



Estudo preliminar do aproveitamento da cera de laranja

**Felipe Levi Prata de Souza
Luisa Menezes Leon Peres**

Projeto de Final de Curso

**Orientador:
Daniel Weingart Barreto, DSc**

Fevereiro de 2014

Estudo preliminar do aproveitamento da cera de laranja

***Felipe Levi Prata de Souza
Luisa Menezes Leon Peres***

Projeto de final de curso em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Denize Dias de Carvalho, DSc

Karen Signori Pereira, DSc

Suely Pereira Freitas, DSc

Orientado por:

Daniel Weingart Barreto, DSc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2014

Ficha catalográfica

Souza, Felipe Levi Prata de.

Peres, Luisa Menezes Leon.

TITULO / Felipe Levi Prata de Souza/ Luisa Menezes Leon Peres. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xi, 97 p.; il.

Projeto de Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientador: Daniel Barreto.

1. Cera de laranja. 2. Suco de laranja. 3. Cosméticos. 4. Projeto final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Daniel Barreto. **I.C Estudo preliminar do aproveitamento da cera de laranja**

“Nenhuma luta haverá jamais de me embrutecer, nenhum cotidiano será tão pesado a ponto de me esmagar, nenhuma carga me fará baixar a cabeça. Quero ser diferente. Eu sou. E se não for, me farei.”

Caio Fernando Abreu

AGRADECIMENTOS- LUISA PERES

Gostaria de agradecer a minha mãe Rose, meu pai Jayme e minha irmã Patricia por estarem sempre comigo nos momentos bons e também nos ruins. Sou grata por esta família que sempre fez o que fosse necessário para que eu tivesse a melhor formação possível, disseminando o ensinamento de que a educação é o caminho para o crescimento pessoal.

Aos amigos, que divertiram, apoiaram e deram força.

Ao namorado Guilherme, que aturou com carinho ataques de nervosismo, frustrações e inúmeros fins de semana carentes da luz do sol em meio ao meu vasto (e interminável) material de estudo.

Ao parceiro de projeto Felipe, um amigo que surgiu como uma surpresa boa nessa correria em busca da graduação.

A Camila Grangeia, que foi sempre muito prestativa, solícita e peça essencial para a realização deste trabalho.

A Sirley, pela atenção e a vontade de nos ajudar quando necessitamos.

Ao orientador Daniel, por me dar a oportunidade de trabalhar com um assunto que sempre me interessou.

A Deus, por proteger e iluminar todos os citados acima.

AGRADECIMENTOS- FELIPE SOUZA

A Deus, por ser sempre me guiar e me dar forças para enfrentar todos os momentos difíceis.

Gostaria de agradecer ao meu pai Jorge Oscar e a minha mãe Meirelles, por todo incentivo, apoio, carinho e amor; por estarem sempre presentes na minha vida e por nunca me deixarem desamparado.

A meus amigos e amigas que compartilharem dos momentos bons e ruins, que me deram muitos conselhos e que sempre me ofereciam um ombro amigo ou um abraço.

A Luisa, pela parceria que surgiu eventualmente e que deu certo.

A Camila Grangeia, Josélia, Sirley Secchi e a professora Verônica Calado por toda a ajuda prestada, dedicação e tempos dispostos para ajudar com o prosseguimento deste trabalho.

Ao orientador Daniel, pela orientação.

E agradecer aquelas pessoas que aqui não mencionei, mas que sabem a importância que tiveram sob essa jornada.

Resumo do projeto final de curso apresentado à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Estudo preliminar do aproveitamento da cera de laranja

Felipe Levi Prata de Souza
Luisa Menezes Leon Peres

Fevereiro, 2014

Orientador: Daniel Weingart Barreto.

Resumo

Com o aumento da conscientização sobre os danos antropogênicos e a busca por soluções inteligentes perante o problema, a demanda por produtos que utilizem matérias-primas naturais cresce. Este cenário se repete em diversos setores industriais, sendo um deles o de ceras, no qual aquelas de origem natural são preferidas em detrimento das demais. Este trabalho tem como objetivo comprovar o potencial de mercado de uma cera até então subaproveitada, mas que possui um grande apelo ambiental: a de laranja. Para tanto foram realizadas determinações de propriedades físico-químicas e pesquisas de mercado da indústria de suco de laranja brasileira, do mercado de ceras e a sua inserção na indústria cosmética, que se apresenta como uma cadeia produtiva crescente e especialmente interessada em ceras naturais.

Palavras-chave: Cera de laranja; Suco de laranja; Cosméticos.

Abstract

With increasing awareness about the anthropogenic damage and the search for intelligent solutions to this situation, the demand for products utilizing natural feedstock has increased. This scenario is repeated in various industrial sectors, one of them that has benefited from it is the waxes sector, where the natural waxes have a prominent position. This task aims to testify the market potential of the orange wax; hence it has been under-utilized regarding its big environmental appeal. Thus, some physicochemical properties of the orange wax were determined; studies of the Brazilian orange juice market, the waxes market were developed; and its insertion into the cosmetics industry, a bullish supply chain particularly interested on waxes, was investigated.

Keywords: Orange wax; Orange juice; Cosmetics.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO.....	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	A INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA NO BRASIL	6
3.1.1	<i>A laranja e seus subprodutos</i>	<i>8</i>
3.2	A INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS	12
3.3	AS CERAS.....	13
3.3.1	<i>Ceras vegetais</i>	<i>15</i>
3.3.2	<i>Ceras animais</i>	<i>17</i>
3.3.3	<i>Ceras minerais</i>	<i>19</i>
3.3.4	<i>Ceras sintéticas.....</i>	<i>19</i>
3.4	A CERA DE LARANJA	20
4	PESQUISA DE MERCADO	25
4.1	O SUCO DE LARANJA	25
4.2	ESTUDO DE SETOR COM POTENCIAL DE APROVEITAMENTO DA CERA DE LARANJA: O SETOR COSMÉTICO	28
4.3	AS CERAS.....	33
4.4	AS CERAS VEGETAIS	35
5	ESTUDO DE CASO: CITROSUCO	39
6	CARACTERIZAÇÃO DA CERA	50
6.1	ÍNDICE DE ACIDEZ	50
6.1.1	<i>Materiais</i>	<i>50</i>
6.1.2	<i>Métodos</i>	<i>51</i>
6.1.3	<i>Resultados e discussão</i>	<i>53</i>
6.2	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	53
6.2.1	<i>Materiais</i>	<i>54</i>
6.2.2	<i>Métodos</i>	<i>54</i>
6.2.3	<i>Resultados e discussão</i>	<i>56</i>
7	PURIFICAÇÃO DA CERA	57
8	DESTERPENAÇÃO DA CERA.....	58

8.1	ARRASTE A VAPOR.....	58
8.1.1	<i>Materiais</i>	59
8.1.2	<i>Métodos</i>	60
8.1.3	<i>Resultados e discussão</i>	60
9	ANALISE TÉRMICA.....	62
9.1	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	62
9.1.1	<i>Resultados e discussão</i>	65
10	CONCLUSÃO	68
11	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-1: PLANT BOTTLE DA COCA-COLA	2
FIGURA 1-2: POLIETILENO VERDE DA BRASKEM	3
FIGURA 3-1: PARTES DA LARANJA	9
FIGURA 3-2: APROVEITAMENTO DA LARANJA	9
FIGURA 3-3: FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA	11
FIGURA 3-4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CERA DE CARNAÚBA	16
FIGURA 3-5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CERA DE ABELHA	17
FIGURA 3-6: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CERA DE LARANJA	22
FIGURA 4-1: EXPORTAÇÃO DE SUCO DE LARANJA EM BILHÕES DE DÓLARES FOB	25
FIGURA 4-2: DADOS VOLUME EXPORTADO SUCO DE LARANJA EM TONELADAS	26
FIGURA 4-3: MAPA DA PRODUÇÃO DE LARANJA NO BRASIL	26
FIGURA 4-4: PROCESSAMENTO X PRODUÇÃO – BRASIL	27
FIGURA 4-5: PROCESSAMENTO X PRODUÇÃO - FLÓRIDA	28
FIGURA 4-6: R\$ BILHÕES MOVIMENTADOS PELA INDÚSTRIA DE HPPC - BRASIL	29
FIGURA 4-7: DADOS DE IMPORTAÇÃO DE CERAS	33
FIGURA 4-8: DADOS DE EXPORTAÇÃO DE CERAS	34
FIGURA 4-9: EXPORTAÇÃO US\$ FOB/KG	34
FIGURA 4-10: MASSA EXPORTADA DE CERAS VEGETAIS ENTRE 2003 E 2013	36
FIGURA 4-11: MILHÕES DE US\$ FOB DE EXPORTAÇÕES DE CERAS VEGETAIS	37
FIGURA 4-12: PRINCIPAIS DESTINOS DA CERA DE CARNAÚBA ENTRE 2008 E 2013	38
FIGURA 5-1: FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA E SEUS SUBPRODUTOS	41
FIGURA 5-2: FCOJ	44
FIGURA 5-3: D-LIMONENO	46
FIGURA 5-4: PRODUÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL	46
FIGURA 5-5: ÓLEO COM (ESQUERDA) E SEM (DIREITA) CERA DE LARANJA	48
FIGURA 5-6: PRODUÇÃO DE CPP	49
FIGURA 6-1: FOTO DA CERA DE LARANJA BRUTA	50
FIGURA 8-1: EQUIPAMENTO PARA DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR	59
FIGURA 9-1: CURVA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE UM MATERIAL	62
FIGURA 9-2: DESENHO DE UM INSTRUMENTO DE GRAVIMETRIA	63
FIGURA 9-3: DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO PARA ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	64
FIGURA 9-4: RESULTADOS DA TGA	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 3-1: PROPRIEDADES FÍSICAS DA CERA DE LARANJA.....	20
TABELA 3-2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CERA DE LARANJA	21
TABELA 3-3: LIPÍDIOS: PELE HUMANA E CERA DE LARANJA	24
TABELA 4-1: EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS HPPC 2012 (FOB-US\$ MILHÕES)	30
TABELA 4-2: DEZ MAIORES DO MUNDO - PREÇO AO CONSUMIDOR US\$ BILHÕES E PARTICIPAÇÃO	31
TABELA 4-3: DEZ MAIORES DA AMÉRICA LATINA - PREÇO AO CONSUMIDOR US\$ MILHÕES E PARTICIPAÇÃO.....	32
TABELA 4-4: DADOS DA EXPORTAÇÃO DE CERAS VEGETAIS ENTRE 2003 E 2013.....	36
TABELA 5-1 - OS SUBPRODUTOS DA LARANJA.....	45
TABELA 7-1: ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO DA CERA DE LARANJA	57

1 Introdução

O aumento da conscientização de que danos antropogênicos à natureza não podem ser absorvidos é uma característica da sociedade (VERNIER, 1994). Cada vez mais o pensamento fomentado por Guimarães (2007) é disseminado. O mesmo vê a educação ambiental como necessidade atual e a define como “aquela que aponta para transformações da sociedade em direção a novos paradigmas de justiça social e qualidade ambiental”.

Neste contexto, um conceito freqüentemente utilizado é o de "*carbon footprint*", cuja tradução mais usual é “pegada de carbono”. A pegada de carbono é uma medida usada para avaliar o impacto de atividades humanas sobre as emissões de gases do efeito estufa, explicitando a quantidade de dióxido de carbono equivalente liberada na realização de cada atividade. Em se tratando de uma linha de produção, por exemplo, a liberação desses gases pode ocorrer em diversas etapas, que englobam o transporte do produto final e das matérias primas, a energia utilizada, a estocagem e a disposição final do produto ao final do seu ciclo de vida (INSTITUTO CARBONO BRASIL, 2014).

Buscando reduzir os impactos causados pela atividade humana como a geração de gases de efeito estufa, uma das iniciativas mais intuitivas é a diminuição da dependência de produtos advindos dos combustíveis fósseis, já que estes emitem toneladas de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, tanto na fase de produção quanto na de descarte (SCHIRMER, 2012). Por conseguinte, o mercado que necessita manter-se competitivo precisa atender às demandas de consumidores, que cada vez mais exigem que a produção seja preferencialmente baseada em matérias-primas de origem natural e renovável (VEIGA, SANTOS; LACERDA, 2006).

O cenário descrito surge como grande oportunidade para produtos sustentáveis e que utilizem matérias-primas com capacidade e captação de dióxido de carbono. Alguns produtos que possuem o rótulo de ecologicamente corretos, com foco na diminuição da emissão de gases de efeito estufa ou na

fixação de CO₂ e foram bem-sucedidos são a Coca-Cola, com sua *plant-bottle*, uma garrafa composta por até 30% de etilenoglicol oriundo da cana de açúcar e 100% reciclável e o polietileno verde da Braskem (o primeiro de fonte 100% renovável do mundo) (VASCONCELOS, 2013).



Figura 1-1: Plant Bottle da Coca-Cola
Fonte: www.spaipa.com.br



Figura 1-2: Polietileno verde da Braskem

Fonte: www.braskem.com.br

Além de produtos de polímeros verdes, como a *plnat-bottle* supracitada, a discussão feita anteriormente pode ser estendida para praticamente outros setores industriais, incluindo aquelas que envolvem a utilização de ceras.

Ceras são classificadas como vegetais, animais, minerais ou sintéticas e possuem aplicações em diversas áreas como: adesivos, velas, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos entre diversas outras (WARTH, 1960). De acordo com o cenário descrito anteriormente, existe uma oportunidade clara para produtos que utilizem ceras de origem vegetal ou animal em sua composição, podendo assim apresentar vantagens competitivas em relação àqueles que utilizam ceras sintéticas ou minerais.

Um dos setores industriais que se apresenta em grande crescimento no país e no mundo é o de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC). O Brasil encontra-se no terceiro lugar do ranking dos maiores produtores do mundo e no primeiro lugar do ranking da América Latina (ABIHPEC, 2012). As ceras na indústria de HPPC são utilizadas para a produção de batons, hidratantes, loções, *xampus*, máscaras faciais e diversos outros (USPTO, 1978). Uma cera natural até então pouco explorada é a advinda da laranja.

Outro setor em destaque é o de produção de suco de laranja, já que o Brasil apresenta-se como o maior produtor de suco de laranja do mundo (NEVES, 2010). A produção do suco gera também um grande volume de subprodutos. O reaproveitamento dos mesmos é uma forma eficiente de tornar o processo mais proveitoso econômica e ecologicamente. Um exemplo de agregação de valor a um subproduto da indústria de laranja surgiu em 2013, ano no qual pesquisadores da Universidade Estadual Paulista (UNESP) desenvolveram uma aguardente sustentável, produzida a partir do bagaço da laranja que, muitas vezes, é descartado no processo de fabricação de suco (SPITZCOVSKY, 2013).

A cera de laranja bruta é um dos subprodutos desta indústria cítrica. O volume desta cera que atualmente é subaproveitada ou até descartada é representativo e o seu emprego como insumo nobre em alguma cadeia produtiva seria de grande interesse.

Como já citado anteriormente, existe uma gama de indústrias que podem se beneficiar do uso de uma nova cera com as características da cera de laranja: de origem natural, sustentável e, por estar inserida em uma cadeia produtiva de grande porte e muito competitiva, com potencial de custo acessível.

A demanda potencial de um insumo como este caracteriza uma clara oportunidade que justifica a investigação desta cera.

2 Objetivo

O presente estudo tem como objetivo comprovar o potencial de mercado da cera de laranja, atualmente subaproveitada, mas que possui um grande apelo ambiental. Para tal, visa-se determinar algumas propriedades físico-químicas e realizar estudos de mercado relacionados à inserção da cera no cenário vigente. Esses estudos envolvem as indústrias de suco de laranja, o mercado de ceras e a sua inserção na indústria cosmética, uma das cadeias produtivas que tem se mostrado especialmente interessada no uso de produtos naturais sustentáveis.

3 Revisão bibliográfica

3.1 A indústria do suco de laranja no Brasil

Existem estudos que afirmam que a laranja foi introduzida no Brasil por volta do ano de 1500. Esta fruta originada no sul asiático há cerca de 4.000 anos encontrou no país condições ótimas (clima tropical) para se desenvolver e logo se expandiu pelo território brasileiro (CITRUSBR, 2013).

Um aspecto relevante para o crescimento da indústria de laranja desde os seus primórdios são os aspectos socioculturais dessa fruta. Já no início do século XX têm-se indícios desse fato, onde nos EUA era incentivado o consumo de suco de laranja. Durante muitas décadas nos EUA, tomar suco de laranja pelas manhãs era questão de status. Estes hábitos americanos não tardaram a ser difundidos pelo mundo e principalmente pelo Brasil, onde há abundância de produção desta fruta (RIBEIRO, 1992).

A produção de laranja tomou dimensões notáveis inicialmente no estado do Rio de Janeiro e depois seguiu os caminhos da cafeicultura, que por volta de 1920 enfrentava uma crise gerada por diversos fatores (geada de 1918, seca na década de 20, crise financeira mundial e infestação com nematoides). Devido a estes empecilhos, a produção de laranja foi sendo direcionada para a região do Vale do Paraíba na década de 40. Devido ao grande desenvolvimento de tecnologia impulsionado por órgãos governamentais, a citricultura se consolidou e obteve um enorme avanço. Em 1940, vinte anos após sua inserção, a produção nacional havia crescido mais de dez vezes e a representatividade econômica da atividade era inegável (BORGES e COSTA, 2004).

Porém, durante a 2ª Guerra Mundial, a primeira fábrica de suco de laranja foi implantada na região de São Paulo, com intuito de abastecer o mercado interno, já que as exportações tinham sido drasticamente reduzidas. Essa tentativa foi falha e a fábrica foi à falência, assim como algumas outras neste período de crise. No pós-guerra a recuperação das exportações era lenta

e o mercado interno pouco desenvolvido. Neste cenário a industrialização começou a parecer cada vez mais atraente. (ADVFN 2009)

Um pouco mais adiante, na década de 60 o maior produtor de laranja e suco da fruta era a Flórida. Porém, este cenário mudou em decorrência de uma geada em 1962 que destruiu grande parte da safra americana. Este evento impulsionou o crescimento da indústria de suco concentrado de laranja brasileira, que em meados desta década fez suas primeiras exportações. Têm-se registros de que a primeira instalação de fábrica de suco concentrado de Laranja no Brasil é datada em 1959 e o aumento do número destas ocorreu então em alta velocidade (HASSE, 1987).

Em 1977, 1981, 1982, 1983, 1985 e 1989 novas geadas afligiram os pomares americanos. O país perdeu dezenas de milhões de caixas da fruta e milhares de árvores morreram devido à brusca queda de temperatura. Estes eventos consolidaram a atividade de citricultura no Brasil e a indústria e com isso as exportações sofreram intensa expansão, impulsionadas também pelos investimentos e subsídios do governo para produtos semi-industrializados, tais como o café solúvel, manteiga de cacau e o suco de laranja (VIEIRA, 1997).

No início da década de 80, o Brasil se tornou o maior produtor mundial de laranjas e já era referência em tecnologia citros. (LIMA, SILVA, IMHOFF, 2004 apud ABECitrus, 2004). Por volta de 1990, a Flórida conseguiu recuperar competitividade no mercado. Este fato somado ao crescimento da citricultura paulista e uma taxa de crescimento de consumo que não acompanhava o ritmo da expansão da produção resultaram em excedentes de suco de laranja. Isto acarretou em uma forte desvalorização do produto, uma vez que a oferta crescia de uma forma muito mais veloz que a demanda (VIEIRA, 1997).

A valorização voltou a ocorrer por volta do ano de 2005 devido à ocorrência de quatro furacões que castigaram a Flórida e mais uma vez mais de 60 milhões de caixas de laranja foram destruídas. Este fato levou a um aumento do preço do suco que voltaria a cair novamente em 2008 em decorrência da crise mundial. O comportamento do consumidor se mostrava

diferente e este agora optava por produtos com preços mais acessíveis. Este cenário forçou uma redução da produção, tanto no Brasil quanto nos Estados Unidos. Ainda assim o Brasil possui uma gigantesca produção. Em 2009 foi constada a existência de 1.178 máquinas extratoras instaladas no país, sendo que 1.061 localizadas no Estado de São Paulo, 72 estão no sul e 45 no nordeste. (NEVES, 2010). Estes números ilustram a dimensão da citricultura do País, que se apresenta atualmente como maior produtor mundial de suco de laranja.

Outros dados referentes ao mercado da laranja serão apresentados posteriormente no sub-capítulo 4.1 - O suco de laranja, pertencente ao capítulo 4 - Pesquisa de mercado, referente aos estudos do cenário vigente da produção de suco de laranja.

