftaleína alcoólica 1% e titulou-se, sob constante agitação, com a solução ainda quente, utilizando solução alcoólica de KOH 0,1N como titulante, até o ponto final da titulação, identificada através da mudança de coloração da solução para um amarelo claro para amarelo dourado para a cera Tipo 1 (**Figura 4**), amarelo escuro para amarelo escuro turvo para a cera Tipo 3 (**Figura 5**), marrom escuro para marrom avermelhado para a cera Tipo 4 filtrada (**Figura 6**) e marrom esverdeado para marrom avermelhado para cera Tipo 4 centrifugada (**Figura 7**).

Um teste em branco foi realizado, sob as mesmas condições acima descritas, com exceção da adição da amostra.

Anotou-se o volume gasto de KOH 0,1N e calculou-se o Índice de Acidez para cada amostra através da equação:

$$IA = [(A-B) \times N \times 56,1] \times f / m \quad (2)$$

Onde:

A = volume gasto de KOH 0,1N na titulação da amostra;

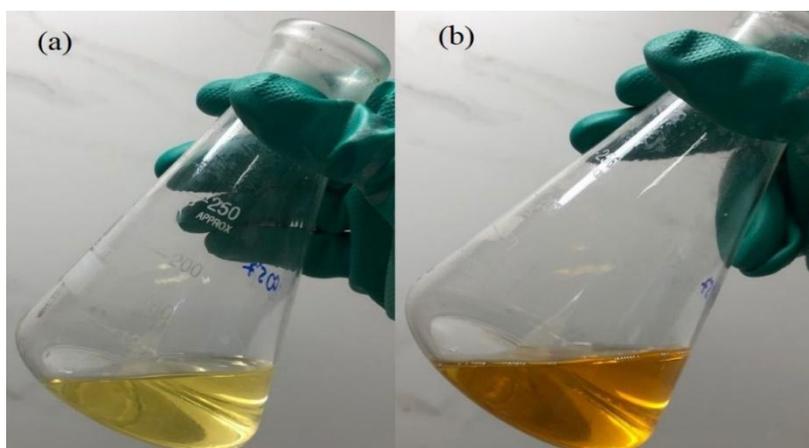
B = volume gasto de KOH 0,1N no teste em branco;

N = normalidade da solução de KOH utilizada;

f = fator de correção da solução de KOH 0,1N utilizada;

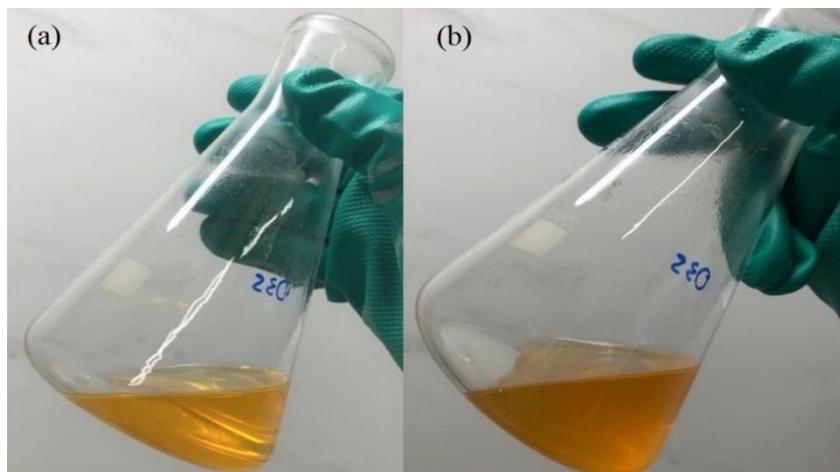
m = peso, em gramas, da amostra.

Figura 4 - (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes
(b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 1.



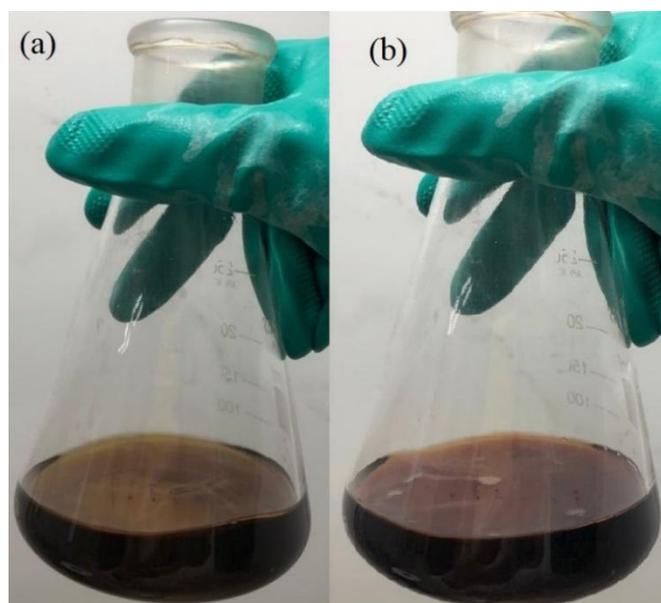
Fonte: A autora, 2021.

Figura 5 - (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 3.