3.1.1 A laranja e seus subprodutos

A laranja é, na verdade, uma fruta híbrida originada da combinação de alguns cítricos, uma família bastante abrangente aos quais podem ser citados o pomelo (*grapefruit*), tangerina. Conhece-se como laranja uma grande variedade de espécies cítricas as quais em regiões diferentes recebem nomes diferentes. (DONADIO et al. 1998). No Brasil diferentes variedades de laranja são cultivadas como Pêra, Bahia, Lima, Seleta, entre outras

Sempre associada como fonte de vitamina C, a laranja possui diversos outros componentes que a tornam este fruto de altíssima qualidade nutricional tão comercializado e desejado, como sais minerais (Fósforo, Cálcio e Ferro), outras vitaminas (A e B), açúcares solúveis, amido, fibras, hemicelulose e lignina (VAN BOEKEL, 2012).

Partes da laranja



Figura 3-1: Partes da laranja

Fonte: A indústria brasileira de suco de laranja – CITRUS BR

Aproveitamento da laranja:



Figura 3-2: Aproveitamento da laranja

Fonte: A indústria brasileira de suco de laranja – CITRUS BR

A Figura 1-1 ilustra as partes da laranja, e seus rendimentos. De um modo geral, a composição da laranja pode ser descrita por: 77% água, 11% pellets, 10,5% suco, 1,5% óleos essenciais, células e demais componentes. Quanto ao rendimento dos sólidos da laranja, aproximadamente 45% são destinados a produção de suco de laranja, 49% formam pellets (CPP), 3% óleos, 2% células e 1% essências e outros (CITRUSB 2014).

A busca por competitividade estimula indústrias de todas as áreas a reaproveitar o máximo possível dos resíduos e subprodutos de sua produção. Neste contexto, o aproveitamento da cera de laranja que aparece no processo como um produto secundário é visto com extremo interesse.

Como produtos principais dessa indústria têm-se o suco concentrado congelado (*Frozen concentrate Orange Juice - FCOJ*) e o suco natural, também conhecido por não concentrado (*Not from concentrate - NFC*) (ALICEWEB, 2013).

Paralelamente a produção destes tipos de sucos tem-se a formação de diversos subprodutos, os quais podem ser citados como subprodutos principais: óleos essenciais, óleo de casca de laranja, polpa, essência, D-limoneno (ou Terpeno Cítrico), farelo de polpa cítrica, a pectina e a cera de laranja (VAN BOEKEL, 2012).

A Figura 3-3 apresenta um fluxograma padrão da produção de suco de laranja retirado de CitrusBR, que além de mostrar o processo de fabricação de suco de laranja fornece algumas informações úteis referentes ao mercado do suco de laranja.

Como funciona a indústria brasileira de suco de Laranja

Desde o plantio até chegar ao consumidor final, o suco de laranja possui uma cadeia produtiva integrada e sustentável.

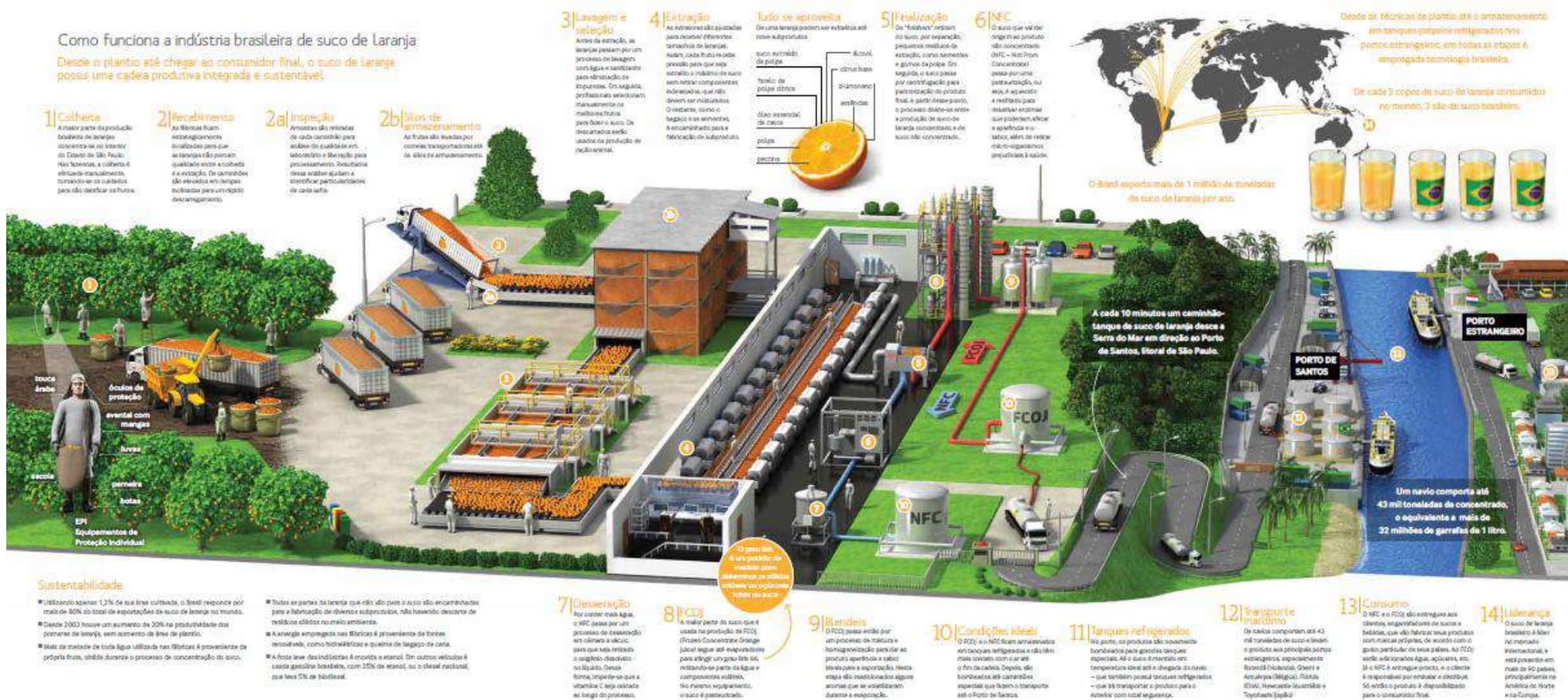


Figura 3-3: Fluxograma de produção de suco de Laranja

Fonte: www.citrusbr.com

É importante investir nestes subprodutos, pois estes agregam valor à cadeia produtiva do suco de laranja, que chega a corresponder um total de 7,5% dos valores da produção de suco de laranja (CITRUSBR, 2011). Este fato também implica numa melhor política de reaproveitamento de resíduos que muitas vezes tem grandes potenciais para ser fonte de matéria-prima para outros produtos, ou até mesmo geração de energia.

3.2 A indústria de cosméticos

Diversas ações simples, que fazem parte do cotidiano de muitas pessoas atualmente, como escovar os dentes, usar cremes de barbear, perfumar-se antes de sair de casa, utilizar um creme para as mãos ou corpo, etc. nem sempre foram de senso comum e de tão fácil acesso a todos.

Por muito tempo, esses materiais considerados de higiene pessoal eram diariamente utilizados por uma fatia pequena da sociedade, apenas aqueles que possuíam melhores condições financeiras.

Por volta dos anos 40, por exemplo, os artigos de higiene pessoal naquela época chamados de “artigos de toucador” (que tem o sentido de embelezamento) eram de uma variedade bem restrita. Para os homens havia o creme de barba com pincel, loção de barbear; para as mulheres era comum talcos, pó de arroz, rouge e de comum uso dos dois sabonetes e creme dental. Com o passar dos anos, o desenvolvimento dos setores industriais, o desenvolvimento das grandes cidades, e também, principalmente o aumento do poder aquisitivo das parcelas menos favorecidas da população tornou-se mais fácil o acesso a esse tipo de material. (CAVALCANTI 2002).

De modo geral, a indústria de cosméticos está atrelada a dois outros tipos de indústrias: higiene pessoal e perfumaria, com isso, este setor é então definido como HPPC (Higiene Pessoal, perfumaria e cosméticos); o qual no Brasil possui inclusive uma associação: a ABIHPEC (Associação Brasileira das indústrias de Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os produtos de higiene pessoal e cosméticos são definidos através da Resolução RDC 211/05 como:

“Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado.”

3.3 As ceras

As primeiras evidências do aparecimento das ceras na humanidade são datadas em aproximadamente 4200 a.C. A primeira cera da qual se tem registros é a de abelha, que na época citada já era utilizada para diversos fins. Algumas das aplicações da cera eram focadas na preservação de múmias, selando sarcófagos e na produção de esculturas. Nesta última atividade, era comum a junção da cera de abelha com pigmentos e esta mistura era moldada com o auxílio de uma espátula aquecida (WARTH, 1960).

A palavra “wax” (tradução do inglês: cera) foi originada a partir do termo anglo-saxão *weax*. Esta denominação é usada de forma bem ampla e é aplicada a materiais que possuem características conhecidas das ceras naturais, ou podem ser utilizados para atingir performances físicas similares aquelas associadas ao uso de ceras (DOMINGUEZ e HEREDIA, 1998). O termo pode ser aplicado tanto para componentes como para produtos finalizados.

Do ponto de vista de composição química, os constituintes mais típicos são ésteres derivados de ácidos graxos superiores e alcoóis graxos superiores.

Porém, para ceras de origem mineral esta afirmação não se aplica, uma vez que consistem em hidrocarbonetos. Estruturas alifáticas ou abertas com poucas ramificações são comumente encontradas na composição de todos os tipos de cera. De uma forma geral, elas repelem a água devido às longas cadeias de carbono presentes em sua composição. As mesmas são mais longas do que as presentes em óleos e gorduras. Geralmente as ceras apresentam uma consistência mais rígida e maiores pontos de fusão quando comparadas aos mesmos (MCLOND et al., 1981).

As ceras são utilizadas na formulação de uma gama de produtos de diferentes ramos industriais. Especificamente na indústria cosmética fazem parte da composição de produtos fase sólida e semi-sólida, como batons, perfumes em pasta, sombras em creme, cremes para os pés e mãos e protetores solares (GALEMBECK; CSORDAS, 2013).

É perceptível o aumento da conscientização em relação a questões ecológicas. Em consequência, o mercado consumidor pode exercer pressão sobre o mercado produtor, exigindo que a produção seja preferencialmente baseada em matérias-primas de origem natural e que gere o mínimo de excedentes possível. Devido a este fato, a procura por produtos com ingredientes deste tipo vem crescendo em detrimento das demais. Apesar disto estas ainda detêm uma parcela representativa no mercado de ceras (VEIGA, SANTOS e LACERDA, 2006).

As ceras são divididas de acordo com as seguintes classificações: vegetais, animais, minerais e sintéticas. (WARTH, 1960). A seguir serão dados alguns exemplos de cada um desses grupos.

3.3.1 Ceras vegetais

3.3.1.1 Cera de carnaúba

A cera é produzida a partir do processamento do pó cerífero bruto, derivada das palhas da árvore carnaúba encontrada no nordeste brasileiro (WELLERA et al., 1998).

Esta cera não é solúvel em água, apresenta alto ponto de derretimento (85 °C) e é dura. Mistura-se facilmente com óleos, gorduras e outras ceras sendo utilizada muitas vezes para aumentar seus pontos de derretimento e dureza. Essas características proporcionam a ela uma alta aplicabilidade em recobrimento de objetos, piso, e automóveis. Na indústria cosmética, a cera é um componente importante na produção de batons, evitando seu derretimento quando expostos a altas temperaturas (KASTURE et al., 1991).

Outra vertente de sua utilização é a aplicação de soluções contendo a cera em frutos visando uma maior durabilidade. É sabido que ceras vegetais atuam na redução das taxas de transpiração e respiração dos frutos, retardando o enrugamento, perda da matéria fresca e o amadurecimento (JACOMINO et al., 2003).

Análises mostraram que a composição química da cera de carnaúba é aproximadamente a apresentada na Figura 3-4 (VANDENBURG; WILDER, 1970). É importante ressaltar que esta composição pode variar de acordo com a idade da folha de qual foi retirada a cera, o local que se encontra a árvore e também o processo de colheita.



Figura 3-4: Composição química da cera de carnaúba
Elaborado pelos autores com base em dados de VANDENBURG e WILDER

3.3.1.2 Cera de Candelila

Este composto vegetal é extraído a partir da planta *Euphorbia Cerifera* por ebulição, gerando assim uma camada de cera sobre a mesma. É uma substância complexa, insolúvel em água e altamente solúvel em acetona, benzeno, clorofórmio além de outros solventes orgânicos. Possui cerca de 50% de hidrocarbonetos e uma quantidade relativamente pequena de ésteres voláteis (SAUCEDO-POMPA et al., 2009)

É aplicada nas indústrias cosmética, têxtil, alimentícia, de produtos removedores de tinta, de polimento, de vernizes, de impermeabilização de borrachas, de lubrificantes, de adesivos, sapatos entre outras (WARTH, 1960). Especificamente na indústria cosmética faz parte da formulação de batons, protetores solar, hidratantes, além de outros produtos.

Segundo a homepage da empresa holandesa *Koster Keunen*, a cera é conhecida por gerar intenso brilho, estruturação e apresentar propriedades formadoras de filme. Estas características tornam sua utilização ideal em produtos acabados, nos quais uma consistência firme e alto ponto de fusão são importantes.

3.3.2 Ceras animais

3.3.2.1 Cera de abelha

Esta cera é empregada nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, de velas, de ceras para polimentos, alimentícia, de adesivos entre outras. É produzida por diversas espécies de abelha (*Apis Mellifica*, *Apis Florea*, *Apis Dorsata*, *Apis Indica* e suas subespécies) e por alguns tipos de vespas (SOCIETÀ WARTH, 1960).

Na Figura 3-5 representa-se sua composição química (TULLOCH, 1980).

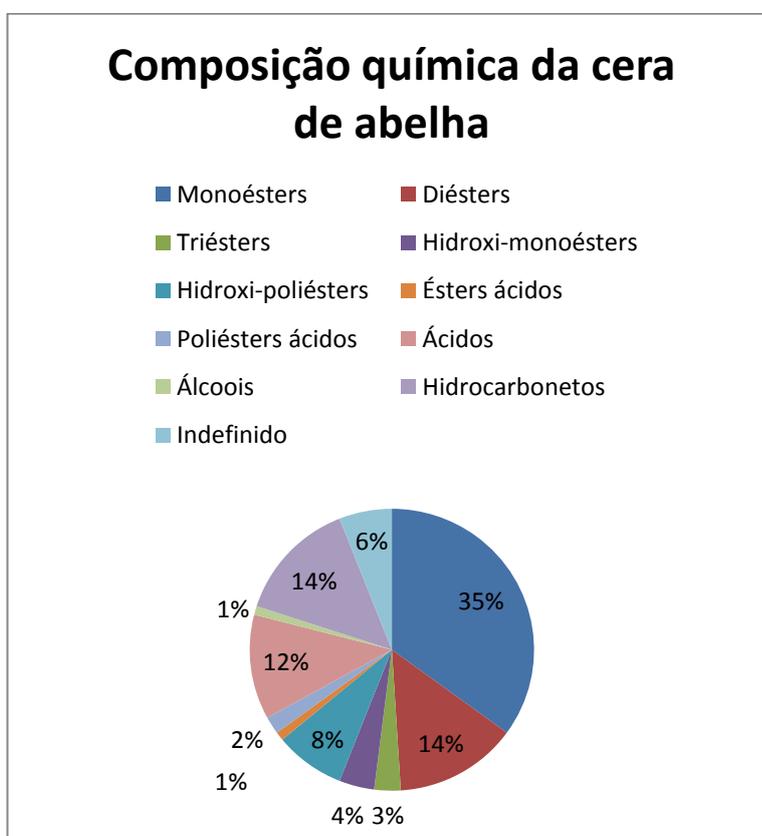


Figura 3-5: Composição química da cera de abelha
Elaborado pelos autores com base em dados de TULLOCH

Existem dois tipos da cera: o amarelo e o branqueado e para cada sete quilos de mel feito pelas abelhas em média um quilo de cera é produzido (MORSE; COGGSHALL, 1995). Ela tem como características a solubilidade em óleos e alcoóis aquecidos e a insolubilidade em água. A cera é usada como emoliente espessante e emulsificante e pode estar presente em uma gama de produtos da indústria cosmética. Alguns deles são: cremes, rímel, pomadas, sombras de olho e batons.

3.3.2.2 Lanolina

Esta cera tem coloração amarela, é tenaz e possui odor característico. Assim como a maioria das ceras, é formada por uma mistura complexa de ésteres de cadeia longa derivados de alcoóis superiores (predominantemente esteróis) e ácidos graxos. Um fator que a diferencia das outras ceras naturais é seu elevado teor de hidroxiácidos esterificados, característica pouco comum no grupo (USPTO, 1999).

Obtida a partir da lã dos carneiros, a cera é excretada pelas glândulas sebáceas desses animais. A mesma é capaz de absorver água, é emoliente e emulsificante. Essas características a torna demasiadamente importante na formulação de uma gama de produtos cosméticos e farmacêuticos. Na indústria cosmética alguns exemplos de suas utilizações estão nos seguintes produtos: hidratantes e loções para mãos, corpo e rosto, batons, xampus e máscaras faciais (USPTO, 1978).

3.3.3 Ceras minerais

3.3.3.1 Parafina:

Este composto pode ser obtido a partir de óleos brutos de petróleo, xisto ou carvão. Possui em sua composição uma mistura de n-alcanos, isoalcanos e cicloalcanos. Esses alcanos possuem em suas estruturas entre vinte e quarenta carbonos e este número varia de acordo com a matéria-prima da qual a cera foi originada (SASOL, 2011)

A cera é hidrofóbica e tem propriedades termoplásticas e combustíveis (ISLAM; CHHETRI; KHAN, 2010). É aplicada na indústria de cosméticos, velas, pneus, embalagens, plásticos, farmacêutica e inúmeras outras. Especificamente na indústria cosmética é utilizada em: hidratantes, cremes, loções, batons, cremes de barbear, sombras de olho e outros produtos (MÓZES, 1982).

3.3.4 Ceras sintéticas

3.3.4.1 Carbowaxes

As carbowaxes são produtos de polimerização ou condensação de etilenos glicóis de pesos moleculares relativamente altos (STRAUSS, 1950). Possuem como características a solubilidade em água e diversos solventes orgânicos e a não-volatilidade. As carbowax comerciais consistem em misturas de diversos polímeros e são classificadas de acordo com seu peso molecular.

Como a maioria das ceras sintéticas, as carbowaxes são classificadas como ceras no sentido de possuírem propriedades físicas compatíveis com as ceras naturais. A compatibilidade das carbowaxes com outras ceras e resinas é bastante limitada, sendo em solução ou em sua forma derretida. Têm aplicações na indústria de esmaltes, lubrificantes, sapatos, marca-textos, adesivos e cosméticos (WARTH, 1960).

3.4 A cera de laranja

Produtos de casca de frutas cítricas são conhecidos por seus usos em remoção de oleosidade, emoliência, sensação de refrescância e por sua ação tonificante na pele. As ceras dessas cascas se apresentam tanto na forma cristalina quanto na não-cristalina, tem pontos de derretimento baixos e a maioria é colorida (WARTH, 1960). Não fugindo ao padrão, a cera deste estudo é semi-sólida, possui forte odor da fruta e tem a cor laranja-amarronzada.

A grande preocupação quando o tópico é produtos com origem cítrica está na presença de alguns tipos de terpenos que são fototóxicos (DANIELSKI et al., 2008). Após análise da cera de laranja por cromatografia gasosa/espectrografia de massa, a empresa Koster Keuneun (1993), constatou que somente baixas concentrações desses terpenos nocivos foram encontradas.

Na Tabela 3-1, Tabela 3-2 e Figura 3-6 podem ser vistas a propriedades físicas e a composição da cera de laranja.

Tabela 3-1: Propriedades físicas da cera de laranja

Propriedades			
Ponto de derretimento [°C]	Ponto de congelamento [°C]	Valor de acidez (mg KOH/g cera)	Valor de saponificação (mg KOH/g cera)
45-57	45-55	8-20	70-110

Elaborado pelos autores com base em dados da Koster Keunen

È possível verificar na Tabela 3-1 que o valor de saponificação apresenta uma larga faixa de valores o que evidencia uma grande gama de diferentes compostos presentes na cera.

Tabela 3-2: Composição química da cera de laranja

Componente	Porcentagem (%)
Ácidos graxos livres, C-12 a C-26	6-15
Alcoóis livres	2-7
Carotenoides	0,5-2
Compostos naturais de fragrância	0,2-0,8
Esteróis livres	2-7
Ésteres de esteróis	5-18
Flavonoides	0,2-1
Fosfolipídios	0,5-2
Glicolipídios	0,5-2
Hidrocarbonetos, C-21 a C-33	8-15
Iso-monoesters, monoésteres insaturados e hidroxí-monoesters	50-65

Elaborado pelos autores com base em dados da Koster Keunen

Composição da cera de laranja

- Ácidos graxos livres, C-12 a C-26
- Alcoóis livres
- Carotenoides
- Compostos naturais de fragrância
- Esteróis livres
- Ésteres de esteróis
- Flavonoides
- Fosfolipídios
- Glicolipídios
- Hidrocarbonetos, C-21 a C-33

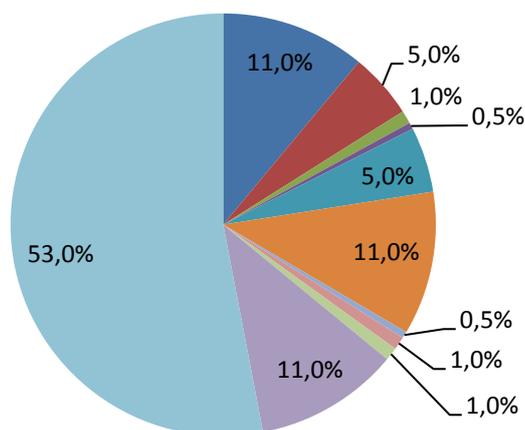


Figura 3-6: Composição química da cera de laranja
Elaborado pelos autores com base em dados da Koster Keunen

Como pode ser observado, na composição existem flavonoides, monoésteres insaturados e carotenoides. Todos estes absorvem a radiação ultravioleta. A cera apresenta altos coeficiente de extinção em comprimentos de onda inclusos na faixa do ultravioleta, logo garantirá propriedades de proteção solar. Por não ser classificada como pertencente a categoria I da FDA (U.S. Food and Drug Administration) a cera só pode ser utilizada em produtos para potencializar a proteção solar, assim diminuindo a concentração de componentes com o mesmo objetivo e de caráter sintético na formulação (KEUNEUN, 1993).

A cera também apresenta propriedades antioxidantes devido à presença dos componentes já citados como potencializadores de proteção UV. Ingredientes que sofrem oxidação ficam com aspecto rançoso, assim danificando o produto final. Dois testes foram feitos para comprovar estas propriedades. No primeiro a cera derretida foi submetida a uma auto-oxidação com uma vazão de ar de 100 cm³/minuto para constatar se havia formação dos subprodutos da oxidação. Para criar um ambiente suscetível à oxidação, um radical livre iniciador (peróxido de benzoíla) foi colocado na cera. Então, os valores de peróxido (quantidade de oxigênio peróxido/quilograma de cera) foram determinados e foi constatado que a cera não se auto-oxida. No segundo teste a cera foi incorporada em ácido linoléico (proporção de 5% de cera), que apresenta estabilidade térmica fraca e é altamente suscetível a oxidação. O mesmo teste foi feito para uma solução com 0,5% BHT e para outra a 5% de vitamina C, ambas conhecidamente antioxidantes. A cera de laranja apresentou menor valor de peróxido que as duas outras soluções ao longo do tempo, comprovando novamente a propriedade em questão (PULEO e PETERS, 1994).

Puleo e Peters (1994) afirmaram que a cera de laranja possui menos que 50 ppb (partículas por bilhão) de qualquer pesticida individualmente. Fazendo uma comparação com a lanolina, a U.S. Pharmacopeia permite 1 ppm (partículas por milhão) de um pesticida individualmente. Devido a este fato, esta cera pode ser considerada isenta de pesticidas.

Outro requisito bastante importante para a aplicação de um novo componente a um cosmético é a semelhança do mesmo com a pele humana. Esta similaridade facilita a ação do cosmético e previne o envelhecimento da pele. Cosméticos que são aplicados a pele geralmente são compostos por lipídios e surfactantes aquosos, que podem alterar os lipídios da epiderme. É vantajoso que os produtos possuam lipídios e surfactantes em forma de emulsão, pois desta forma a penetração no *estratum corneum* (camada mais externa da epiderme) se dará de forma mais rápida. Na Tabela 3-3 é possível constatar a evidente semelhança entre os lipídios presentes na pele humana e na cera de laranja (KEUNEN, 1993).

Tabela 3-3: Lipídios: pele humana e cera de laranja

Lipídio	Pele humana (%)	Cera de laranja (%)
Ácidos graxos livres	2-20	6-15
Ceramidas	10-22	-
Esqualeno	3-10	-
Ésteres complexos e triglicerídeos	12-25	-
Esteróis livres	2-10	4-8
Ésteres da cera	15-25	50-65
Ésteres dos esteróis	2-6	5-18
Fosfolipídios	3-6	0,5-2
Glicosphingolipídios I & II	2-7	0,5-2
Hidrocarbonetos	3-6	8-15
Sulfatos de colesterol	1-6	-

Elaborado pelos autores com base em dados de Koster Keunen

Analisando holisticamente essas características, a cera de laranja apresenta potencial para a utilização em cremes, loções, xampus, condicionadores, batons, sabonetes, cremes de barbear entre outros. Pode-se afirmar que esta cera é um ingrediente promissor na indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria E Cosméticos.

4 Pesquisa de mercado

4.1 O suco de laranja

Um breve estudo de mercado das indústrias de suco de laranja foi realizado neste trabalho, com intuito de mostrar o comportamento das indústrias no cenário atual e recente.

Com o acesso a informação mais rápida, através da internet e da mídia, cada vez mais os consumidores do mundo todo têm buscado dietas alimentares mais saudáveis. Nesse sentido, o suco de laranja, dentre tantas qualidades traz benefícios à saúde do consumidor beneficiando a sua comercialização. (CITRUSBR 2014)

Os gráficos a seguir apresentam os dados de exportação do suco de laranja para o período de janeiro de 2002 até dezembro de 2013. Os gráficos representam os valores totais para estes três tipos de suco de laranja: Sucos de laranja congelados não fermentados, Sucos de laranja não congelados com valor BRIX ≤ 20 e Outros sucos de laranja não fermentados. Essas categorias foram definidas pelo banco de dados Aliceweb.

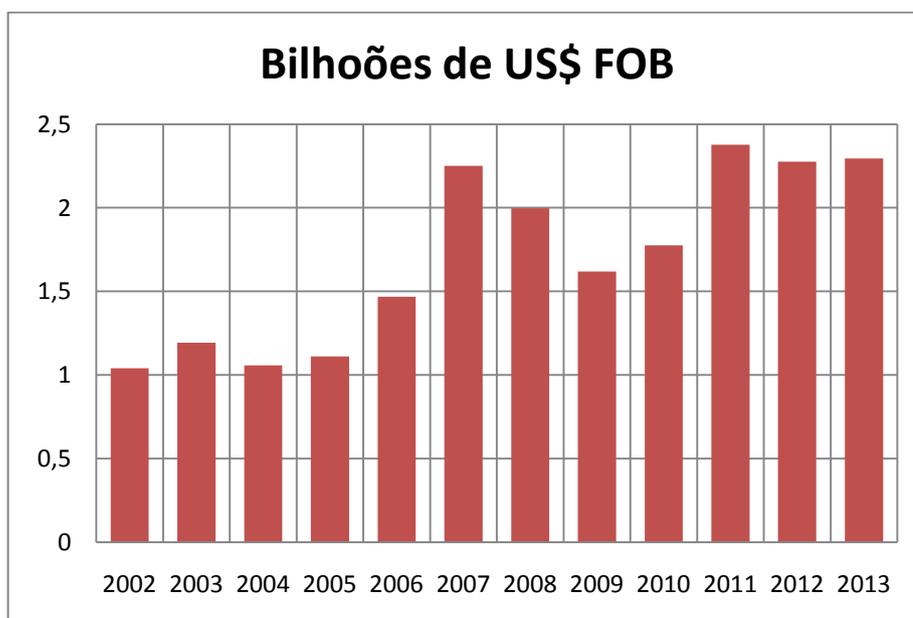


Figura 4-1: Exportação de suco de laranja em bilhões de dólares FOB
Elaborado pelos autores com base em dados de Aliceweb

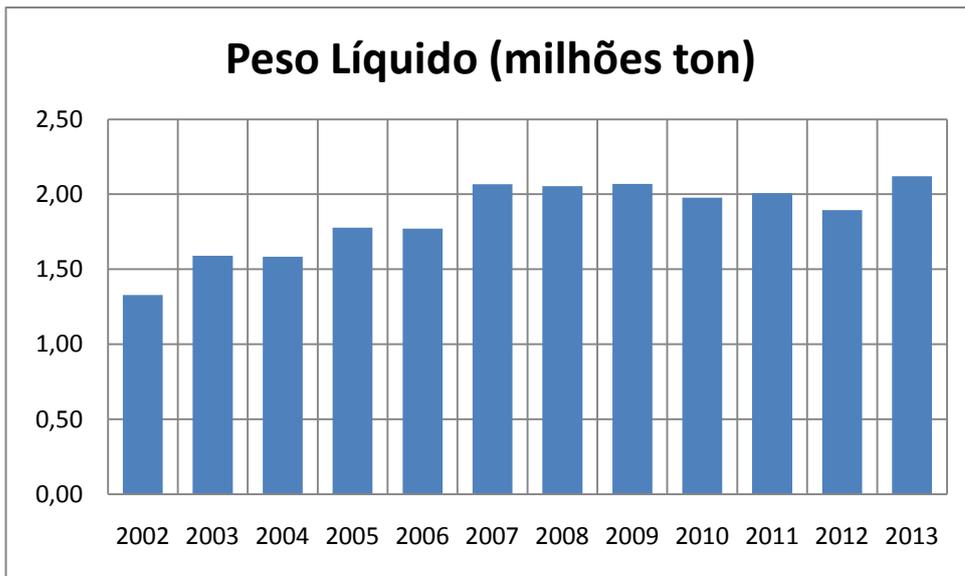


Figura 4-2: Dados volume exportado suco de laranja em toneladas
 Elaborado pelos autores com base em dados de Aliceweb

A partir dos dados de exportação dos diversos tipos de suco de laranja, pode-se visualizar uma tendência de crescimento no mercado de produção de suco de laranja.

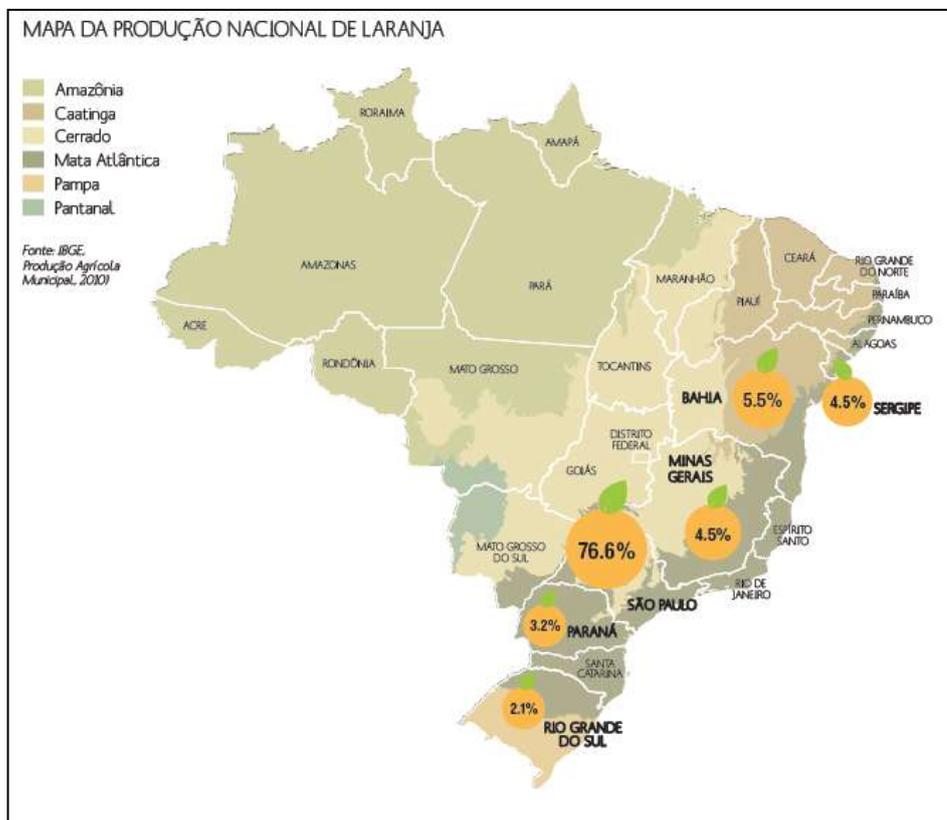


Figura 4-3: Mapa da produção de Laranja no Brasil
 Fonte: Suco de laranja Brasileiro: Na rota da sustentabilidade

O mapa mostrado na Figura 4-3, mostra a distribuição da produção de laranja pelo território brasileiro. Pode se notar uma grande concentração da produção na região do estado de São Paulo, área conhecida como cinturão citrícola brasileiro.

Para a safra de 2013, estimou-se um decréscimo na produção de laranja. Este decréscimo pode estar relacionado à expectativa de menor rendimento para produção da laranja, pois as produções dos dois anos anteriores foram boas e com isso, um estresse é causado nas arvores. Apesar disso o Brasil, ainda domina o mercado e possui o posto de maior de maior produtor de suco de laranja (USDA, 2013).

Bons indicadores para o mercado de suco de laranja brasileiro são os dados fornecidos pela USDA que faz previsões das produções e processamento de suco de laranja no Brasil e na Flórida, como será mostrado nas a seguir. (Os dados são apresentados em milhões de caixas de laranja – 40,8kg/cada).

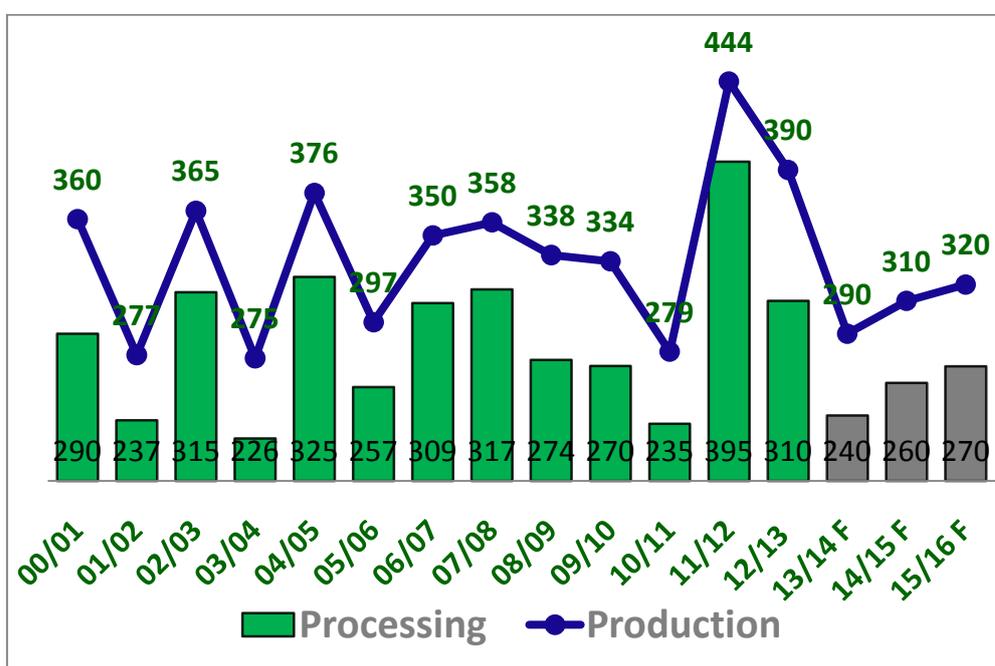


Figura 4-4: Processamento x Produção – Brasil

Fonte: USDA e Citrosuco

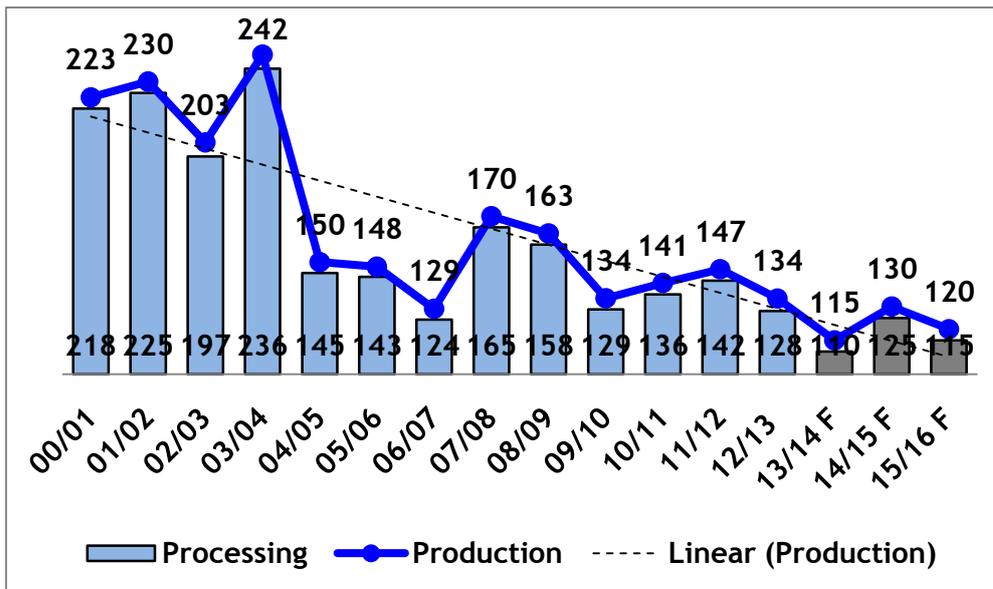


Figura 4-5: Processamento x Produção - Flórida

Fonte: USDA

As estimativas de decréscimo na produção da Flórida devido a uma doença causada aos pomares conhecida como Greening e também a um inverno bastante rigoroso para o início de 2014.

Segundo o presidente da ASSOCITRUS, mesmo com o decréscimo na produção o mercado está seguro, devido à preservação dos valores do suco de laranja, que asseguram a relação entre oferta e demanda. Uma vez assegurado na posição de maior exportador e com a expectativa de um bom ano para o setor em 2014 (INFORMATIVO ASSOCITRUS, 2014).

4.2 Estudo de setor com potencial de aproveitamento da cera de laranja: O Setor Cosmético

O setor de HPPC (Higiene Pessoal, Perfumaria E Cosméticos) mundial encontra-se em intensa expansão. Em 2011 o setor movimentou US\$ 425,9 bilhões, apresentando assim um crescimento de 9,84% em comparação ao ano anterior (ABIHPEC, 2012). Em se tratando de setor nacional, um fato que ilustra o seu vigor são os valores obtidos em 2009. Em meio a uma importante crise

mundial o setor continuou em expansão apresentando um crescimento de 3,2%, em relação a 2008 (ABIHPEC, 2010). Segundo pesquisa de mercado realizada pela ABIHPEC, a população brasileira gasta em média R\$150,00 por mês em produtos deste setor, o que é um valor altíssimo a julgar pelo fato de que até 2010, 72% da população brasileira vivia com apenas dois salários mínimos (IBGE, 2010).

A Indústria Brasileira de HPPC apresentou um crescimento vertiginoso na última década. Como pode ser visto na Figura 4-6, ocorreu um salto na movimentação de R\$ 9,7 bilhões em 2002 para R\$ 34 bilhões em 2012. Logo, um crescimento de 250% (ABIHPEC, 2013b).

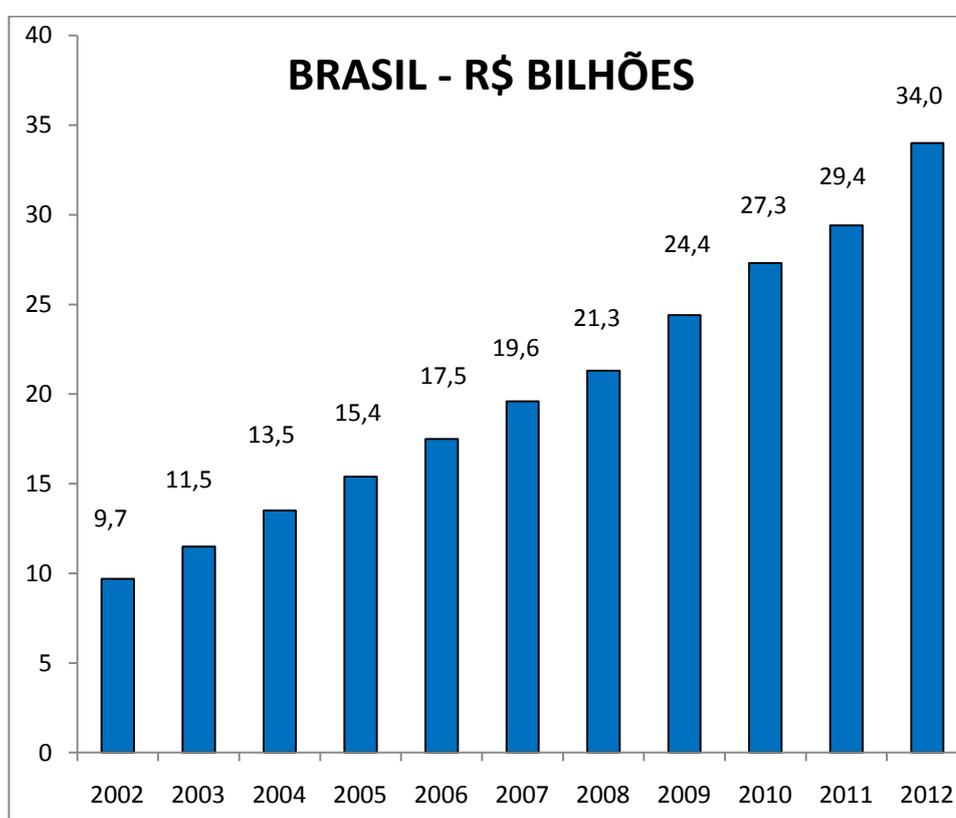


Figura 4-6: R\$ Bilhões movimentados pela indústria de HPPC - Brasil
Elaborado pelos autores com base em dados da ABIHPEC

Alguns fatores contribuíram para este crescimento do setor. Primeiramente, o aumento do poder aquisitivo e volume das classes C e D. A maior participação das mulheres no mercado de trabalho e a crescente utilização de tecnologias de ponta acarretando uma maior produtividade

também contribuíram para o aumento do setor. O Brasil apresenta constantemente inovações atendendo as necessidades do mercado e a demanda por produtos nacionais. Por último, o aumento da longevidade que traz uma busca por conservação de uma aparência jovial também é um fator importante a ser citado (ABIHPEC, 2013b).