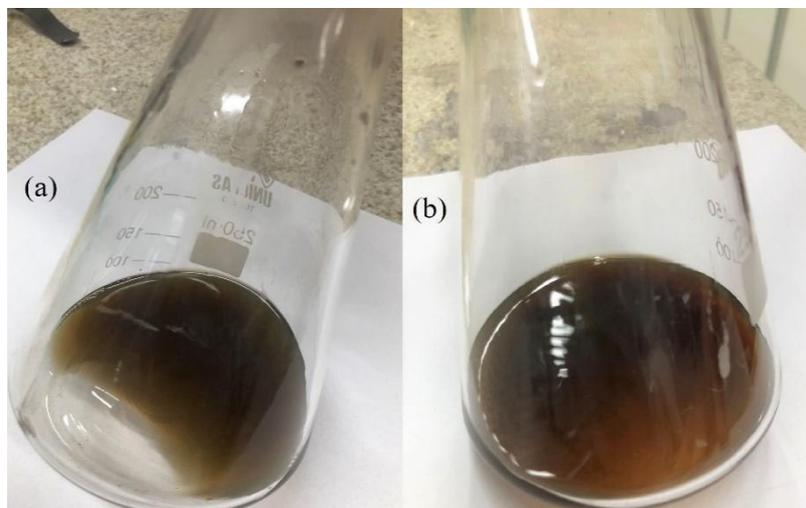
Fonte: A autora, 2021.

Figura 6 - (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração, para cera Tipo 4 filtrada.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 7 - (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes
(b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração,
para cera Tipo 4 centrifugada.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.4 Índice de Saponificação

O órgão que desenvolveu o método de análise aqui utilizado foi a ASTM.

Primeiramente, pesou-se, em béqueres de 50mL, aproximadamente 1g de cada amostra e transferiu-se para erlenmeyers de 250mL com boca esmerilhada. A cada um deles, adicionou-se 50mL de solução de isopropanol:toluol 5:4, com o auxílio de uma proveta de 50mL e levou-os para aquecimento em chapa até completa dissolução da amostra, com agitação ocasional. Após isso, mediu-se 50mL de solução de KOH 0,1N através de uma bureta de 50mL e transferiu-se para os erlenmeyers, fixando-os em seguida a um sistema de refluxo, sobre uma chapa elétrica, durante 3h (**Figura 8**).

Terminado o tempo de refluxo, adicionou-se 5 gotas de fenolftaleína alcóolica 1% em cada Erlenmeyer e titulou-se com ácido clorídrico (HCl) 0,1N padronizado até a perda total da cor róseo (**Figuras 9 a 12**). Casualmente, com o reaparecimento da cor róseo, aqueceu-se novamente o Erlenmeyer contendo a mistura até a fervura e titulou-se novamente até o desaparecimento persistente da cor. Paralelamente, realizou-se o mesmo procedimento para um teste em branco, sem a presença da amostra (**Figura 13**).

Anotou-se o volume de HCl gasto na titulação da amostra e na titulação do branco e calculou-se o Índice de Saponificação de cada amostra através da Equação 4.

$$I.S = [(Vb - Vg) \times 56,1 \times N \times f] / Pa \quad (4)$$

Onde:

V_b = Volume de HCl 0,1N gasto na titulação do teste em branco;

V_g = Volume de HCl 0,1N gasto na titulação da amostra;

N = Normalidade da solução de HCl;

f = fator de correção da solução de HCl;

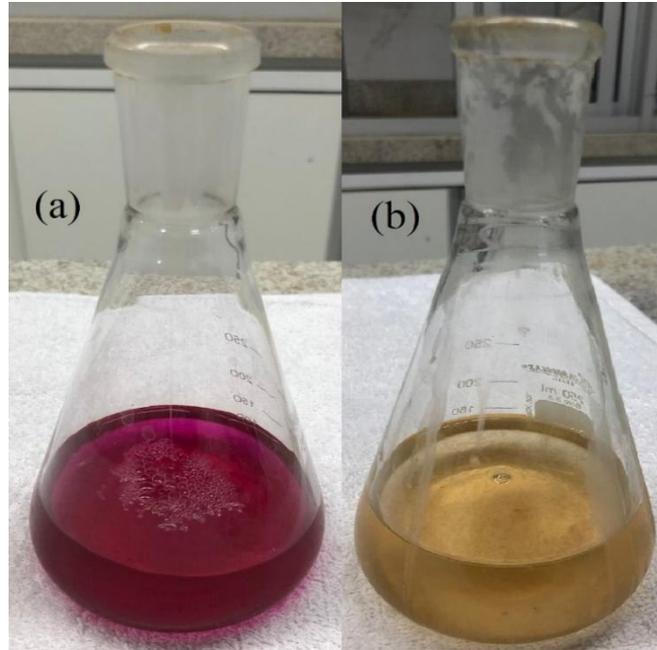
P_a = peso da amostra, em gramas.

Figura 8 – Amostras em sistema de refluxo.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 9 – (a) Pré-titulação para cera tipo 1, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



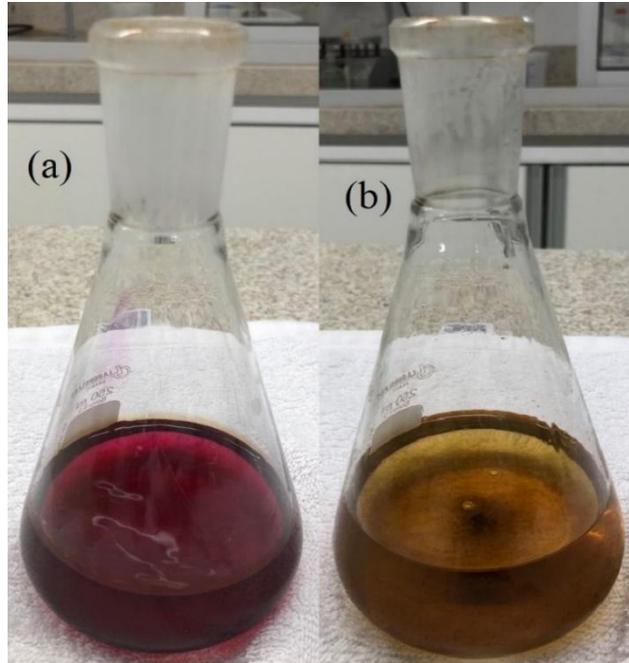
Fonte: A autora, 2021.