A pesquisa de produtos e matérias-primas novas, como a cera de laranja, é um ponto focal deste setor tão promissor. Em 2012 as indústrias de HPPC aplicaram R\$13,6 milhões em ativos, Pesquisa e Desenvolvimento e fortalecimento de Marcas (ABIHPEC, 2013a).

Os maiores consumidores de produtos de HPPC brasileiros estão nas Américas, sendo o maior a Argentina. Na Tabela 4-1 estão apresentados os dez maiores destinos das exportações nacionais em 2012.

Tabela 4-1: Exportações brasileiras HPPC 2012 (FOB-US\$ milhões)

Países de destino	2012
Argentina	213
Chile	104
Venezuela	62
México	60
Colômbia	59
Peru	48
Paraguai	42
Panamá	30
Uruguai	28
Bolívia	27

Elaborado pelos autores com base em dados da ABIHPEC

No ranking mundial o Brasil ocupa o terceiro lugar superado somente pelos Estados Unidos e Japão. Já no ranking da América latina, que tem participação de 17,5% no cenário mundial, o país ocupa o primeiro lugar. Na Tabela 4-2 e na Tabela 4-3 podem ser vistas informações sobre preço ao consumidor e as participações das dez maiores potências do mundo no setor de HPPC em 2012 e também da América Latina, respectivamente (ABIHPEC, 2013a).

Tabela 4-2: Dez maiores do mundo - Preço ao consumidor US\$ Bilhões e participação

HPPC	2012 Preço ao consumidor [US\$ Bilhões]	Participação [%]
Mundo	433	-
Estados Unidos	69	15,9
Japão	47	10,9
Brasil	42	9,6
China	32	7,4
Alemanha	18	4,1
Reino Unido	17	3,9
França	16	3,7
Rússia	14	3,2
Itália	12	2,7
México	10	2,3
10 Maiores do mundo	277	63,7

Elaborado pelos autores com base em dados da ABIHPEC

**Tabela 4-3: Dez maiores da América Latina - Preço ao consumidor US\$
Milhões e participação**

HPPC	2012 Preço ao consumidor [US\$ Milhões]	Participação [%]
América Latina	75761	-
Brasil	41750	55,1
México	9930	13,1
Argentina	5306	7,0
Venezuela	4757	6,3
Colômbia	3980	5,3
Chile	2801	3,7
Peru	2238	3,0
Equador	1015	1,3
Guatemala	533	0,7
Republica Dominicana	497	0,7
10 Maiores da América Latina	72, 807	96,1

Elaborado pelos autores com base em dados da ABIHPEC

Elaborado pelos autores com base em dados da ABIHPEC

Neste, contexto é possível afirmar que a tendência do setor analisado é crescer. Logo, a procura por matérias-primas e inovações segue o mesmo caminho. A cera de laranja se insere nesse cenário com expectativas bastante positivas, sendo bem acolhida por um setor que vem apresentando demanda crescente.

4.3 As ceras

A busca mercadológica do mercado de ceras foi realizada principalmente a partir do banco de dados Aliceweb. Nesta pesquisa foram incluídos todos os tipos de cera cadastradas neste banco de dados de acordo com a classificação NCM (Nomenclatura comum ao MERCOSUL), são elas: 15211000, 15219011, 15219019, 15219090, 27129000, 34042010, 34042020, 34049012, 34049014, 34049019 e 34049029.

Uma vez que estes dados englobam todo o mercado de ceras no Brasil, pode-se analisar com uma boa precisão a situação deste mercado, através dos dados mostrados a seguir:

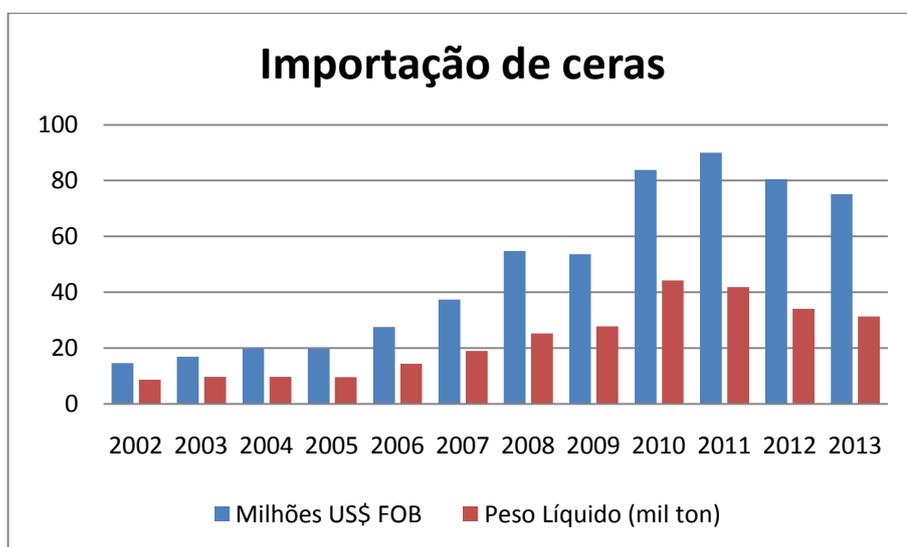


Figura 4-7: Dados de Importação de ceras
Elaborado pelos autores com base em dados de Aliceweb

Primeiramente, os dados das importações das ceras através do período de janeiro de 2002 a dezembro de 2013 mostram que o volume de importação do mercado teve uma crescente até aproximadamente o ano de 2010. A partir de então, pôde-se observar um decréscimo neste volume de importações. Tal fato pode vir a ser explicado por uma tendência de auto-suficiência do mercado interno, diminuindo, portanto a necessidade de importações.

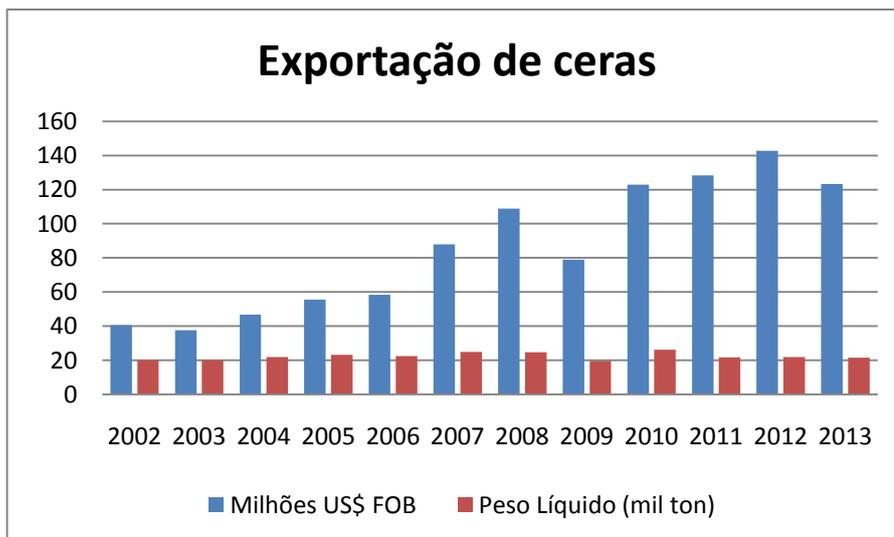


Figura 4-8: Dados de exportação de ceras
Elaborado pelos autores com base em dados de Aliceweb

Os dados de exportação evidenciados na Figura 4-9, porém mostram que o volume das exportações tem se mantido constante ao longo dos últimos 12 anos, em torno de 22mil toneladas. Mesmo mantido o volume uma valorização do preço de mercado das ceras pode ser observado.

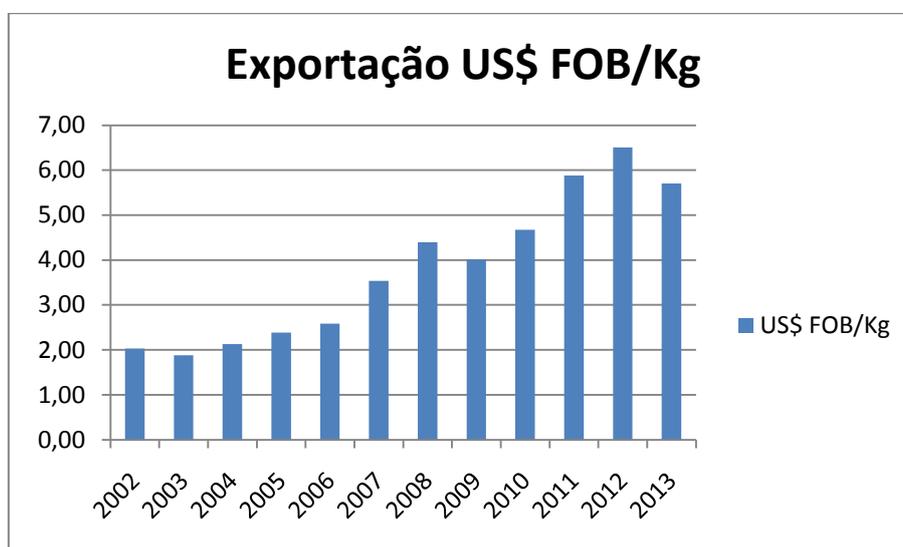


Figura 4-9: Exportação US\$ FOB/Kg
Elaborado pelos autores com base em dados de Aliceweb

Uma vez que diversos tipos de cera são levados em consideração nessas análises, não se pode afirmar exatamente qual delas possui um maior peso nessa valorização. No entanto, uma análise global, como mostrada na

Figura 4-9 ilustra a valorização do preço das ceras ao longo dos anos. Este aumento dos preços pode ser justificado por um aumento da demanda em escala mundial tornando o preço médio das ceras mais alto.

Tais fatos mostram o potencial do mercado de ceras no Brasil, atraindo possivelmente investidores e evidenciando a possibilidade de crescimento do mesmo.

4.4 As ceras vegetais

Foi feita a pesquisa pelo ALICEWEB, procurando dados do produto Ceras Vegetal que possui o NCM 1521.10.00. De acordo com a PORTARIA Nº 7, DE 10 DE SETEMBRO DE 2002 do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior Secretaria de Comércio Exterior (2002) o NCM correspondente a este produto representa exclusivamente a cera de carnaúba. Isto se deve ao fato desta cera ser a única que possui dimensão representativa no panorama de ceras vegetais brasileiras.

A cera de carnaúba tem papel importante nas exportações nacionais. Sua demanda é descrita de forma peculiar, já que este mercado caracteriza-se como unilateral. O Brasil é o único produtor desta cera o colocando em posição de vantagem (MATHEUS NETO, 2013).

Na Tabela 4-4, na Figura 4-10 e Figura 4-11abaixo é possível ver o peso líquido exportado e a quantidade de dólares arrecadados com a exportação.

Tabela 4-4: Dados da exportação de ceras vegetais entre 2003 e 2013

Ano	Peso Líquido (kg)	US\$ FOB
2003	13.634.335	24.089.946
2004	14.288.115	30.488.641
2005	14.886.006	39.324.972
2006	16.029.225	43.312.289
2007	15.468.109	68.091.612
2008	15.195.092	85.235.547
2009	12.244.880	60.508.256
2010	17.661.486	100.399.640
2011	15.827.995	108.108.119
2012	15.288.606	119.411.137
2013	14.236.182	90.884.622

Elaborado pelos autores com base em dados da ALICEWEB

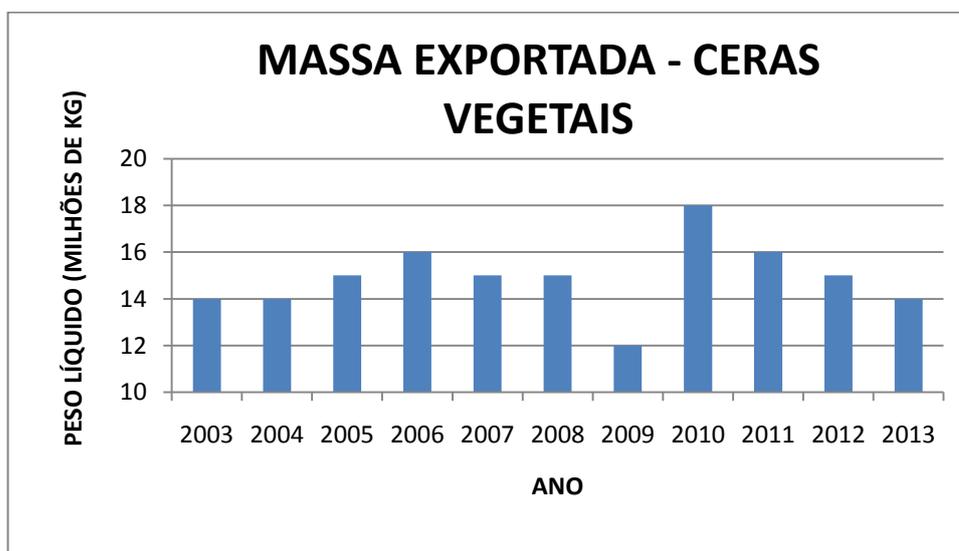


Figura 4-10: Massa exportada de ceras vegetais entre 2003 e 2013

Elaborado pelos autores com base em dados da ALICEWEB

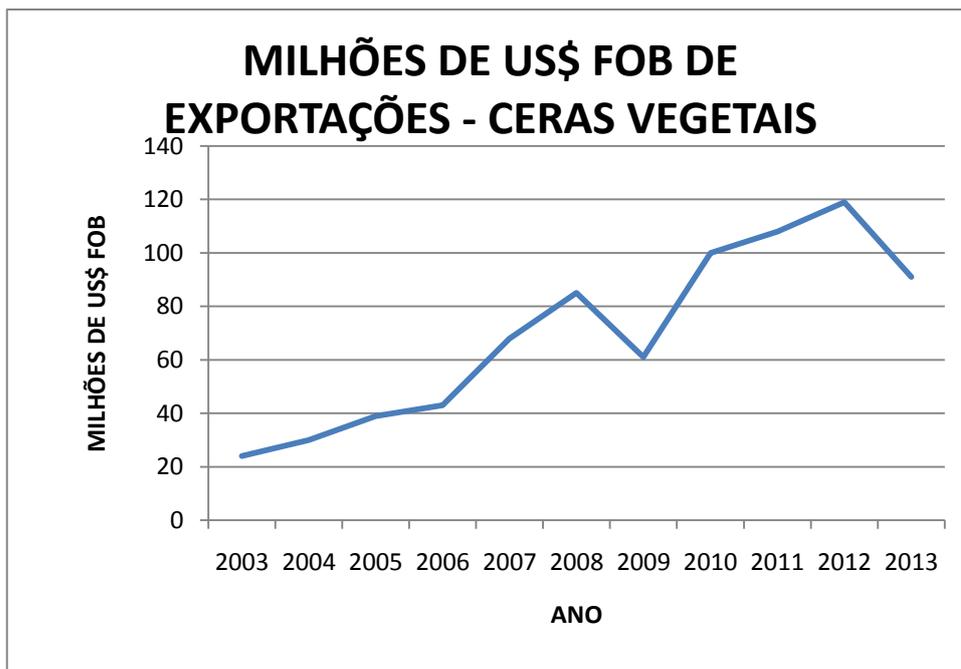


Figura 4-11: Milhões de US\$ FOB de exportações de ceras vegetais
Elaborado pelos autores com base em dados da ALICEWEB

Analisando os gráficos, é notável que apesar da queda registrada em alguns breves trechos, a tendência é o aumento das exportações. Isto explicita o crescimento da demanda exterior por esta cera, o que condiz com a já discutida busca crescente por produtos amigáveis ao meio-ambiente além de outros fatores como a efetiva qualidade da cera em questão. Na Figura 4-12 podem ser vistos os maiores consumidores desta cera brasileira.

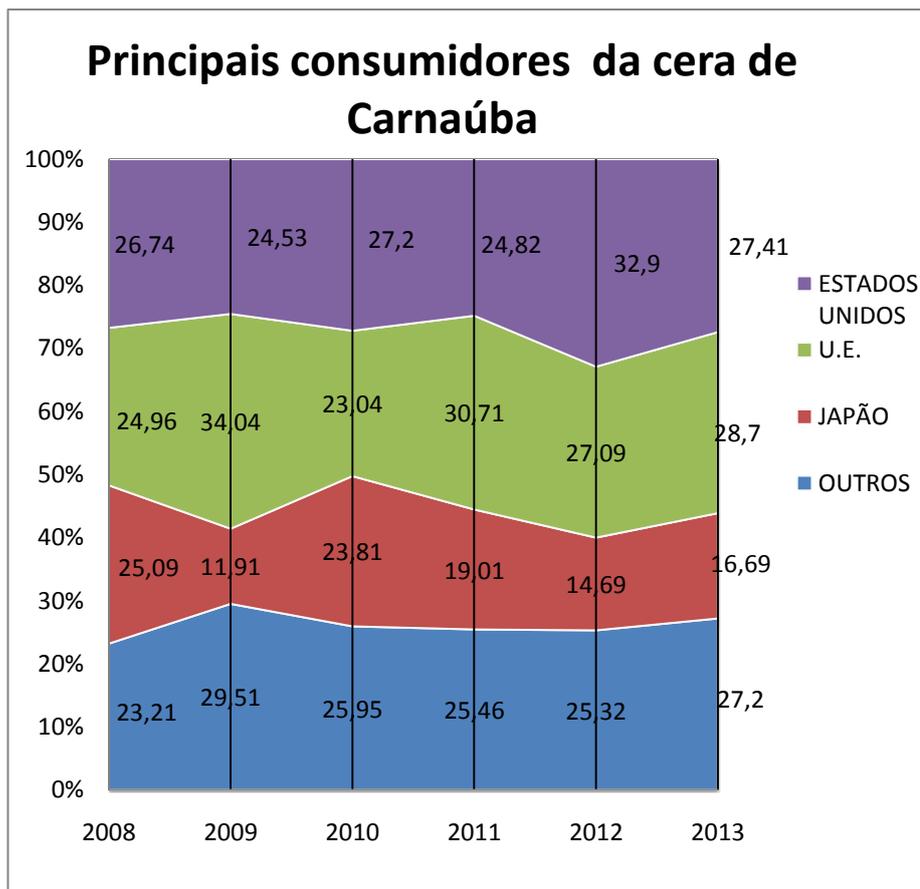


Figura 4-12: Principais destinos da cera de carnaúba entre 2008 e 2013
 Elaborado pelos autores com base em dados da ALICEWEB

A cera de laranja tomaria parte neste mercado sendo uma nova opção de cera vegetal, podendo vir a deslocar parte da origem das exportações de ceras vegetais do nordeste para o sudeste.

5 Estudo de caso: Citrosuco

A empresa Citrosuco tem sua história iniciada por volta de 1932, quando Carl Fischer adquiriu suas primeiras fazendas dedicadas à citricultura. O patrimônio do grupo continuava a crescer, e em 1963 a primeira fábrica do grupo começou a ser construída em Matão – São Paulo. Esse investimento ocorreu juntamente com outros grupos: Pasco Packing Company; e Eckes; as quais viriam a ser adquiridas pelo grupo Fischer posteriormente (CITROSUCO, 2014).

O grupo teve a eficiência em sua logística incrivelmente aumentada, após os investimentos em armazenagem e transporte de seus produtos. Para tal, a empresa adquiriu navios próprios para escoamento da produção; um terminal exclusivo no porto de Santos, outros dois situados nos EUA (Wilmington e Tampa), um na Europa (Ghent – Bélgica) e um no Japão em Toyohashi. Com isso, a Citrosuco se tornava a grande potência em produção e exportação de suco em território nacional.

Devido a boas gestões de Carl Fischer e de seu filho Carlos Guilherme Eduardo Fischer a empresa ainda destaca-se no mercado nacional sendo uma das três maiores produtoras de suco de laranja – Citrosuco, Cutrale e Louis Dreyfus Citrus.

Em 2010, a Citrosuco (grupo Fischer) e a Citrovita (Grupo Votorantin) anunciaram um contrato de fusão entre as duas empresas. Com a fusão a empresa exportara 40% do total de suco de laranja produzido em território nacional, equivalente a um total de 25% do volume total de suco de laranja consumido no mundo. Atualmente a Citrosuco possui fábricas em Matão, Limeira e Araras, todas no Estado de São Paulo; Videira em Santa Catarina e Lake Wales na Flórida, EUA.

Vale ressaltar que praticamente toda a produção das fábricas da Citrosuco é destinada à exportação, tendo como maiores destinos: a Europa (70%), os EUA (10%) e a Ásia (10%). Os 10% restantes estão divididos entre

outros destinos menos representativos. O consumo do mercado interno é muito baixo e isso se deve a diversos fatores. Um deles é o fácil acesso dos consumidores a laranja *in natura* a preços bastante acessíveis. Outro fator que poderia ser mencionado é a falta de incentivos do governo quanto ao consumo de suco de laranja, onde esse poderia ser incluído na cesta básica ou, por exemplo, na merenda escolar. Um aumento do consumo do suco de laranja para o mercado interno pode significar uma redução de gastos com transporte já que atualmente o custo de escoamento de produção, à Europa, por exemplo, é de US\$100/ton.

A campanha de produção do suco de laranja dura cerca de oito meses, para tal é necessário processar diferentes tipos de laranja. Dentre aquelas processadas, podem ser citadas: Laranja, Hamlin, Laranja Pêra, Laranja Valência, Laranja Natal, ou seja, *Citrus sinensis* (nome dado a uma gama de variações de laranjas). Alguns países tem uma regulamentação menos rígida quanto ao conteúdo do suco e aceitam o processamento de tangerina e outras frutas juntamente com a laranja para a produção de “suco de frutas cítricas”.

Em janeiro de 2014, uma visita técnica à fábrica de Araras da Citrosuco, foi realizada pelos autores. Dentre tantos aspectos esta visita visou um maior entendimento do conceito de produção de suco de laranja e do objeto de estudo desse trabalho, a cera de laranja.

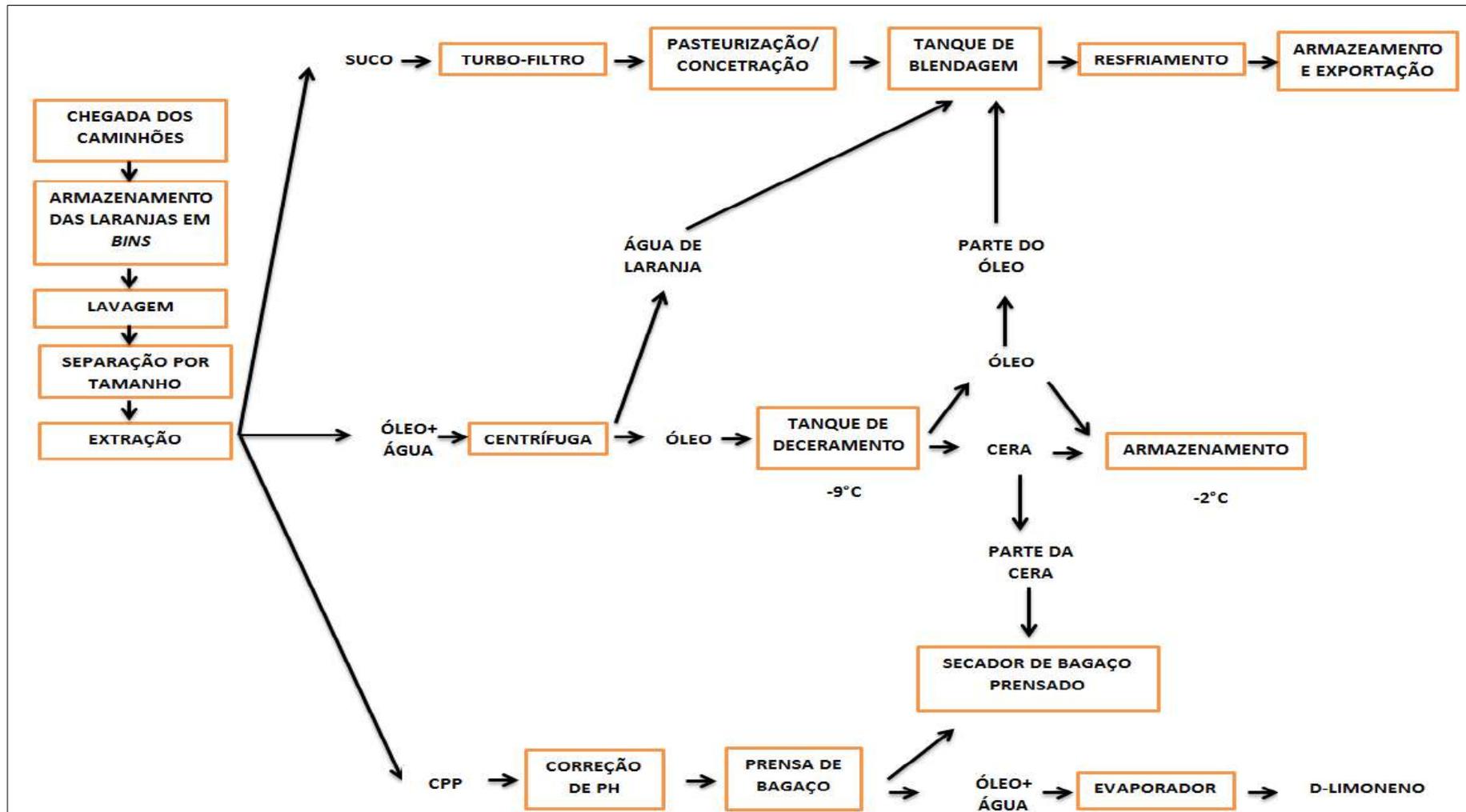


Figura 5-1: Fluxograma de produção de suco de laranja e seus subprodutos
 Autoria própria

Durante a campanha diversos caminhões chegam carregados de laranja as fabricas da Citrosuco, assim que chegam as fabricas passam por uma etapa de pesagem e de amostragem da laranja. Esta etapa é de grande importância para o processo, pois nela define-se o tamanho, o tipo e a qualidade da laranja recém chegada à fábrica. Com isso, as laranjas podem ser destinadas aos silos corretos.

As laranjas podem ficar armazenadas nos silos por um período máximo de 48 horas, mas idealmente as laranjas devem ser processadas o quanto antes, para evitar que estraguem ou que percam qualidade.

Antes de iniciar o processo de produção do suco, as laranjas passam por um processo de lavagem, posteriormente são encaminhadas para uma etapa de seleção que é feita manualmente. Em seguida passam por uma esteira que as seleciona por tamanho.

Depois que as etapas iniciais de preparação para a extração do suco de laranja já foram completadas, o próximo passo é a extração em si. As laranjas correm por esteiras pelas quais são destinadas as maquinas extratoras que fazem a extração laranja a laranja. A fábrica da Citrosuco de Araras, através de suas quatro linhas de 15 máquinas extratoras, chega a processar 30000 laranjas por minuto. A partir da extração, três diferentes correntes são geradas: suco, bagaço e emulsão óleo e água. Cada uma destas correntes fornecerá diferentes produtos.

A primeira corrente, a do suco, procede para uma turbo filtração seguida por etapas de pasteurização e concentração. Nas etapas de pasteurização (aquecimento de 98-104 °C em períodos de 7 a 14 segundos) e concentração (12° Brix a 65,5-66,5° Brix) ocorre perda dos componentes mais voláteis que conferem aroma e sabor ao suco. Estas características serão posteriormente repostas pela adição de óleos e essências na etapa seguinte referente ao tanque de blendagem. Uma vez rearomatizado e resaborizado o FCOJ já pode ser estocado a -14°C e posteriormente exportado.

Na segunda corrente, a emulsão óleo e água é produzida através de uma lavagem da casca da laranja. Essa emulsão é direcionada a uma centrífuga onde separa-se dos óleos essenciais uma parte aquosa – a água de laranja. Como mencionado anteriormente, os óleos essenciais e água de laranja são os produtos responsáveis pela ressaborização e rearomatização do FCOJ.

Esse óleo essencial prossegue para grandes tanques de remoção de cera de laranja, onde estes são conhecidos como tanques deceramento e operam a temperaturas bem baixas (cerca de -9° C), para favorecer a decantação e remoção da cera. A cera de laranja é o produto de fundo dos tanques e os óleos são removidos por válvulas superiores.

A terceira corrente do processo, referente ao bagaço, destina-se a produção de CPP e de D-limoneno. Este resíduo é destinado a uma unidade de correção de pH, em seguida passa por uma prensa a qual forma duas correntes. A fase líquida procede a uma evaporação e gera-se como produto o D-limoneno. A outra fase, por sua vez passa por uma etapa de secagem e forma os pellets que são vendidos como ração animal. Durante a secagem deste bagaço pode-se adicionar cera de laranja para favorecer a formação dos pellets, devido às suas características de aderência.

Atualmente, através de suas diversas fábricas a Citrosuco tem como principais produtos dois tipos de suco: o *Frozen concentrate Orange juice* (FCOJ) e o *Not from concentrate* (NFC).

Apesar do nome, o FCOJ não é exatamente um suco congelado, pois devido à altíssima concentração de sólidos, que chega a ser 66%, o mesmo não congela e assim apresenta um aspecto parecido com um melaço. As características do suco variam de acordo com a especificação requerida pelo cliente. A logística de transporte do suco de laranja é favorecida, quando o suco é exportado sob essa forma concentrada (FCOJ), uma maior concentração em sólidos implica em um menor volume de solução.



Figura 5-2: FCOJ

Foto tirada pelos autores em visita a fábrica da Citrosuco

Além destes produtos principais na cadeia produtiva do suco de laranja diversos outros subprodutos são gerados. Pode-se citar, por exemplo: Óleos essenciais da casca de laranja, citrus terpeno (também conhecido como D-limoneno), essências de fase óleo e aquosa (obtidas da fase de concentração do suco de laranja), álcool de laranja, o *Citrus Pulp Pellets* – CPP (Polpa Cítrica Peletizada) e cera de laranja. A Tabela 5-1 ilustra características, aplicações e os preços de mercado destes subprodutos.

Tabela 5-1 - Os subprodutos da laranja

Produto Principal	Subprodutos	Características	Aplicação	Valor comercial
Óleo Essencial	Óleo de laranja prensado à frio	Alta concentração em aldeídos: Min 1,2%	Saborização	USD 5-6/kg
	Óleo de laranja prensado à frio	Transparente (baixa concentração em aldeídos)	Fragrâncias	USD 5-6/kg
	Óleo de laranja concentrado	5x, 8x, 10x	Aromatização e saborização	USD 12-30/kg
	Terpeno de laranja	D-Limoneno (98%)	Perfumaria, Química fina	USD 3,5-4/kg
Cítrus Terpeno	D-Limoneno padrão	Aldeídos 92-95%	Solventes, detergentes	USD 3-4/kg
	Resina	Oxidada, amarelada	Pneus, gomas de mascar, colas	USD 2-3/kg
Fase Oleosa	Óleo de laranja essencial	Butirato de etila, valenceno	Saborização e fragrâncias	USD 8-10/kg
	Terpeno especial	Rico em valenceno	Perfumes - Nucaton	USD 80/kg
Fase Aquosa	Fase aquosa padrão	GL – 10%	Aromatização	USD 1/kg
	Fase aquosa em álcool	GL – 95%	Combustível	USD 0,9/kg
Álcool	Álcool padrão	Sem qualidade alimentar. Metanol	Combustível	USD 0,5/kg
	Álcool especial	Qualidade alimentar - neutra	Consumo	USD 1/kg
	Álcool amílico	Sem qualidade alimentar	Combustível	USD 0,8/kg
CPP	CPP seco	Umidade: Max 12%	Ração de gado, ração animal, formicida	USD 125/mt
	Bagaço Úmido	Umidade: Min 80%	Pectina	USD 15/mt

Fonte: Adaptado de Citrosuco

O citrus terpeno (D-limoneno) apresenta fórmula química $C_{10}H_{16}$ pode ser representada estruturalmente pela Figura 5-3. Sua produção se dá através da prensagem da casca da laranja na qual um óleo é, portanto, extraído. Esse prensado é encaminhado a uma unidade de arraste a vapor, que remove todo óleo remanescente da casca. Quando o vapor é condensado, este arrasta uma fração da cera contendo óleos essenciais, a qual é formada por

aproximadamente 95-98% de D-limoneno. Para se produzir 1kg de cítrus terpeno são necessários aproximadamente 480kg de laranja (12 caixas de laranja – onde cada caixa pesa cerca de 40,8kg).

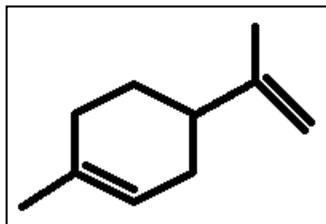


Figura 5-3: D-limoneno
Autoria própria

Dentre tantas aplicações o D-limoneno pode ser usado como solvente químico, como produto de limpeza (para remover marcas de pneu, resíduos de gomas de mascar, graxa, etc.), pesticida, cola, removedor de odores, tratamento de águas residuais, removedor de maquiagem, etc. Sua vantagem, perante produtos semelhantes é o fato de ser um produto de origem vegetal não-tóxico ao meio ambiente.

Os óleos essenciais podem ser utilizados para resaborizar e rearomatizar os sucos de laranja, uma vez que, ao realizar o processo de concentração destes, os componentes voláteis responsáveis por sabor e aroma são evaporados. Estas características podem ser restituídas através do uso de óleos essenciais. A cera de laranja pode ser obtida a partir deste óleo. Na Figura 5-4, pode se verificar um fluxograma fornecido pela Citrosuco para a produção de óleo essencial, na qual é possível visualizar também como a cera de laranja pode ser produzida.

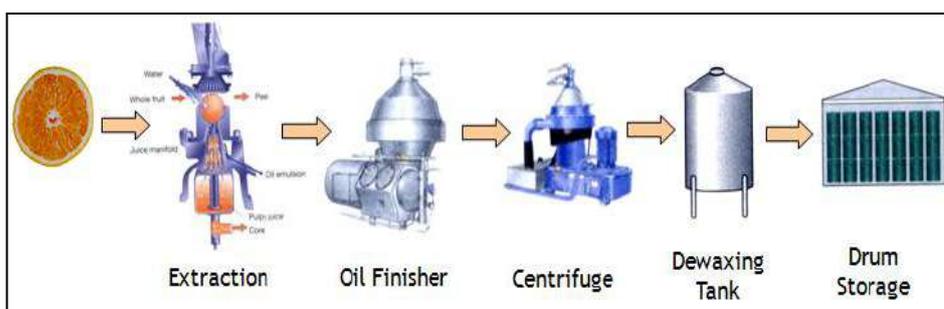


Figura 5-4: Produção de óleo essencial
Fonte: Citrosuco

Na Figura 5-4, é ilustra-se a produção de óleo essencial de laranja, proveniente da emulsão óleo e água (uma das três correntes resultantes da extração). Essa a corrente de processo que contém a cera de laranja. A emulsão segue para etapas de acabamento e centrifugação, com essas etapas pode-se, então, separar a água do óleo. O óleo é levado a uma etapa de deceramento (que ocorre no *dewaxing tank*) onde a cera de laranja pode ser, finalmente obtida. Os tanques de deceramento operam a temperaturas baixas (cerca de -9°C) realizando a separação cera/óleo através do processo de decantação.

Pode-se dizer, então, que a cera de laranja, objeto de estudo deste trabalho, é co-produzida com o óleo essencial de laranja. O rendimento da separação cera/óleo é de aproximadamente 3-5% de cera. Sabe-se também, que para 400 kg de laranja processadas produz-se 1 kg de óleo, do qual pode se retirar 30-50g de cera. Este rendimento pode não parecer muito grande, porém ao se considerar o tamanho da produção de suco de laranja brasileira, pode se verificar também um grande volume na produção de cera.

Para efeito de calculo, estima-se que a produção anual brasileira destina a produção de suco seja cerca 240 – 300 milhões de caixas de laranja – uma caixa de laranja possui 40,8kg aproximadamente. Com esta cifra, calcula-se um volume **734.400 a 1.530.000 toneladas de cera de laranja/ano**.

A cera produzida pode apresentar dois aspectos, o primeiro é um pouco mais viscoso ainda com grande concentração de óleo essencial como visto na Figura 5-5 que faz uma comparação do óleo com e sem cera. O segundo aspecto apresentado pela cera é de um produto bem mais compactado, com uma menor concentração de óleo, que é preparada em laboratório, uma espécie borra - Figura 5-5.



Figura 5-5: Óleo com (esquerda) e sem (direita) cera de laranja
Fonte: Citrosuco

O óleo sem cera é facilmente oxidado evidenciando, portanto, uma importante característica da mesma: o seu potencial antioxidante. Pensando nisso, algumas aplicações da cera já são propostas pela Citrosuco, como, por exemplo, a utilização da mesma como um agente para aumentar o prazo de validade dos produtos (*shelf life*). Atualmente, devido à outra característica da cera – o alto poder de aderência – a cera é adicionada ao CPP, favorecendo a peletização (aglutinação) do mesmo.

Dentre os subprodutos do suco de laranja, o CPP é aquele que apresenta um maior volume (aproximadamente 4 kg para cada 400 kg de laranja). O CPP é utilizado como ração animal para gado (60% para boi de engorda e 40% vacas produtoras de leite), porém de acordo com estudos da empresa este vem se mostrando com grande potencial para ser aplicado não só ao gado, mas também para ração de animais domésticos.

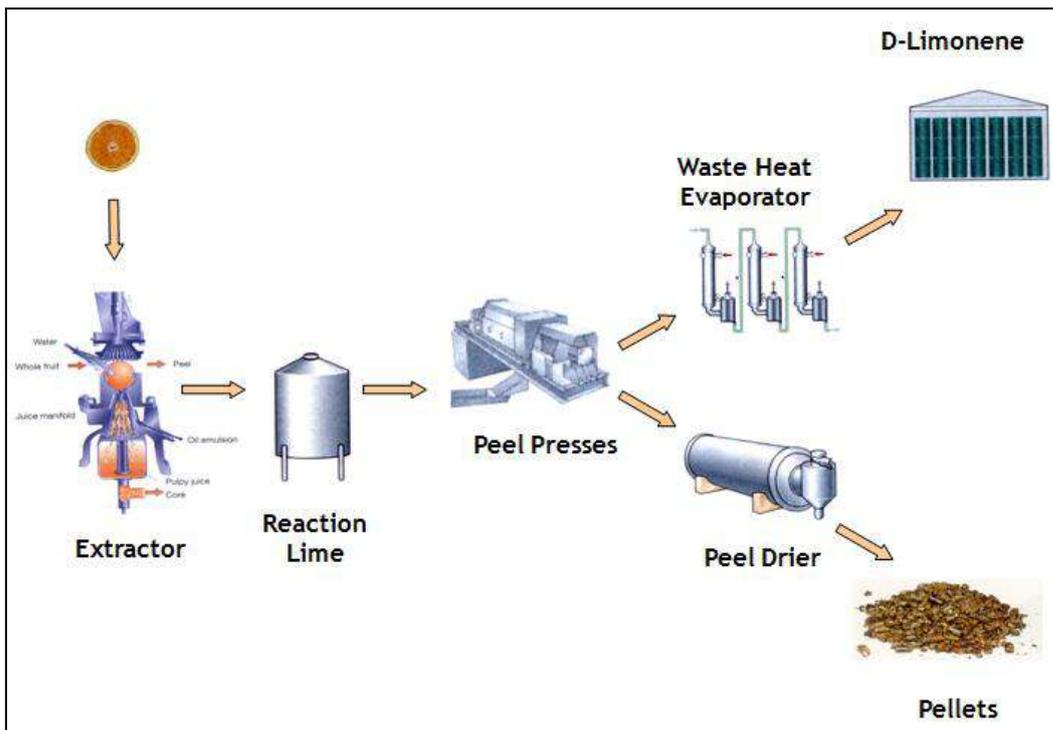


Figura 5-6: Produção de CPP

Fonte: Citrosuco

A Figura 5-6, ilustra em que parte do processo de produção de suco de laranja a cera de laranja é atualmente reinserida na cadeia produtiva de suco: na produção de *Pellets*, como já mencionado anteriormente. Para tal, a cera é adicionada nos secadores de bbaço.