Figura 10 – (a) Pré-titulação para cera tipo 3, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 11 – (a) Pré-titulação da cera tipo 4 filtrada, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



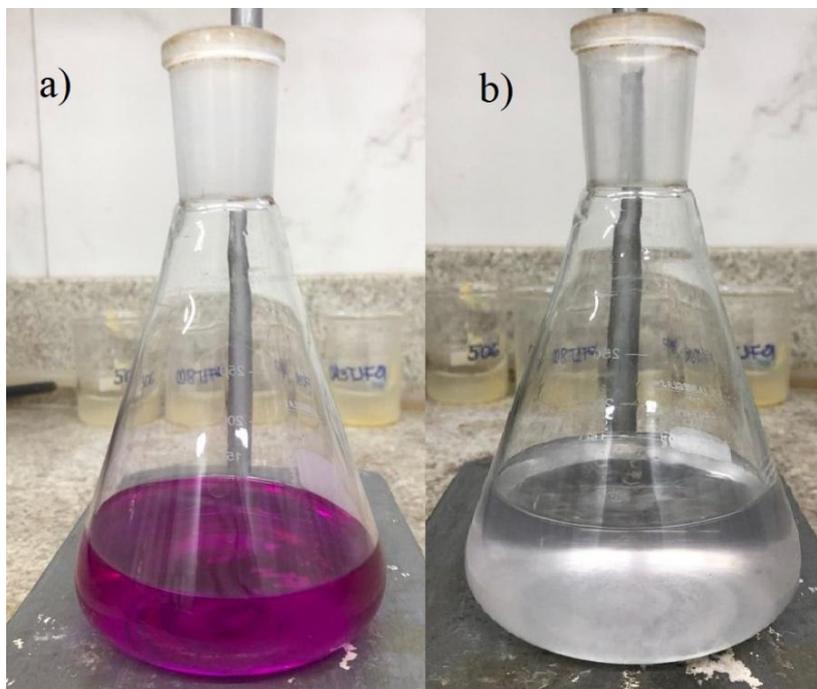
Fonte: A autora, 2021.

Figura 12 – (a) Pré-titulação da cera tipo 4 centrifugada, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 13 – (a) Pré-titulação do branco, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.5 Índice de Ésteres

De acordo com método desenvolvido pela USP 43, após calcular os valores dos índices de saponificação e de acidez para cada amostra, pode-se determinar o índice de ésteres através da diferença entre esses dois parâmetros, ou seja:

$$\text{Índice de Ésteres} = \text{Índice de Saponificação} - \text{Índice de Acidez} \quad (3)$$

4.1.6 Materiais Voláteis

O método utilizado para esta análise foi desenvolvido pela empresa Pontes Indústria de Cera, onde este trabalho foi realizado.

Inicialmente, secou-se um cadinho para cada amostra em estufa à 175°C por 1 hora e, em seguida, levou-se ao dessecador por mais uma hora. Posteriormente, pesou-se os cadinhos, anotando os seus pesos, tarou-se e pesou-se em cada um deles, aproximadamente 5g de cada amostra (**Figura 14 a**). Levou-se para a estufa a 175°C por 3h (**Figura 14 b**) e, após isso, ao dessecador por 1h. A **Figura 14 (c)** mostra as amostras retiradas do dessecador.

Por fim, pesou-se os cadinhos e, utilizando os pesos, calculou-se o teor de materiais voláteis através da Equação 5.

$$\% \text{ Materiais Voláteis} = [(Pf - Pi) \times 100] / Pa \text{ (5)}$$

Onde:

Pf = Peso final do cadinho, com a amostra;

Pi = Peso inicial do cadinho, sem a amostra;

Pa = Peso da amostra.

Figura 14 – (a) e (b) Amostras na estufa (c) Amostras após resfriamento.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.7 Índice de Peróxido de Hidrogênio

O método utilizado para esta análise foi desenvolvido pela EP.

Em erlenmeyers de 250mL com boca esmerilhada, pesou-se cerca de 5g de cada amostra e, com o auxílio de uma proveta de 50mL, transferiu-se para cada um deles, 30mL de uma mistura de ácido acético:clorofórmio 3:4. Após isso, tampou-se os erlenmeyers e levou-se para aquecimento em chapa, utilizando uma tela para não colocar o frasco diretamente na chapa, sob constante agitação, até completa solubilização da amostra, deixando-os esfriar em seguida.