6 Caracterização da cera

Após realizar uma caracterização organoléptica da cera de laranja é possível afirmar que ela apresenta uma cor laranja escura e tem um odor bastante forte e característico da fruta.

Esta cera possui textura pastosa e grande poder de aderência. Esta última característica gerou algumas dificuldades na realização dos procedimentos descritos a seguir.



Figura 6-1: Foto da cera de laranja bruta
Autoria própria

6.1 Índice de acidez

O índice de acidez é um indicador de conteúdo de ácidos graxos livres, monoésteres, poliésteres ácidos presentes na cera (BARROS; NUNES; COSTA, 2009). É expresso pela relação de massa de KOH em miligramas, requerida para neutralizar um grama da substância analisada, por massa de amostra.

Abaixo está a descrição do procedimento relatado por Warth (1960)

6.1.1 Materiais

- 3 *erlenmeyers* de 250 mL
- Chapa de aquecimento
- Pipeta
- Proveta

- Balança analítica
- Vidro de relógio
- Espátula

6.1.2 Métodos

Foram aquecidos aproximadamente 2 gramas ($m_1 = 2,0533\text{g}$; $m_2 = 2,0432\text{g}$) de cera com 50 mL de uma solução 50%v/v de tolueno e metanol em um *erlenmeyer* de 250 mL até ocorrer a solubilização. Em seguida, 5 gotas de fenolftaleína foram adicionadas a mistura e ela foi titulada contra um solução de NaOH 0,1M sob agitação vigorosa.

Para preparar a solução NaOH 0,1 mol.L⁻¹ utilizou-se uma solução mais concentrada de mesmo soluto 50% p/p, também preparada no laboratório a partir de 50g de NaOH e volume 50 mL de água (aproximadamente 50g, em temperatura ambiente).

Assim para a preparação de 1L de solução 0,1 mol.L⁻¹ são necessários aproximadamente 6,5 mL da solução de maior concentração.

A solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foi utilizada como titulante da prática de índice de acidez, porém segundo a American oil Chemists Society (AOCS). O índice de acidez é calculado em bases de unidade de mg KOH/g de material analisado. Portanto, a formula de calculo do mesmo foi corrigido.

A substituição da solução de KOH 0,1 mol.L⁻¹ por outra de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ se deu devido a semelhança de propriedades químicas entre elas, uma vez que os elementos Na e K, apresentam a mesma valência e fazem parte da mesma família da tabela periódica.

O titulante, solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, foi padronizado através de uma titulação com Biftalato de potássio cuja concentração era conhecida. Todo o método experimental foi baseado no livro de Warth, 1960. Os cálculos referentes a essa padronização são mostrados abaixo:

$$M_{\text{bif}} \cdot V_{\text{Bif}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} ,$$

onde $V_{\text{Bif}} = 25,00 \text{ mL}$; $M_{\text{bif}} =$; $M_{\text{bif}} = 0,0883$ e o volume concordante final de solução de NaOH foi de $V_{\text{NaOH}} = 21,05 \text{ mL}$. Com isso a solução de NaOH apresenta uma concentração molar igual $M_{\text{NaOH}} = 0,1048 \text{ mol.L}^{-1}$.

Durante o experimento de índice de acidez, propriamente dito, foi definido como ponto de viragem quando a solução adquiriu uma cor rosa amarronzada, a duplicata do mesmo foi realizada. Paralelamente, em outro *erlenmeyer* foi feita a titulação do branco. Os volumes obtidos encontram-se abaixo:

$$\text{Volume da titulação do branco: } V_b = 0,5 \text{ mL}$$

$$\text{Volumes da titulante para o I.A.: } V_{c1} = 9,7 \text{ mL}; V_{c2} = 9,5 \text{ mL}$$

Sendo,

$$m_1 = 2,0533\text{g} \text{ e } m_2 = 2,0432\text{g}$$

Com isso, o índice pode então ser calculado através da seguinte fórmula:

$$I.A. = \frac{V_c \times M \times 40}{m}$$

$$I.A. 1 = \frac{9,7 \times 0,1048 \times 40}{m_1} = \frac{9,7 \times 0,1048 \times 40}{2,0533} = 19,80 \text{ mg de NaOH/g de cera}$$

$$I.A. 2 = \frac{V_{c2} \times 0,1048 \times 40}{m_2} = \frac{9,5 \times 0,1048 \times 40}{2,0432} = 19,49 \text{ mg de NaOH/g de cera}$$

Logo,

$$I.A. = \frac{I.A.1 + I.A.2}{2} = 19,64 \text{ mg de NaOH/g de cera}$$

Porém, como mencionado previamente, o índice de acidez conforme padronizado pela AOCS deve-se efetuar a correção de unidades.

O fator de correção será então dado por: 56 mg KOH/40 mg de NaOH=1,4 e o I.A. pode ser recalculado para o valor padronizado:

$$I. A. = 19,68 \times 1,4 = 27,50 \text{ mg de KOH/g de cera}$$

$$I. A. = 27,50 \text{ mg de KOH/g de cera}$$

6.1.3 Resultados e discussão

O valor de 27,50 mg de KOH/g de cera obtido para o índice de acidez encontra-se próximo a faixa estimada pelos dados publicados pela empresa Koster Keunen, ilustrados na

Tabela 3-1. Vale ressaltar que a empresa Koster Keunen não forneceu dados sobre o tipo de laranja utilizado para produzir a cera, nem os parâmetros para a fabricação da mesma. Logo, não é devido comparar os resultados do artigo com os obtidos experimentalmente.

Os dados do artigo, porém, são um bom indicativo para mostrar a coerência do resultado para o índice de acidez.

6.2 Índice de saponificação

Este índice é um indicador de ácidos graxos livres e ácidos graxos esterificados que são liberados no processo de saponificação (BARROS, NUNES, COSTA, 2009).

De acordo com Warth (1960) o numero de saponificação é relação entre o numero de miligramas de KOH necessárias para hidrolisar 1g de cera. Além disso, a AOCS (American oil Chemists Society) também padroniza o procedimento para índice de saponificação pelo documento AOCS Cd-3-25.

O procedimento para ceras segue os mesmos passos que os procedimentos para óleos, exceto pela escolha de solvente. Mais de um procedimento são citados por Warth (1960) entre eles Berg e Wand, onde este

segundo foi o método adotado. Uma descrição deste método será apresentada nos tópicos a seguir.

6.2.1 Materiais

- 1 erlenmeyer de 250 mL
- 2 balões de fundo redondo de 250 mL
- Balão volumétrico de 1 L
- Chapa de aquecimento
- Pipeta
- Proveta
- Coluna de refluxo
- Recipiente de vidro para banho-maria
- Balança analítica
- Vidro de relógio
- Espátula

6.2.2 Métodos

Uma massa de aproximadamente 2g de cera deve ser adicionada a um erlenmeyer de 250 mL, para que a mesma seja dissolvida em 10 mL solvente adequado, para esse experimento, o solvente utilizado foi o tolueno.

Uma vez solubilizada a cera, essa mistura pode ser transferida para um balão de fundo redondo. Juntamente com essa mistura, 25 mL de uma solução de KOH alcoólica 0,7M deveria ser adicionada ao balão.

Em um segundo balão foram adicionados 10 mL de tolueno e 25 mL de KOH 0,7M alcoólico, referente ao teste do branco. Os dois frascos foram posicionados sob colunas de refluxo e lá permaneceram por duas horas para assim completar a saponificação. O tempo reacional começou e ser contado apenas após o começo do refluxo.

Em seguida, procedeu-se com a titulação das soluções obtidas com uma solução de HCl 0,5M. A mesma foi preparada a partir de uma solução

concentrada 37% p/p e densidade 1,19g/mL. Foram preparados 1000 mL da solução 0,5 mol/l da seguinte forma:

Um volume de 41,45 mL de solução de HCl concentrado foram colocados num balão volumétrico de 1000 mL e avolumou-se o balcão com água destilada. Após isso, o HCl foi padronizado. Os cálculos referentes ao volume adicionado podem ser encontrados no **Anexo I**.

A padronização do HCl foi feita através de titulação com carbonato de sódio, cuja solução possuía concentração de aproximadamente 5,3g/l. Para isso, os seguintes cálculos foram realizados:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1062\text{g}, V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 20 \text{ mL},$$

$$MM_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1062}{106 \times 0,020} = 0,05$$

O volume de HCl gasto na titulação foi: $V_{\text{HCl}} = 4,05 \text{ mL}$,

logo a sua molaridade poderá ser calculada por:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 2 = M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{0,05}{0,00405} \times 0,020 \times 2 = 0,4937 \text{ mol/l}$$

Os volumes obtidos na titulação foram:

$$V_b = 41,7 \text{ mL}$$

$$V_{c1} = 33,65 \text{ mL}$$

O índice de saponificação foi então calculado:

$$I.S. = \frac{(V_b - V_c) \times 56,104 \times N}{m} = \frac{(41,7 - 33,65) \times 56,104}{2,0324} \times 0,4937$$

$$I.S. = 109,71 \text{ mg de KOH/g de cera}$$

6.2.3 Resultados e discussão

O valor obtido de 109,71 mg KOH/g de cera para o índice de saponificação encontra-se dentro da faixa estimada na

Tabela 3-1. Assim como supramencionado a comparação entre o valor da literatura e o obtido experimentalmente não é válida.

Apesar da baixa precisão dos dados de saponificação fornecidos pela Koster Keunen – por ser uma faixa muito larga – estes podem ser usados como um indicativo para demonstrar a coerência do resultado obtido experimentalmente para o índice de saponificação.

7 Purificação da cera

Uma das propostas iniciais desse trabalho era a tentativa de refinamento ou purificação da cera de laranja. Para tal, tentativas de extrações com solventes foram desenvolvidas em laboratório.

Foram testadas diferentes misturas de água e etanol, que atuariam como solvente para a cera. O procedimento é simples: colocar a mistura de solventes e a cera em um balão de fundo redondo, colocado em manta de aquecimento, ou algum tipo de banho. O sistema foi colocado em refluxo por 30 minutos.

A Tabela 7-1, a seguir, representa as quantidades de solventes e de cera aplicadas nos experimentos.

Tabela 7-1: Ensaios de purificação da cera de laranja

Massa de cera	Volume da mistura a adicionar	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
		Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol	Água
100g	500 mL	100%	-	95%	5%	90%	10%

Os resultados obtidos após os experimentos, para todas as misturas de solventes não foram satisfatórios. Ao serem expostas a temperatura ambiente, as misturas iniciaram um processo de solidificação rápido, apresentando um aspecto pastoso. Isso implica, na não formação de partículas mas sim de uma meio maciço, o que impossibilitava a separação solvente/cera purificada.

Outros tipos de ensaios de extração com solvente, porém podem ser desenvolvidos em estudos futuros. Os resultados aqui apresentados não foram satisfatórios para as condições estabelecidas e para a cera estudada, porém isso não descarta o processo de purificação de cera de laranja por solventes químicos que podem vir a ser estudados em outros trabalhos.

8 Desterpenação da cera

8.1 Arraste a vapor

Os óleos essenciais de vegetais são na verdade uma mistura de um grande número de compostos orgânicos, majoritariamente os terpenos, (compostos de alta volatilidade). Os terpenos são compostos químicos sintetizados por plantas que possuem um número de átomos de carbono múltiplos de cinco (CASTRO et al. 2004).

As técnicas comumente usadas para a extração de óleos essenciais de plantas em geral (folhas, frutos, cascas de frutos, sementes, raízes) são o arraste a vapor e prensagem a frio. Os óleos essenciais são compostos com larga aplicação na indústria de cosméticos, geralmente associados a aromas dos mesmos, já para indústria de alimentos, os óleos podem ser aplicados para fortificar o sabor de determinados produtos (VILA NOVA et al. 2012).

Por serem compostos de alta volatilidade, os óleos essenciais são facilmente extraídos por arraste a vapor. Uma vez que essa técnica também pode ser chamada de destilação por arraste a vapor, os princípios de separação dos componentes são: as diferenças de pressão de vapor e de temperaturas de ebulição dos mesmos (PINHEIRO, 2003).

O procedimento de destilação por arraste a vapor da cera de laranja foi adotado como alternativa para a purificação da mesma. Segue, portanto uma breve explicação sobre o experimento, baseada no documento de EMBRAPA (1991).

A cera de laranja estudada tem sua origem nos tanques de deceramento (*dewaxing tank*), que retiram a cera do óleo essencial da fruta. Por isso, espera-se que ainda possa ser extraído da cera algum percentual de óleo, como também uma forma de purificá-la.

Dentre os tipos de extração a vapor mencionados no documento da EMBRAPA (destilação com água, destilação com água e vapor d'água, destilação direta com vapor d'água) foi escolhido o primeiro método. Nesse

método, o material vegetal, no caso, a cera é colocado juntamente com água, num recipiente que receberá o qual será aquecido. (KOKETSU, et. al. 1991).

A Figura 8-1 ilustra um exemplo de montagem de equipamento para a realização de uma extração de óleos essenciais por arraste a vapor.

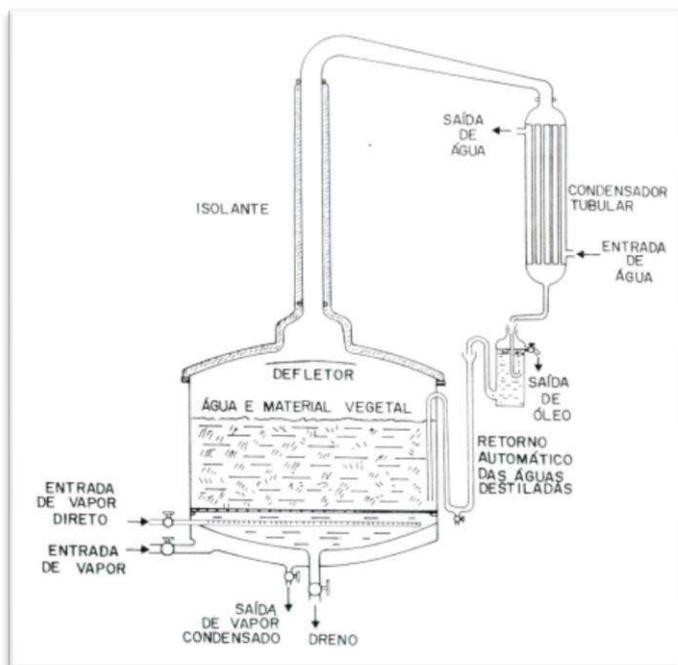


Figura 8-1: Equipamento para destilação por arraste a vapor
Fonte: Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor – EMBRAPA

8.1.1 Materiais

- 1 balão de três bocas de 1000 mL
- Dean Stark
- Bolas de vidro
- Condensador
- Placa de aquecimento
- Banho de óleo
- Pipeta
- Proveta
- Balança analítica
- Vidro de relógio
- Espátula
- Filtro

8.1.2 Métodos

Aproximadamente 103 g de cera foram adicionadas ao balão, juntamente com 500 mL de água. O método de aquecimento utilizado para o meio reacional foi um banho de óleo. É importante observar que a destilação deve iniciar-se o mais rápido possível para evitar a perda de possíveis componentes voláteis da cera.

Após a montagem da aparelhagem e adição dos componentes no balão o aparato foi iniciado, e o mesmo ficou em refluxo por aproximadamente 5 horas.

Ao longo deste período, frações de óleo eram removidas através do Dean Stark. A prática apenas foi interrompida quando não se observava mais o acúmulo de óleo na parte coletora do Dean Stark. O volume e a massa de óleo obtidos foram 19,0 mL e 15,08 g respectivamente.

A solução que restou no balão foi colocada em um filtro e ficou exposta a temperatura ambiente por sete dias. A massa de cera desterpenada obtida foi igual a 83,36 g.

8.1.3 Resultados e discussão

Pôde-se observar uma extração de volume considerável de óleo de laranja ao longo do experimento.

Pode-se estimar que a cera de laranja analisada apresenta em média um percentual de **14,64%** de óleo. Estudos futuros referentes a essa extração poderiam ser desenvolvidos para descrever melhor os óleos obtidos e os possíveis rendimentos do mesmo.

Até então, pode-se identificar um aspecto positivo nessa extração, no que diz respeito, a utilização desse óleo. Como previamente mencionado, os óleos extraídos por arraste a vapor apresentam diversas aplicações em vários segmentos industriais, e podem vir a ser comercializados, caso essa extração venha a ocorrer nas indústrias produtoras de suco de laranja.

Além disso, um percentual residual de aproximadamente **81%** de cera desterpenada pode ser separado, o qual ainda pode ter aplicações. Porém, outras análises com esta cera, devem ser desenvolvidas para testar sua qualidade e aplicabilidade.

9 Análise térmica

9.1 Termogravimetria (TGA)

A técnica analítica termogravimétrica (TGA) analisa a variação percentual da massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo de aquecimento. Nesse estudo utilizou-se a variação da temperatura como parâmetro (UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, 1999).

A temperatura da amostra é alterada a uma velocidade estipulada ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Ao sofrer a degradação a amostra perde massa, sob a forma de produtos voláteis e este processo é registrado pelo sensor. O resultado é apresentado na forma de um gráfico no qual o eixo das abscissas representa a temperatura e o eixo das ordenadas representa a massa residual da amostra (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001). Abaixo, na Figura 9-1, pode-se visualizar do fenômeno descrito, onde T_i é a menor temperatura na qual ocorre o início da variação de massa e T_f a menor temperatura que indica que o processo de variação de massa foi concluído.

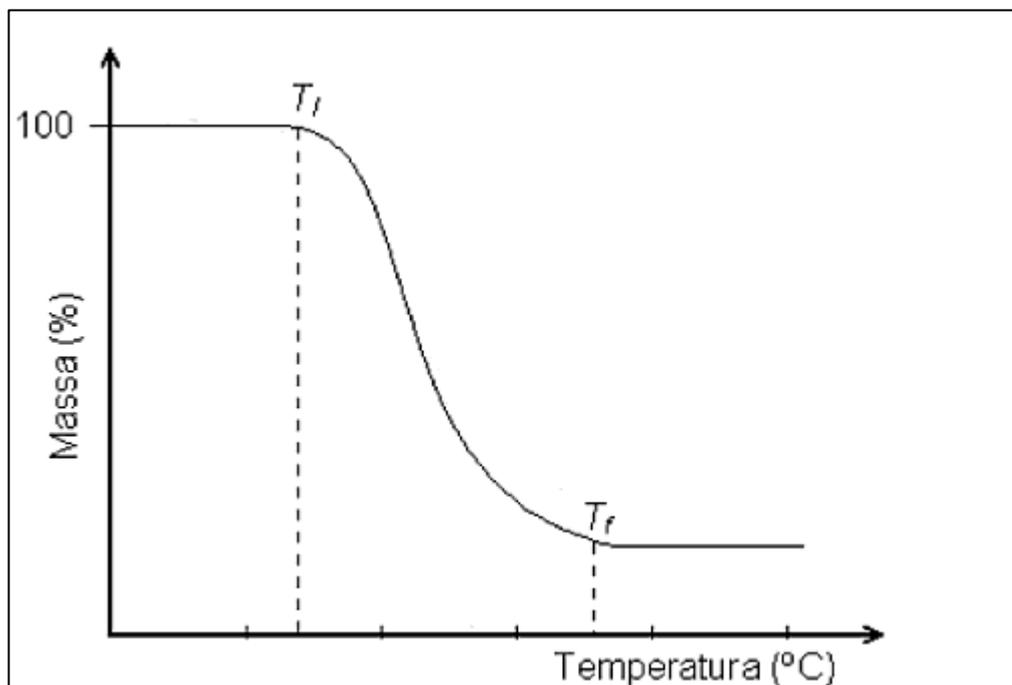


Figura 9-1: Curva de decomposição térmica de um material

Fonte: Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica

O sistema de equipamentos é composto por uma micro balança, um programador de temperatura e um registrador (UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, 1999). As Figura 9-2 e Figura 9-3 mostram o desenho de um instrumento de gravimetria e o diagrama esquemático de um equipamento para análises termogravimétricas.

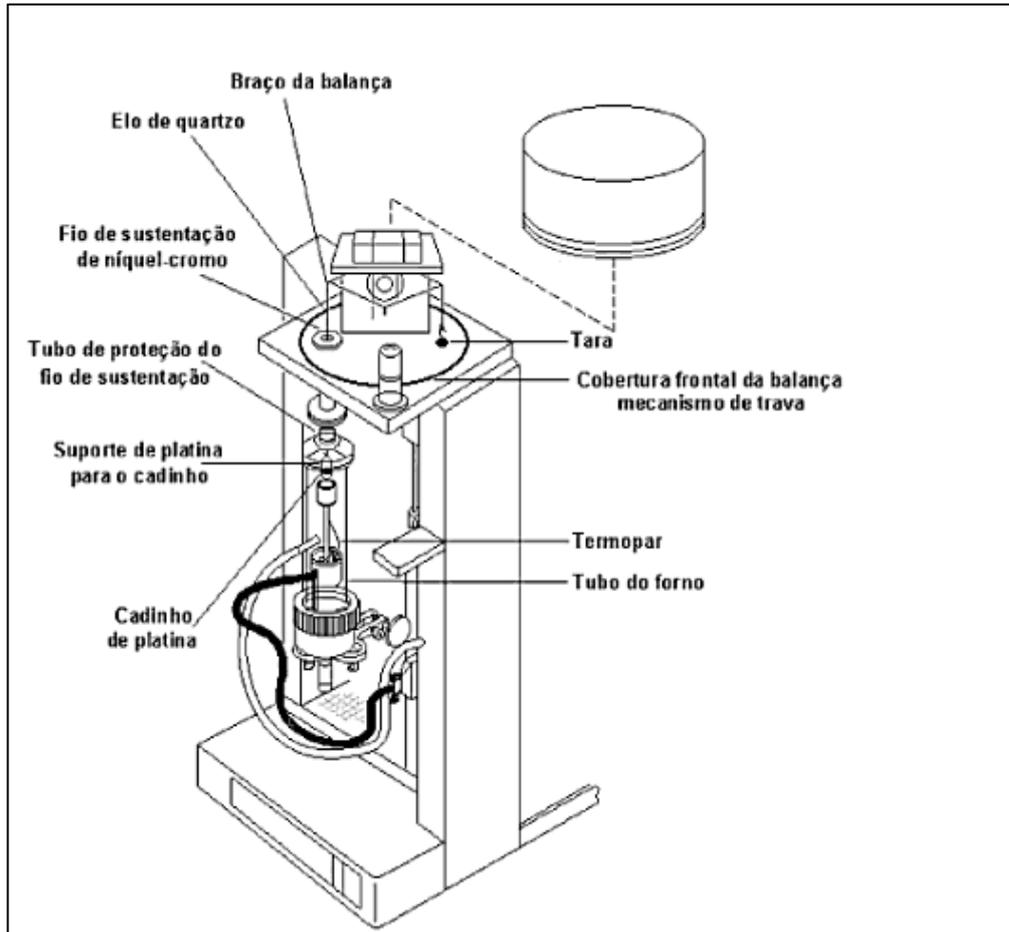


Figura 9-2: Desenho de um instrumento de gravimetria

Fonte: Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica

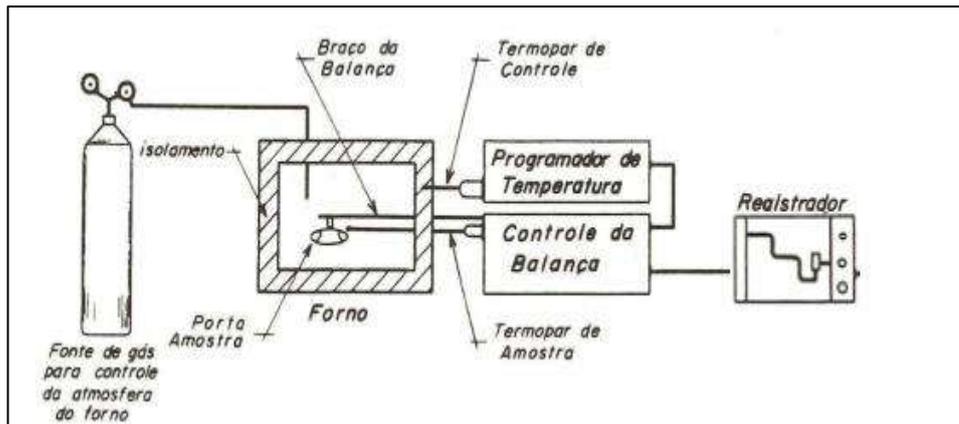


Figura 9-3: Diagrama do equipamento para análises termogravimétricas
Retirado de Princípios e aplicações de análise térmica

Segundo Lucas, Soares e Monteiro (2001), a técnica tem diversas aplicações como:

- Decomposição térmica de substâncias
- Pirólise de substâncias
- Estudos de degradação e higroscopicidade
- Determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas
- Oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas
- Estudo cinéticos de reações
- Curvas de adsorção e dessorção

Existem alguns fatores que influenciam o TGA. A massa, forma, natureza e condutividade térmica da amostra podem afetar a análise. Sobre a atmosfera do forno, o tipo de gás usado, sua pressão e natureza influenciam o resultado. A velocidade de variação da temperatura, geometria do suporte da amostra e posicionamento do termopar também podem alterar a detecção e o processo de decomposição. Isto explicita a importância desses fatores serem muito bem especificados, para que assim a análise tenha reprodutibilidade (UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, 1999).

9.1.1 Resultados e discussão

As análises de TGA foram realizadas pelo laboratório LABTER, localizado no Centro de Tecnologia da UFRJ. A marca e modelo do equipamento utilizado são, respectivamente, Perkin Elmer e Pyris 1. Foram feitas análises da cera de laranja bruta, da cera de laranja desterpenada e do óleo essencial extraído pelo experimento de arraste a vapor. Essa análise foi realizada com o intuito de determinar as temperaturas de decomposição das amostras.

Como previamente dito, é importante definir e explicitar os parâmetros utilizados nas análises, para assim validar o teste, pois qualquer variação em um deles implica em um resultado diferente. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e os ensaios foram realizados em uma atmosfera inerte (garantida por uma vazão de $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás de arraste – N_2).

A Figura 9-1 representa o perfil geral de curvas para esse tipo de experimento, no qual se observa um ou mais patamares, seguidos de quedas acentuadas que representam a decomposição da matéria. A Figura 9-4 ilustra os resultados obtidos através das análises das amostras supramencionadas.

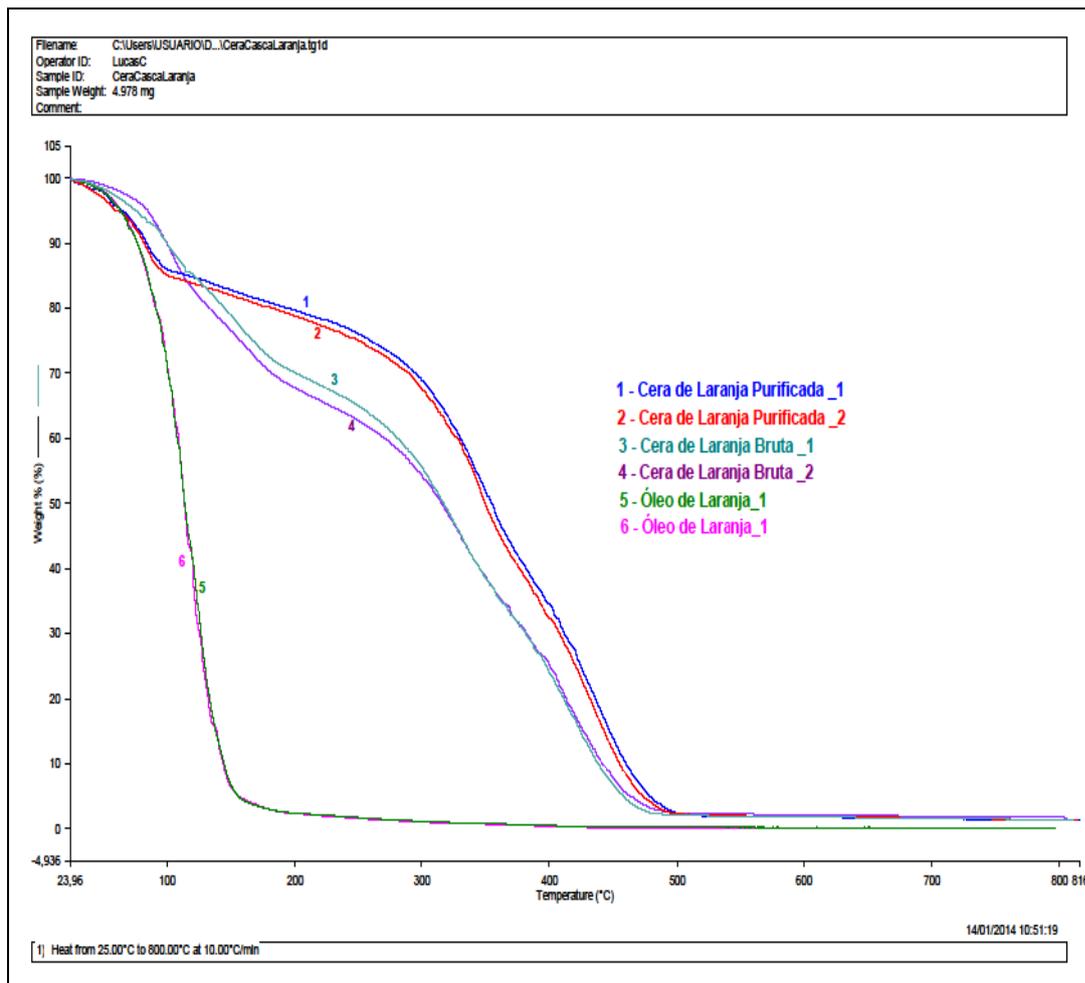


Figura 9-4: Resultados da TGA

Fonte: LABTER

Como pode ser visto na Figura 9-4, não existe formação de patamares para nenhuma das amostras analisadas. Apesar disso, alguns outros resultados podem ser observados através das análises onset's e das derivadas dos gráficos. Os perfis apresentados no gráfico evidenciam que as três amostras já têm seu processo de decomposição iniciados a temperatura ambiente. No **Anexo II** podem ser vistos, mais detalhadamente, outros gráficos resultantes das análises térmicas.

Através dos resultados obtidos da amostra de cera bruta (curvas 1 e 2 da Figura 9-4 e Figura II-1 do anexo II), primeiramente, pôde-se observar uma perda de massa de aproximadamente 14% dentro da faixa temperatura de aproximadamente 23-114°C. Essa perda inicial pode estar relacionada a uma gama de compostos voláteis (dentre eles os terpenos) que foram perdidos na faixa de 23-80°C – correspondentes a 10% da massa total da amostra; seguida

pela perda de umidade presente na cera na faixa 80-114°C referente aos outros 4% desse primeiro segmento analisado. A partir de então, observa-se três faixas bem definidas 114-218°C, 218-390°C e 218-460°C, que serão analisadas como duas grandes faixas: 114-218°C (17% em massa) e 218-460°C (68%). De forma geral, as duas grandes faixas representam a perda da cera de laranja em si, uma vez que a umidade e parte dos compostos voláteis já foram decompostos. Além disso, como são duas faixas bem definidas, acredita-se que os compostos químicos nelas perdidos apresentem propriedades físico-químicas semelhantes entre si.

Pelas análises da curva de cera desterpenada (curvas 3 e 4 da Figura 9-4 e Figura II-1 do anexo II), pôde-se observar de início uma perda de voláteis (12,5%) até a temperatura de 55°C, isso expõe o fato de que, a desterpenação não foi exaustiva apontando para a possibilidade de se obter um rendimento ainda maior deste experimento. A perda de umidade dessa amostra não é significativa (2%) e ocorre até aproximadamente a temperatura de 105°C. Em seguida, observa-se uma faixa de decomposição bem definida 105-240°C (equivalente a 8,5% da massa de amostra) referente a um percentual mais facilmente volatilizável. O terceiro e último segmento de decomposição da cera representa um grande percentual da cera, aproximadamente 76 %, na faixa de 240-477°C.

O TGA realizado com a amostra de óleo essencial curvas 5 e 6 da Figura 9-4 e Figura II-3 do anexo II), diferentemente das análises com as ceras bruta e desterpenada apresenta uma curva muito bem definida. O único onset desta curva representa uma perda de massa bastante significativa 99,3% em ma faixa de decomposição bem definida 84-121,8°C. Esse resultado resulta do fato de uma boa separação através da desterpenação da cera bruta, indicando também que a classe de terpenos extraídas apresenta propriedades físico-químicas bem similares.

Por fim, ao se comparar as três amostras, pode-se visualizar uma perda muito maior de óleo nas curvas de cera bruta do que nas de cera desterpenada, que pode ser verificado através do declínio acentuado na curvatura das curvas de cera desterpenada, diferentemente do ocorrido nas análises de cera bruta.

10 Conclusão

Após o estudo das características da cera de laranja, pode-se observar uma potencial aplicabilidade da mesma devido as suas propriedades físico-químicas que podem ser de interesse para diferentes tipos de indústrias, como as de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. Como mencionado, a cera apresenta propriedades antioxidantes, de proteção solar e uma composição semelhante a da pele humana, tornando-a mais adequada para sua utilização no setor citado.

Analisando o mercado de suco de laranja mundial e brasileiro, foi possível tomar conhecimento de sua dimensão. O Brasil sendo o maior produtor suco de laranja do mundo, por sua vez, produz um grande volume de cera de laranja. Com a expectativa de crescimento deste mercado, também se espera um aumento na produção de cera, que é subaproveitada.

A partir da pesquisa do mercado de ceras em geral e ceras vegetais foi possível visualizar a existência de uma oportunidade de aproveitamento da cera em questão.

Especificamente na indústria cosmética, os dados mercadológicos mostraram a tendência de crescimento desse setor, que está consolidado no país. De acordo com a literatura, a cera de laranja pode ser utilizada em diversos produtos do setor. Porém, para um melhor direcionamento dos campos de utilização da cera neste setor novos testes precisaram ser realizados.

Os índices de acidez e saponificação, apesar de não poderem ser comparados com os pesquisados em fontes bibliográficas, atenderam as expectativas permanecendo dentro ou muito próximo a faixa indicada nos artigos. Novos testes deverão ser realizados com o intuito de analisar outras propriedades relevantes descritas na literatura.

O arraste a vapor, através de seus resultados e de confirmação dos mesmos, pelos ensaios térmicos (TGA), se mostrou como uma boa técnica para

a remoção de óleo essencial (ou simplesmente uma classe de terpenos) da cera. Esta, que é muitas vezes descartada ou subaproveitada (tendo assim valor comercial baixo) apresenta-se como fonte para extração de um produto de maior valor de mercado, o óleo.

Logo, foi possível comprovar que é interessante e necessária a realização de novos estudos que aprofundem os conhecimentos relacionados a esta cera que se mostrou tão promissora. Seu vasto potencial de aplicabilidade e apelo ambiental a torna altamente atrativa para produtores de diversas indústrias e consumidores. Futuramente, estudos adicionais sobre técnicas de refino, comportamento e caracterizações térmicas, mecânicas e reológicas devem ser realizados.

11 Referências Bibliográficas

1. ABIHPEC (Brasil). **ANUÁRIO 2010: 15 ANOS - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. 3. ed. São Paulo: Public Projetos Editoriais, 2010. 312 p.
2. ABIHPEC (Brasil). **ANUÁRIO 2012: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. 3. ed. [s.l.], 2012. 149 p.
3. ABIHPEC (Brasil). **LIVRO DE TENDENCIAS 2014-2015: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. 3. ed. [s.l.], 2013a. 890 p.
4. ABIHPEC (Brasil). **PANORAMA DO SETOR 2013: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. [s.l.], 2013b. 12 p.
5. ADVFN. **Suco de laranja: História**. 2009. Disponível em: <http://wiki.advfn.com/pt/Suco_de_laranja:História>. Acesso em: 02 jan. 2014.
6. AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 4.ed. Champaign, Illinois: AOCS, 1993. 1200p.
7. BARROS, Ana Isabel Ramos Novo Amorim de; NUNES, Fernando Herminio Ferreira Milheiro; COSTA, Miguel Maia Ferreira da. **Manual de boas praticas na producao de cera de abelha**. Lisboa: Artegráfica Brigantina, 2009. 64 p.
8. BORGES, A. C. G. ; COSTA, V. M. H. M. . **O agronegócio citrícola no estado de São Paulo: periodização, coordenação e atuação do estado**. In: XLII Congresso Brasileiro de Economia e Sociologia Brasileira, 2004, Cuiabá. XLII Congresso Brasileiro de Economia e Sociologia Rural: Dinâmicas setoriais e desenvolvimento regional, 2004. p. 01-20.
Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/12/02O117.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2014.
9. CARDOSO, Mayra Teles. Descarte de cosméticos: uma proposta de escala de avaliação do comportamento dos consumidores. 2011. 54 f. Monografia (Bacharelado em Administração)—Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

10. CASTRO, H. G. de; OLIVEIRA, L. O. de E; ALMEIDA, L. C. de B.; FERREIRA, F. A.; SILVA, D. J. H. da; MOSQUIM, P. R.; NASCIMENTO, E. A. **Teor e composição do óleo essencial de cinco acessos de mentrasto**. Química Nova, São Paulo, v. 27,
11. CITROSUCO (Matão - São Paulo). **CITROSUCO - Grupo Fischer**. 2014. Disponível em:
<<http://www.citrosuco.com.br/fischer/fischer/sites/fischer/citrosuco/home/home.html>>. Acesso em: 26 jan. 2014.
12. CITRUSBR (São Paulo). Associação Nacional de Exportadores de Sucos Cítricos. **A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE SUCO DE LARANJA**. São Paulo, 2011. 37 p. 1 v. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/index.asp>>. Acesso em: 12 jan. 2014.
13. CITRUSBR (São Paulo). Associação Nacional de Exportadores de Sucos Cítricos. **Suco de laranja brasileiro: Na rota da sustentabilidade**. São Paulo, 2012. 9 p 1v. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/index.asp>>. Acesso em: 08 jan. 2014.
14. DANIELSKI, Leandro et al. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. **The Journal Of Supercritical Fluids**. Japan, p. 315-324. abr. 2008. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844607003579>>. Acesso em: 30 dez. 2013.
Disponível em:
http://bdm.bce.unb.br/bitstream/10483/3589/1/2011_MayraTelesCardoso.pdf
15. DOMINGUEZ, Eva; HEREDIA, Antonio. Waxes: a forgotten topic in lipid teaching. **Biochemical Education**. Málaga, p. 315-316. 26 out. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030744129800079X>>. Acesso em: 07 jan. 2014.
16. DONADIO, L.C., STUCHI, E.S., CYRILLO, F.L.L. Tangerinas ou mandarinas. Jaboticabal: Funep, 1998. 40p. (Boletim Citrícola, 5). Disponível em:
<http://www.estacaoexperimental.com.br/documentos/BC_05.pdf> Acesso em: 06 Jan 2014.

17. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **DOCUMENTO CTA N° 8. ISSN 0103-6068: Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor.** Rio de Janeiro: Embrapa, 1991. Disponível em:
<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/33857/1/1991-DOC-0008.pdf>>. Acesso em: 18 dez. 2013.
18. GALEMBECK, FERNANDO; CSORDAS, YARA. **Cosméticos: a química da beleza.** Disponível em: <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala de Leitura/conteudos/SL_cosmeticos.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2013.
19. GUIMARÃES, Mauro. **Educação Ambiental: No Consenso Um Embate?.** 5. ed. São Paulo: Papirus, 2007. 87 p.
20. HASSE, G. A Laranja no Brasil 1500-1987: **A história da agroindústria cítrica**
21. IBGE (Brasil). **Censo 2010: educação, deslocamento, trabalho, rendimento.** [s.l], 2010.
22. **INFORMATIVO ASSOCITRUS.** [s. L.], 01 jan. 2014. Disponível em:
<<http://www.associtrus.com.br/informativos/50-Dezembro-Janeiro-2013-2014.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2014.
23. INSTITUTO CARBONO BRASIL (Brasil) (Comp.). **Pegada de Carbono.** Disponível em:
<http://www.institutocarbonobrasil.org.br/mercado_de_carbono/pegada_de_carbono>. Acesso em: 09 jan. 2014.
24. ISLAM, M. R.; CHHETRI, A. B.; KHAN, M. M.. Physical Properties of Beeswax and Paraffin Wax. In: ISLAM, M. R.; CHHETRI, A. B.; KHAN, M. M.. **Greening of Petroleum Operations: The Science of Sustainable Energy Production.** Salem: Scrivener Publishing ColletionsEditorsllc, 2010. p. 1-874. Disponível em:
<<http://books.google.com.br/books?id=6MA9BtdeohUC&pg=SA8-PA32&dq=paraffin+wax+properties&hl=pt-BR&sa=X&ei=d2y9UuCNH47QkQel8IDwBw&ved=0CFMQ6AEwBQ#v=onepage&q=paraffin+wax+properties&f=false>>. Acesso em: 27 dez. 2013.
25. JACOMINO, A.P. et al. Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de carnaúba. **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal, v.25, n.3, p. 401-405, dez. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbf/v25n3/18653.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2013.