Após o resfriamento, preparou-se uma solução de iodeto de potássio, dissolvendo 0,72g de Iodeto em 0,5mL de água destilada para cada amostra e adicionou-se 0,5mL dessa solução em cada amostra e agitou-se por 1 minuto. Posteriormente, adicionou-se 30mL de água destilada, com o auxílio de uma proveta de 50mL, agitou-se e, através de uma pipeta volumétrica, adicionou-se 5mL de solução indicadora de amido, como mostra na **Figuras 15 (a) e 16 (a)**. Titulou-se essa mistura rapidamente com solução de tiosulfato de sódio 0,01N

até que a coloração azul desapareça, conforme as **Figuras 15 (b)** e **16 (b)** e anotou-se o volume gasto.

Por fim, calculou-se o índice de peróxido como oxigênio ativo através da equação 6:

$$POZ = [(Vg - 0,1) \times Nr \times 1000] / Pa \quad (6)$$

Onde:

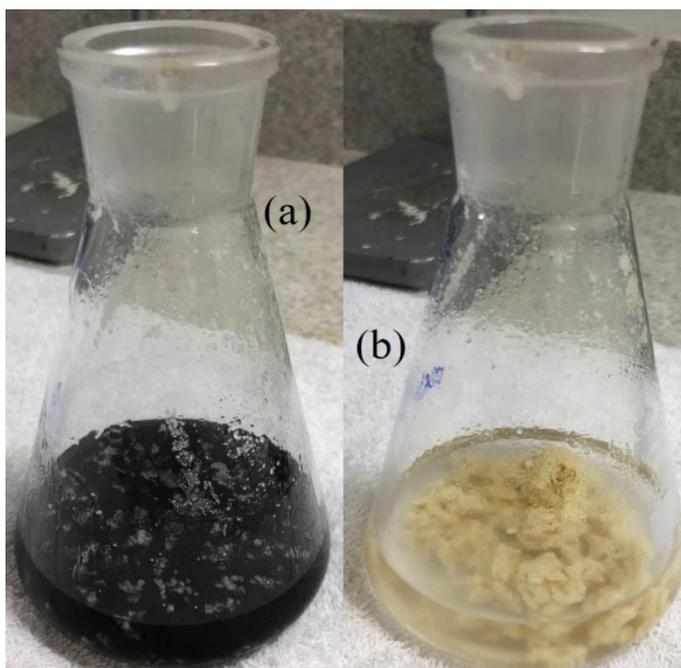
POZ = Índice de peróxido (meq[O]/1Kg de cera;

Vg = Volume gasto de tiosulfato de sódio 0,01N;

Nr = Normalidade real da solução de tiosulfato de sódio;

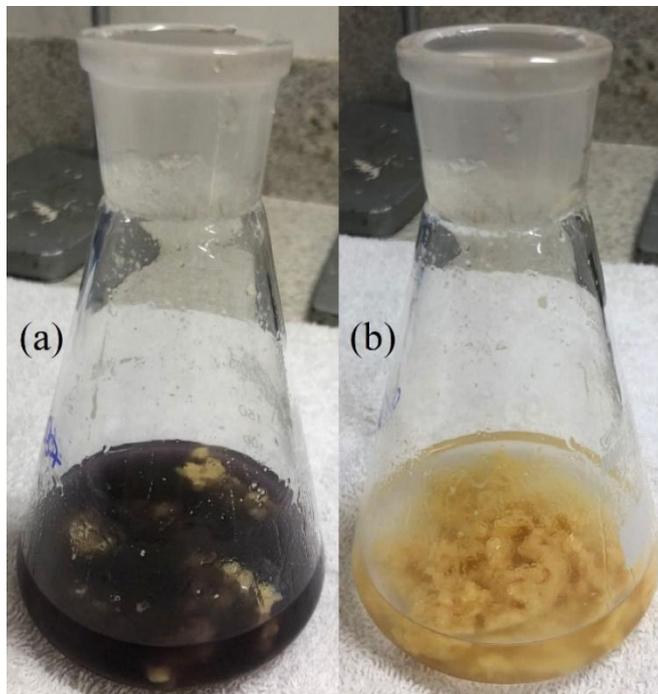
Pa = Peso da amostra.

Figura 15 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes para cera Tipo 1 (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 16 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes para cera Tipo 3 (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.8 Resíduo de Ignição

Para determinar este parâmetro, a análise foi realizada seguindo método estabelecido pela USP 43.

Inicialmente, secou-se um cadinho para cada amostra em uma mufla à 850°C por 1h e, em seguida, levou-se para o dessecador por mais 1h. Após este período, pesou-se os cadinhos, anotando os pesos, tarou-se e adicionou-se cerca de 2g de amostra em cada. Levou-se para aquecimento em bico de gás até que a maior parte da amostra tenha sido carbonizada (**Figura 17 (a)**), transferindo-os novamente para a mufla a 850° por 1h e depois para o dessecador por mais 1h. A **Figura 17 (b)** mostra as amostras ao fim da análise.

Após isso, pesou-se os cadinhos e utilizando dos pesos, calculou-se o teor de cinzas para cada amostra por meio da Equação 7:

$$\% \text{ Teor de Cinzas} = [(Pf - Pi) \times 100] Pa \text{ (7)}$$

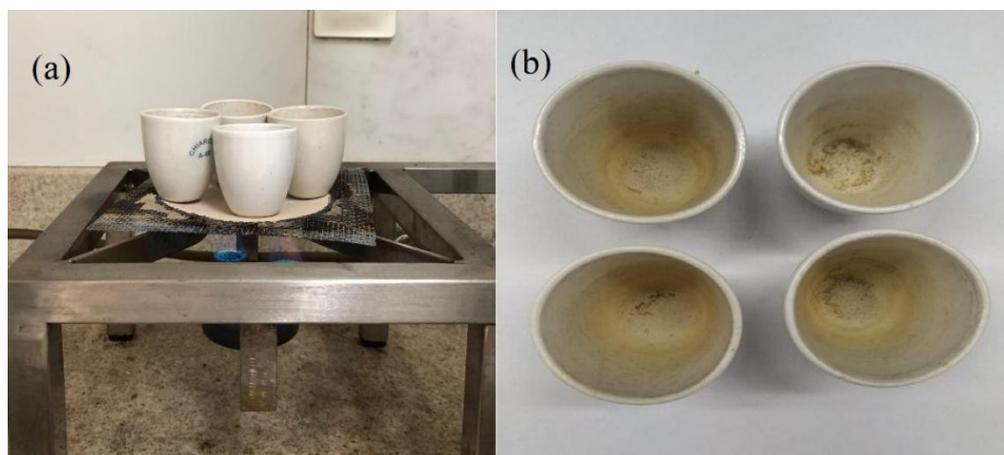
Onde:

Pf = Peso final do cadinho, com a amostra;

Pi = Peso inicial do cadinho, sem a amostra;

Pa = Peso da amostra.

Figura 17 – (a) Aquecimento das amostras em bico de gás (b) Amostras após carbonização.



Fonte: A autora, 2021.

4.1.9 Umidade

Este método de análise foi desenvolvido pela AMERWAX.

Secou-se um cadinho para cada amostra em uma estufa a 110°C por 1h e depois levou-se ao dessecador por mais 1h. Pesou-se os cadinhos, anotando os pesos, tarou-se e colocou-se aproximadamente 10g de cada amostra. Levou-se os cadinhos com as amostras para a estufa, como ilustrado nas **Figuras 18 (a) e (b)**, a 110°C por 2h e, em seguida, ao dessecador por 1h. A **Figura 18 (c)** ilustra as amostras após retirada do dessecador. Após esses procedimentos, pesou-se novamente os cadinhos com as amostras, anotando os pesos e com esses valores, calculou-se o teor de umidade por meio da Equação 8:

$$\% \text{ Umidade} = [(P_f - P_i) \times 100] / P_a \quad (8)$$

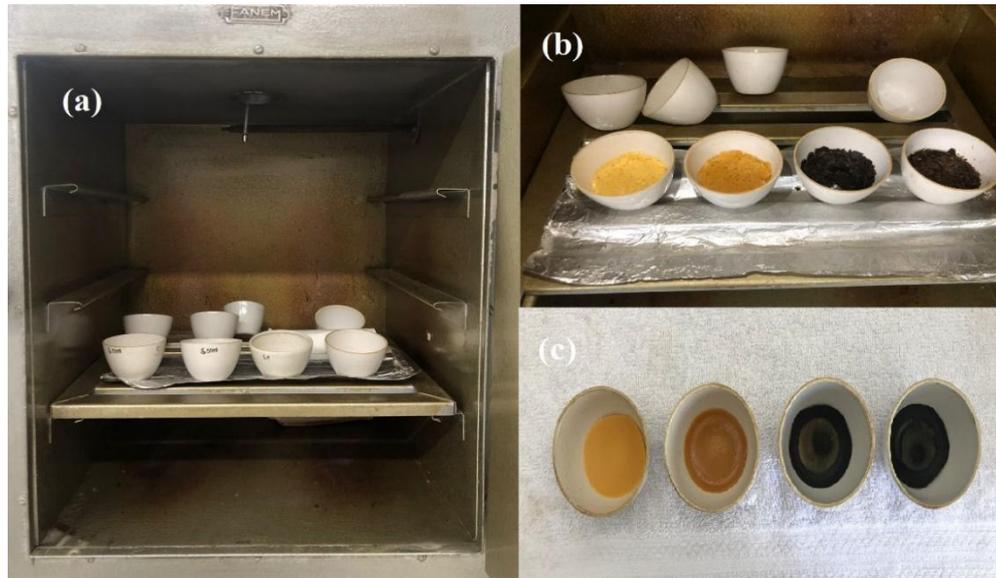
Onde:

Pf = Peso final do cadinho, com a amostra;

Pi = Peso inicial do cadinho, sem a amostra;

Pa = Peso da amostra

Figura 18 – (a) e (b) Amostras na estufa (c) – Amostras após resfriamento.



Fonte: A autora, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Tabelas de 3 a 6 apresentam os resultados obtidos das análises físico-químicas de cada amostra, para cada tipo de cera.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 1.

| Parâmetros | Amostras | | | | | Especificação |
|----------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|
| | 001T1F | 002T1F | 003T1F | 004T1F | 005T1F | |
| Faixa de Fusão | 82,5° | 83,0° | 82,5° | 83,0° | 83,0° | 80-86°C |
| Impurezas Insolúv. | 0,03% | 0,02% | 0,02% | 0,02% | 0,02% | 0,20% máx. |
| Índice de Acidez | 3,20 | 3,09 | 3,15 | 3,25 | 3,14 | 2-7mg |
| Índice de Ésteres | 76,27 | 78,67 | 77,58 | 77,14 | 77,30 | 75-88mg |
| Saponificação | 79,47 | 81,76 | 80,73 | 80,39 | 80,44 | 78-95mg |
| Materiais Voláteis | 0,33% | 0,42% | 0,41% | 0,58% | 0,34% | 0,60% máx. |
| Peróxido de Hidrog. | 14,15 | 21,91 | 10,48 | 19,53 | 15,38 | 20 meqO ₂ /Kg |
| Resíduos de Ignição | 0,05% | 0,02% | 0,05% | 0,13% | 0,03% | 0,25% máx. |
| Umidade | 0,13% | 0,19% | 0,22% | 0,35% | 0,13% | 0,50% máx. |

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 3.

| Parâmetros | Amostras | | | | | Especificação |
|----------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|
| | 001T3F | 002T3F | 003T3F | 004T3F | 005T3F | |
| Faixa de Fusão | 82,5° | 82,5° | 83,0° | 82,5° | 82,5° | 80-86°C |
| Impurezas Insolúv. | 0,05% | 0,09% | 0,04% | 0,02% | 0,02% | 0,20% máx. |
| Índice de Acidez | 6,11 | 6,15 | 6,00 | 6,00 | 6,06 | 2-7mg |
| Índice de Ésteres | 85,40 | 84,54 | 84,22 | 83,50 | 85,03 | 75-88mg |
| Saponificação | 91,51 | 90,69 | 90,22 | 89,50 | 91,09 | 78-95mg |
| Materiais Voláteis | 0,52% | 0,70% | 0,79% | 0,61% | 0,78% | 1,00% máx. |
| Peróxido de Hidrog. | 9,83 | 8,04 | 2,72 | 2,36 | 10,78 | 20 meqO ₂ /Kg |
| Resíduos de Ignição | 0,25% | 0,27% | 0,25% | 0,23% | 0,23% | 0,25% máx. |
| Umidade | 0,09% | 0,24% | 0,32% | 0,22% | 0,23% | 0,50% máx. |

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 5 - Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 4 filtrada.

| Parâmetros | Amostras | | | | | Especificação |
|---------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| | 001T4F | 002T4F | 003T4F | 004T4F | 005T4F | |
| Faixa de Fusão | 83,0° | 82,5° | 82,5° | 82,5° | 83,0° | 80-86°C |
| Impurezas Insolúv. | 0,06% | 0,09% | 0,08% | 0,10% | 0,06% | 0,20% máx. |
| Índice de Acidez | 6,04 | 5,86 | 5,99 | 5,92 | 5,89 | 2-7mg |
| Índice de Ésteres | 77,99 | 79,46 | 79,52 | 78,35 | 79,42 | 75-88mg |
| Saponificação | 84,03 | 85,32 | 85,51 | 84,27 | 85,31 | 78-95mg |
| Materiais Voláteis | 0,57% | 0,51% | 0,73% | 0,63% | 0,60% | 1,00% máx. |

| | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Peróxido de Hidrog. | - | - | - | - | - | - |
| Resíduos de Ignição | 0,16% | 0,25% | 0,25% | 0,18% | 0,19% | 0,25% máx. |
| Umidade | 0,25% | 0,23% | 0,35% | 0,34% | 0,27% | 0,50% máx. |

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 6 - Resultados das análises físico-químicas para cera Tipo 4 centrifugada.

| Parâmetros | Amostras | | | | | Especificação |
|----------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| | 001T4C | 002T4C | 003T4C | 004T4C | 005T4C | |
| Faixa de Fusão | 82,5° | 82,5° | 83,5° | 82,5° | 83,0° | 80-86°C |
| Impurezas Insolúv. | 0,25% | 0,30% | 0,05% | 0,10% | 0,19% | 0,50% máx. |
| Índice de Acidez | 6,01 | 5,99 | 6,07 | 5,99 | 6,02 | 2-7mg |
| Índice de Ésteres | 78,19 | 79,59 | 80,05 | 79,73 | 78,64 | 75-88mg |
| Saponificação | 84,20 | 85,58 | 86,12 | 85,72 | 84,66 | 78-95mg |
| Materiais Voláteis | 0,63% | 0,84% | 0,51% | 0,93% | 0,66% | 1,3% máx. |
| Peróxido de Hidrog. | - | - | - | - | - | - |
| Resíduos de Ignição | 0,40% | 0,50% | 0,13% | 0,44% | 0,26% | - |
| Umidade | 0,29% | 0,41% | 0,26% | 0,49% | 0,31% | 1,00% máx. |

Fonte: A autora, 2021.

Conforme descrito anteriormente e exposto nas tabelas, as faixas de especificações para os parâmetros de controle de qualidade são bem amplas. Diante disso, é incomum encontrarmos resultados fora da especificação.

A especificação para PF varia de 80 a 86°C e todas as amostras analisadas encontraram-se dentro desta faixa, variando apenas de 82,5 a 83,5°C. Isto pode indicar uma conformidade na composição e no processo produtivo da cera de carnaúba, uma vez que quanto mais variações de composição e impurezas, maior é a variação da faixa de fusão da substância, pois impurezas tendem a diminuir a temperatura de fusão.

Todas as amostras ficaram dentro da especificação no critério impurezas insolúveis. Na etapa de filtração, as impurezas insolúveis ficam retidas no filtro prensa, ficando um residual muito pequeno. Assim, pelo processo, é esperado que este parâmetro esteja sempre coerente. Observou-se que as ceras do tipo 1 são as que possuem a menor porcentagem de impurezas, isso ocorre porque ela é proveniente do pó olho, retirado de palhas mais fechadas da carnaúba e que sofreram menos exposição às intempéries, podendo ser caracterizado como um material mais puro.

O índice de acidez encontrado para as ceras tipo 1 foi em torno de 3, sendo o menor índice entre os tipos de cera. Isso ocorre porque a cera tipo 1 possui menor quantidade de AG livres em sua composição. As ceras tipo 3 e 4 possuem valores bem próximos de

acidez por serem provenientes do mesmo tipo de pó (tipo palha), e possuem índices maiores porque possuem mais AG livres em sua composição.

Em relação ao índice de ésteres, quanto maior o índice de ésteres presente na cera de carnaúba, melhor, caso esta cera seja destinada a formulação de cremes e emulsões. Este índice, assim como os de saponificação e acidez, varia de acordo com a concentração dos componentes químicos da cera. Sabe-se que a composição química é semelhante para os três tipos, mas a concentração é diferente, sendo a cera tipo 1 a que possui menor quantidade de ésteres e ácidos graxos livres, seguida do tipo 4 e a tipo 3 é a que possui maior quantidade.

Não foram encontrados estudos sobre a quantificação desses compostos, mas supõe-se que a razão para esta variação tenha a ver com o fato de o pó olho, que origina a cera tipo 1, é mais puro e nobre, menos exposto ao ambiente externo e por esta razão possui menor quantidade de ésteres e ácidos graxos livres, fazendo com que os índices de acidez, ésteres e saponificação seja menor para esse tipo de cera.

Conforme dito anteriormente, os álcoois graxos livres e ácidos graxos livres de cadeia menor e a água estão entre as substâncias voláteis geralmente presentes na cera de carnaúba. Existe uma tendência de os resultados obtidos para este parâmetro para as ceras tipo 3 e tipo 4 serem maiores do que para as ceras tipo 1, por àquelas serem provenientes do pó palha. Além disso, vale ressaltar que a umidade está intrínseca a esse parâmetro. Como as ceras tipo 3 e 4 possuem maior umidade, isso também contribui para um maior índice de voláteis.

Em relação ao índice de peróxido de hidrogênio, observou-se que os índices para as ceras tipo 1 foram maiores do que para as ceras tipo 3. A cera produzida a partir do pó olho tende a ser mais clara do que a cera produzida a partir do pó palha, porém, durante o processo de fabricação, a temperatura elevada pode acarretar o escurecimento da cera, independentemente do tipo de cera. Este processo de escurecimento também pode ocorrer após o clareamento, caso a cera continue exposta de forma excessiva ao calor. O processo de filtração também influencia nesta etapa, pois a presença de impurezas e de clorofila também tende a escurecer a cera.

Para o índice de peróxido de hidrogênio, apenas um lote (002T1F) obteve resultado fora da especificação. A causa disso pode ser uma baixa eficiência no processo de “expulsar” o residual desse reagente, após o clareamento. Na cera tipo 1, o residual de peróxido fica mais retido, pois reage com a clorofila presente em maior quantidade nessa cera, necessitando maior agitação no processo para facilitar a expulsão do peróxido.

Sobre o teste de resíduo de ignição, a cera tipo 1 possui a menor porcentagem deste parâmetro porque provém de um pó mais puro e mais nobre, com menos impurezas, pois é retirado da palha ainda fechada e menos suscetível às alterações ambientais e externas. As ceras tipo 3 e tipo 4 filtrada, por serem originadas de um pó menos nobre e mais impuro, originário da palha já aberta e mais suscetível às intempéries, tendem a ter esse índice mais elevado. A cera tipo 4 centrifugada possui o maior índice pois, além de ser também proveniente do pó palha, não passa pelo processo de filtração, fazendo com que o produto contenha mais substâncias residuais.

Ainda sobre o parâmetro de resíduo de ignição, observou-se que o lote 002T3F obteve resultado fora da especificação. Após investigação, verificou-se a existência de um pequeno rompimento na lona de filtração, fazendo com que mais material passasse durante o processo de filtração, o que pode ser evidenciado também pelo aumento do índice de impurezas insolúveis nesse mesmo lote, apesar desse índice ainda ter ficado dentro da especificação.

A matéria-prima cera de carnaúba bruta possui um teor de umidade oriunda do processo de extração da cera. A extração com água deixa maior percentual de umidade na matéria-prima do que a extração com solvente. Quando a cera extraída bruta entra no refino, a primeira etapa é a fusão, onde a umidade será expulsa por aquecimento controlado. Como todo o processo de refino da cera é feito à quente, em temperaturas de 90 a 110°C, é pouco provável que este parâmetro fique fora da especificação.

Por fim, com base nos resultados obtidos para as 20 amostras e conforme observado nas análises realizadas diariamente na indústria, observa-se que, apesar da ampla faixa de especificação, os resultados obtidos para faixa de fusão, índices de acidez, saponificação e ésteres obedecem a uma faixa mais estreita, conforme mostra a **Tabela 7**.

Tabela 7 – Faixa de parâmetros observados na prática.

| Tipo de Cera | Faixa de Fusão | Índice de Acidez | Índice de Ésteres | Índice de Saponificação |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| T1 | 82,5°-83,0° | 3,0-3,25 | 76-78 | 79-81 |
| T3 | 82,0°-83,0° | 6,0-6,25 | 83-85 | 89-91 |
| T4 | 82,0°-83,0° | 5,85-6,05 | 78-81 | 84-86 |

Fonte: A autora, 2021.

Com isso, fica mais evidenciado que a concentração dos componentes químicos presentes na cera é diferente para cada tipo, evidenciando que há uma faixa mais específica dos índices acima citados para cada tipo de cera de carnaúba.

6 CONCLUSÃO

Tendo como base os resultados obtidos das análises físico-químicas que foram aplicados, pode-se concluir que foi possível avaliar os parâmetros de qualidade com o intuito de obter o controle de qualidade da cera de carnaúba e assim saber se as amostras estavam dentro das especificações.

Além disso, realizou-se todas as análises físico-químicas de faixa de fusão, impurezas insolúveis, índices de acidez, ésteres, saponificação, materiais voláteis, peróxido de hidrogênio, resíduos de ignição e umidade com sucesso. Apenas 1 amostra, a “003T3F” passou do teor permitido de resíduo de ignição dentre as 20 amostras analisadas. O padrão já estabelecido pela USP estabelece que o máximo permitido para este parâmetro é 0,25%. E apenas a amostra “002T1F” apresentou resultado fora da especificação para o índice de peróxido de hidrogênio, cuja especificação determinada pela própria empresa Pontes é de, no máximo, 20 meqO₂/Kg. Portanto, 80% das amostras se apresentaram dentro de todas as especificações exigidas.

A variabilidade dos dados decorre não apenas das análises dos parâmetros físico-químicos a serem realizadas, mas principalmente da natureza variada das amostras de pó ou cera bruta. Somente no estado do Ceará, existem diversas regiões tipicamente produtoras de cera de carnaúba e cada região possui características particulares relativas ao tipo de solo, clima, índices pluviométricos etc. A soma de todos esses fatores pode causar pequenas diferenças na composição química e concentração desses componentes e nas propriedades físico-químicas do produto – a cera de carnaúba refinada. Neste sentido, torna-se crucial a elaboração de estudos que apontem as diferenças e semelhanças entre os tipos de cera de carnaúba, como a cromatografia gasosa e infravermelho, para identificação e quantificação do ponto de vista de sua composição orgânica e inorgânica.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. O.; COELHO, J. D. **Tecnologia e relações sociais de produção no extrativismo da carnaúba no nordeste brasileiro**. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL (SOBER), 44., 2006. Fortaleza. *Artigo...* Fortaleza, 2006. 20 p.

ALVES, M. O.; COELHO, J. A. **Extrativismo da carnaúba: relações de produção, tecnologia e mercados**. Série Documentos do ETENE - Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. n.20. Fortaleza, Ceará. Banco do Nordeste. 2008, 213p.

ASSOCIAÇÃO CAATINGA. **Cadeia produtiva da carnaúba: Manual de Boas Práticas**. Fortaleza, 2020. *Online*. Disponível em: <https://www.acaatinga.org.br/boas-praticas-na-cadeia-da-carnauba/>. Acesso em: 20 de mai. de 2021.

CAPES. Portal de Periódicos CAPES/MEC, 2014. Disponível em: https://www.periodicos.capes.gov.br/images/documents/ASTM_2014_pt.pdf. Acesso em: 30 de jun. de 2021.

D'ALVA, O. A. **O extrativismo da carnaúba no Ceará**. 2004. 194f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

DANTAS, Alan Nilson de Sousa. **Estudo de novos parâmetros para aprimoramento do controle de qualidade da cera de carnaúba**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

European Pharmacopoeia. 10ª edição, volume 1, p. 5. Strasbourg Cedex, France, 2019.

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 cana-de-açúcar**. 2006. 220 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FREITAS, Milena Maria de Meneses. **Obtenção de álcoois de cadeia longa a partir da cera de carnaúba**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

GARCIA, D. P. **Caracterização química, física e térmica de pellets de madeira produzidos no Brasil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia dos Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2010.

GODINHO, S. E. O.; VASCONCELOS, F. F. A. **Uso de métodos analíticos convencionados no estudo da autenticidade do óleo de copaíba**. *Química Nova*, São Luís, v. 25, n. 6B, p. 1057-1060, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/mDPZGJ584Mfqz8LKqChvLYz/?lang=pt>. Acesso em: 25 de ago. de 2021.

United States Pharmacopoeia-National Formulary. 43ª edição, volume 4, p. 6660. Twinbrook Parkway, Rockville, 2020.

United States Pharmacopeial Convention. **Food Chemicals Codex**. 11ª edição, p. 5. Twinbrook Parkway, Rockville, 2019.

United States Pharmacopeial Convention. **Food Chemicals Codex**. 11ª edição, p. 11. Twinbrook Parkway, Rockville, 2019a.

United States Pharmacopeial Convention. **Food Chemicals Codex**. 11ª edição, p. 1410. Twinbrook Parkway, Rockville, 2019b.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **Determinação de ácidos graxos (AG) livres e Índice de acidez (IA)**. In: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Departamento de Bioquímica. Manual de Práticas de Lipídios. São Paulo: UNESP, [200-]. Disponível em: http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_lipidios/indice_acidez.htm. Acesso em: 23 de jul. de 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. **Determinação dos Pontos de Fusão e Ebulição**. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. Departamento de Química. Apostila de Laboratório de Química Orgânica I. Juiz de Fora, 2016. Disponível em: <https://www.ufjf.br/quimica/files/2014/08/Apostila-Laboratorio-QO1-vers%C3%A3o-1.3-2016.pdf>. Acesso em: 22 de jul. de 2021.

USP. United States Pharmacopeia, 2021. About USP. Disponível em: <https://www.usp.org/about>. Acesso em: 30 de jun. de 2021.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.