26. KASTURE, Dr. P. V. et al. COSMETIC PREPARATIONS. In: KASTURE, Dr. P. V. et al. **PracticalPharmaceutics - I**. [s.l]: NiraliPrakashan, 1991. p. 30-37. Disponível em:
<<http://books.google.com.br/books?id=nxkDvaGboEIC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 27 dez. 2013.
27. KEUNEN, Koster. **Candelillawax**. Disponível em: <<http://www.koster-wax.com/eu/waxes-by-industry/industrial/candelilla-wax->>. Acesso em: 25 set. 2013.
28. KOSTER KEUNEUN (Holanda) (Ed.). **ORANGE WAX: REFINED AND DEODORIZED**. [s.l]: Whitaker, Clark & Daniels, 1993. 9 p.
29. LIMA, C. L. R.; SILVA, A. P.; IMHOFF, S.. HETEROGENEIDADE DA COMPACTAÇÃO DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO SOB POMAR DE LARANJA. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, n. 28, p.409-414, jan. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v28n3/a01v28n3.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2014.
30. LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. matheysAnalisetermogravimetrica (TGA) ou termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG). In: LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Ilha do Fundão: E-papers Serviços Editoriais, 2001. p. 217-243.
31. MATHEUS NETO, Antônio Alberto. **Conjuntura Mensal**: Companhia Nacional de abastecimento. [s.l]: Conab, 2013. 4 p.
32. MCLOND, Eliot Saudita et al. Waxes. In: MARK, Herman Fal. **Kirk-othmer: encyclopedia of chemical technology**. 2. ed. New York: Interscience Publishers, 1981. Cap. 3. p. 156-173.
33. MORSE, Roger A.; COGGSHALL, William L. Wax serration by honey bees. In: MORSE, Roger A.; COGGSHALL, William L. **Beeswax: Production, Harvesting, Processing and Products**. 2. ed. Cheshire Connecticut: Wicwas Press, 1995. Cap. 1. p. 30-35.
34. MÓZES, G.. Application of paraffin waxes and liquid paraffins. In: MÓZES, G.. **Paraffin Products**. Budaest: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

- Cap. 3. p. 240-329. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=SeC-7cx8KKUC&pg=PA271&dq=applications+of+paraffin+wax+industry&hl=pt-BR&sa=X&ei=FXC9Uo_FBJLLkQeGyYHIBw&ved=0CC8Q6AEwAA#v=onepage&q=applications+of+paraffin+wax+industry&f=false>. Acesso em: 27 dez. 2013.
- n. 1, p. 55-57, jan./fev. 2004. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000100011&script=sci_arttext Acesso em: 12 jan. 2014
- 35. NEVES, Marcos Fava et al. O Retrato da Citricultura Brasileira.** Ribeirão Preto: Marcos Fava Neves, 2010. 138 p. Disponível em: <
<http://www.citrusbr.com.br/exportadores-citricos/saiba-mais/o-retrato-da-citricultura-brasileira-189513-1.asp>>. Acesso em: 10 out. 2013.
- 36. NOVAIS, Raquel Carvalho.** Baby Boomers na Terceira Idade, uma oportunidade de mercado: um estudo da indústria de cosméticos Natura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DA COMUNICAÇÃO, 28., Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... Rio de Janeiro: Intercom, 2005. Disponível em: <<http://reposcom.portcom.intercom.org.br/bitstream/1904/17184/1/R2014-1.pdf>>.
- 37. PULEO, Steven L.; PETERS, Ton. ORANGE PEEL WAX. Cosmetics & Toilettries Magazine,** Connecticut, v. 109, p.42-48, ago. 1994.
- 38. RIBEIRO, Jose Hamilton. GOTA DE SOL.** São Paulo: Editora Globo, 1992. São Paulo, 1987.296p.
- 39. SASOL WAX GMBH. Hard Paraffin Wax.** Hamburg: Sasol, 2011. 8 p. Disponível em: <http://www.in-cosmetics.com/__novadocuments/8140>. Acesso em: 28 set. 2013.
- 40. SAUCEDO-POMPA, Saul et al.** Edible film based on candelilla wax to improve the shelf life and quality of avocado. **Food Research International**, [s. L.], v. 42, n. 4, p.511-515, maio 2009. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996909000593>>. Acesso em: 15 out. 2013.
- 41. SCHIRMER, Luciana. A Cadeia Produtiva da Cera de Carnauba: Oportunidade de Criação de Valor Através do Adensamento Tecnológico em um Produto da Biodiversidade Brasileira.** 2012. 98 f. Monografia (Especialização) - Curso de

Engenharia Química, Departamento de Centro Tecnológico, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

42. SPITZCOVSKY, Débora. **Brasil produz aguardente sustentável, feita de bagaço de laranja**. 2013. Disponível em:
<<http://super.abril.com.br/blogs/planeta/brasil-produz-aguardente-sustentavel-feita-de-bagaco-de-laranja/>>. Acesso em: 25 dez. 2013.
43. STRAUSS, Maurice J.. **SENSITIZATION TO POLYETHYLENE GLYCOLS (CARBOWAXES)**. *JamaDermatology*. [s.l.], p. 420-425. mar. 1950. Disponível em:
<<http://archderm.jamanetwork.com/article.aspx?articleid=522375>>. Acesso em: 27 dez. 2013.
44. TULLOCH, A. P.. Beeswax - composition and analysis. *Bee World*. [s.l.], p. 47-62. maio 1980.
45. UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA (Minas Gerais). ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS E TERMODIFERENCIAL DA MADEIRA, DA CELULOSE E DA LIGNINA TRATADAS COM SAIS RETARDANTES DE FOGO. **Árvore**, Viçosa, v. 23, n. 1, p.113-114, fev. 1999. Disponível em:
<http://books.google.com.br/books?id=7z6aAAAAIAAJ&pg=PA114&dq=tga+analise+termica&hl=pt-BR&sa=X&ei=GHHOUobvFLS0sQSC_IDwCw&ved=0CEEQ6AEwAQ#v=onepage&q=TGA&f=false>. Acesso em: 09 jan. 2014.
46. USPTO (United Kingdom). Thomas Richard Bentley. **PROCESS FOR DEINKING PULP FIBERS USING ETHOXYLATED LANOLIN**. UK nº US005968313A, 13 nov. 1995, 19 out. 1999. Disponível em:
<<http://www.google.it/patents/US5968313>>. Acesso em: 25 out. 2013.
47. USPTO (United States). Lee R. Mores; Justin P. Mccarthy; James J. Slack. Blends of lanolin wax and esters of aliphatic polyolsans fatty acids. US nº US 4066789, 12 mar. 1976, 03 jan. 1978. Disponível em:
<http://www.google.com.ph/patents/US4066789?hl=tl&dq=novel+cosmetics+containing+pullulan&ei=lgcLT6nzBMuQiQeHyeW_CQ>. Acesso em: 20 out. 2013.
48. VAN BOEKEL, Simone Silveira. **Transformação dos resíduos de industrialização de laranja-pera (Citrus sinensis Osbeck) em farinha desidratada e extrudada para alimentação**. 2012. 91 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia em

Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

49. VANDENBURG, L. E.; WILDER, E. A.. The structural constituents of carnauba
50. VASCONCELOS, Yuri. Embalagens sofisticadas. Engenharia de Materiais, [s. L.], p.62-67, jun. 2013. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2013/06/062-067_Embalagens_208.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2014.
51. VEIGA, Ricardo Teixeira; SANTOS, Deborah de Oliveira; LACERDA, Tales Sarmiento. ANTECEDENTES DA INTENÇÃO DE CONSUMO DE COSMÉTICOS ECOLÓGICOS. **Revista Eletrônica de Ciência Administrativa - Recadm**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.1-15, nov. 2006. Disponível em: <<http://revistas.facecla.com.br/index.php/recadm/article/view/261/178>>. Acesso em: 07 jun. 2013.
52. VERNIER, Jacques. **O meio ambiente**. 2. ed. São Paulo: Papirus, 1994. 132 p.
53. VIEIRA, Ana Claudia. **A ESTRATÉGIA DE VERTICALIZAÇÃO DA PRODUÇÃO NO SETOR CITRÍCOLA**. São Carlos: Univ. Federal de São Carlos, 1997. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep1997_t3503.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2014.
- brasileira, dos quintais coloniais às fábricas exportadoras de suco do século XX.**
54. WARTH, Albin H. **The chemistry and technology of waxes**. 2. ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1960. 940 p.
- wax. **Journal Of The American Oil Chemists Society**. New Orleans, p. 514-518. dez. 1970. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF02639240>>. Acesso em: 19 set. 2013.
55. WELLERA, Curtis L.; GENNADIOS, Aristippos; SARAIVA, Raquel A.. Edible Bilayer **Films from Zein and Grain Sorghum Wax or Carnauba Wax**. *Lwt - Food Science And Technology*, [s. L.], v. 31, n. 3, p.279-285, abr. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643897999989>>. Acesso em: 24 set. 2013.
56. WWW.BRASKEM.COM.BR. Acesso em: 22 jan. 2014.

57. WWW.SPAIPA.COM.BR. Acesso em: 22 jan. 2014.

**ANEXO I – CÁLCULOS REFERENTES AO ÍNDICE DE
SAPONIFICAÇÃO**

Os cálculos abaixo são referentes a quantidade de HCl concentrado utilizados na realização do ensaio experimental de índice de saponificação.

1mol de HCl-----36,5g

0,5mol----- X

X=18,25g

37g de HCl-----100 g de solução

18,25----- M

M= 49,32g de solução concentrada

Como a densidade (ρ) do HCl= 1,19 g/ mL

1,19 g-----1 mL

49,32g----- Y

Y=41,45 mL

ANEXO II - RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS

FIGURA II-1 - RESULTADOS TGA - CERA BRUTA

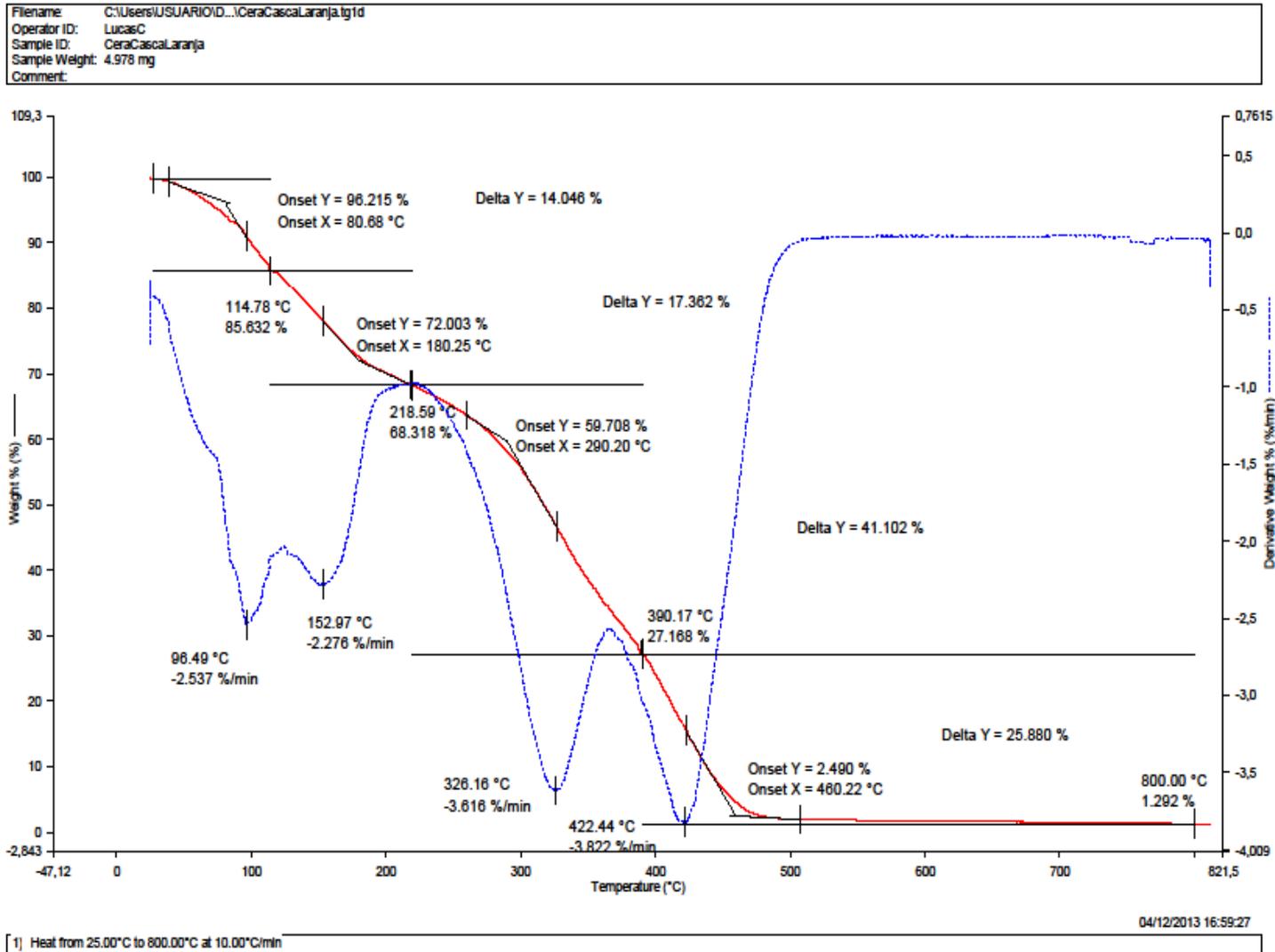


FIGURA II-2 - RESULTADOS TGA - CERA DESTERPENADA

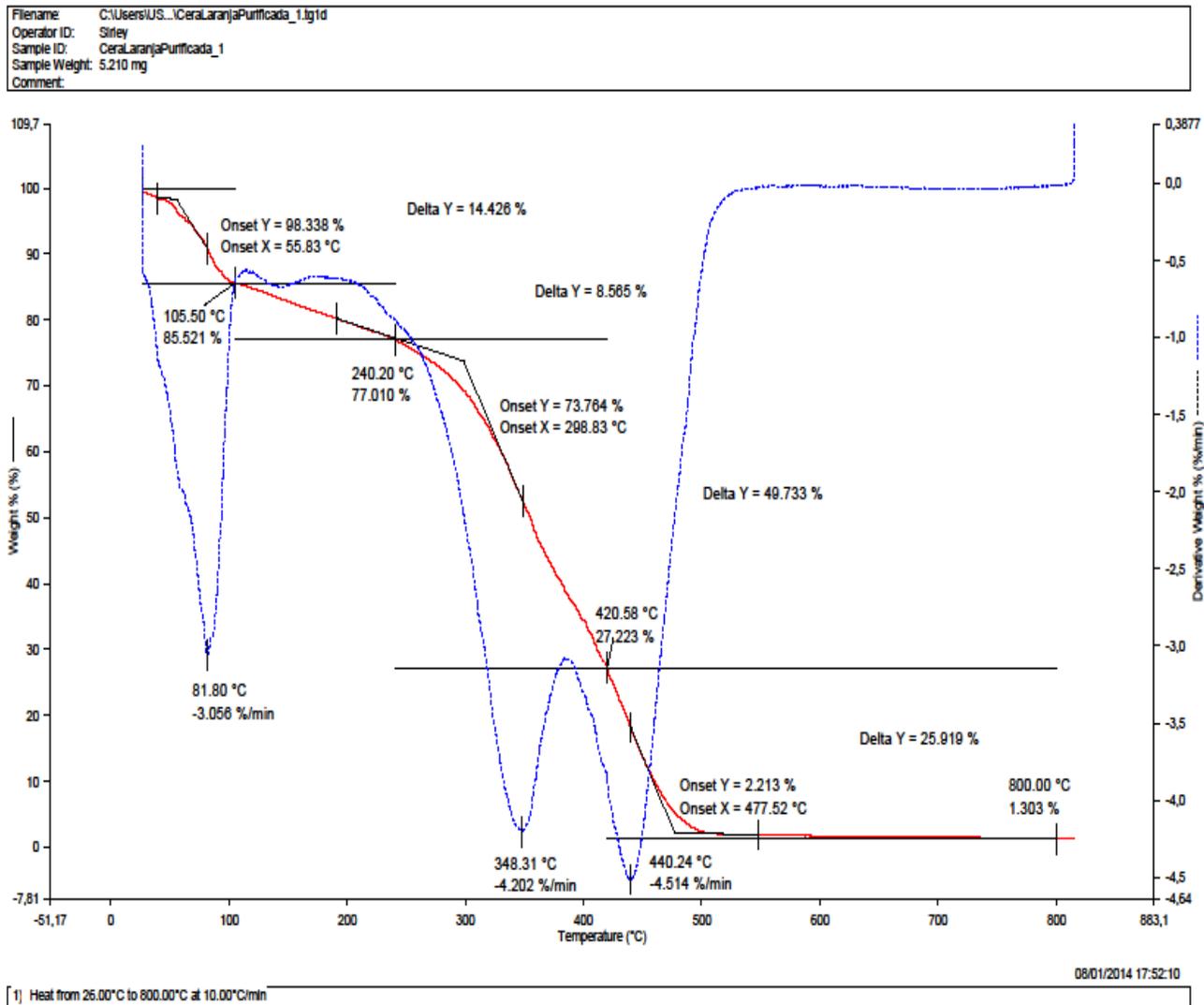


FIGURA II-3 - RESULTADOS TGA - ÓLEO ESSENCIAL

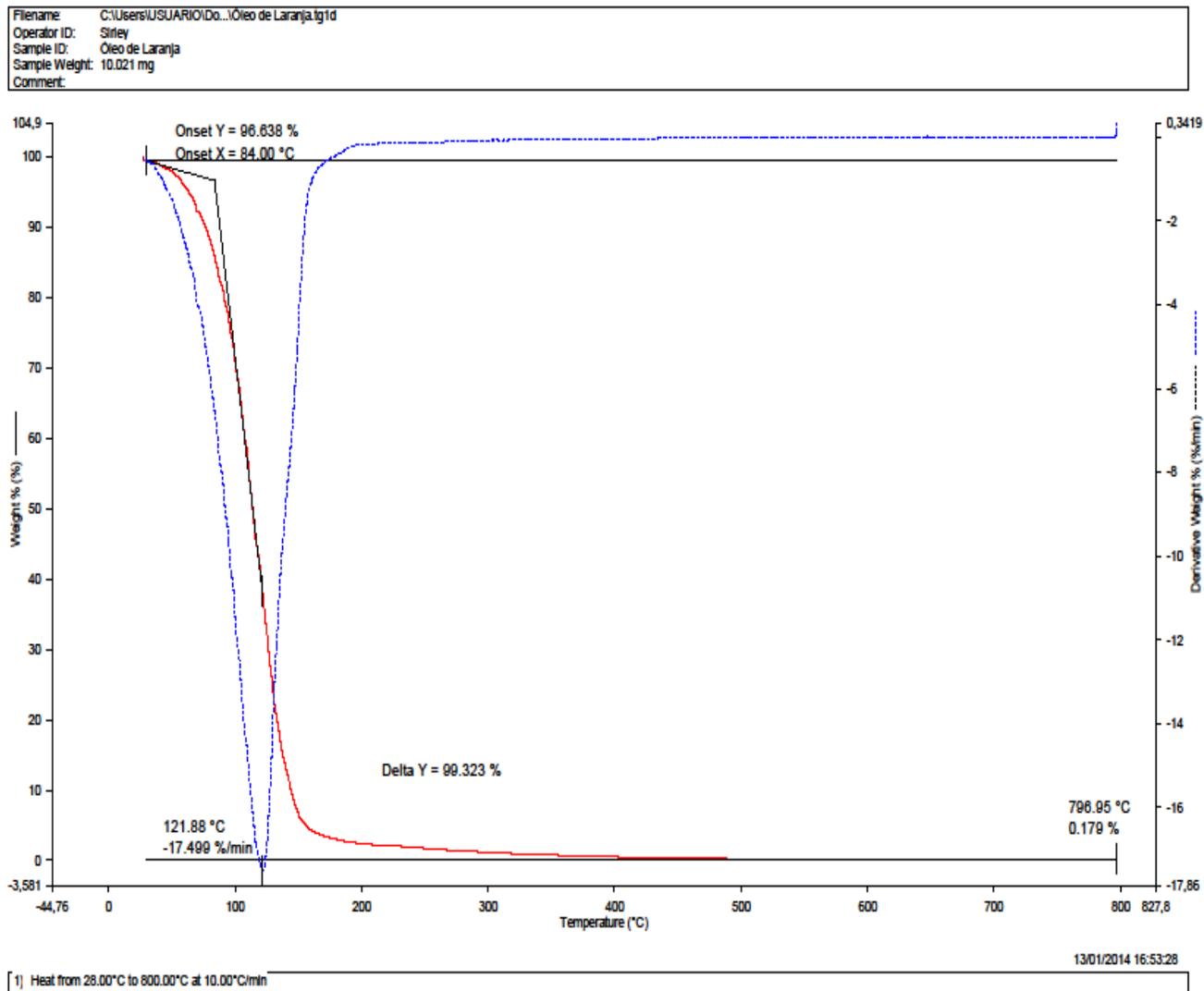


FIGURA II-4 - RESULTADOS TGA - COMPARAÇÕES ENTRE AS CERAS

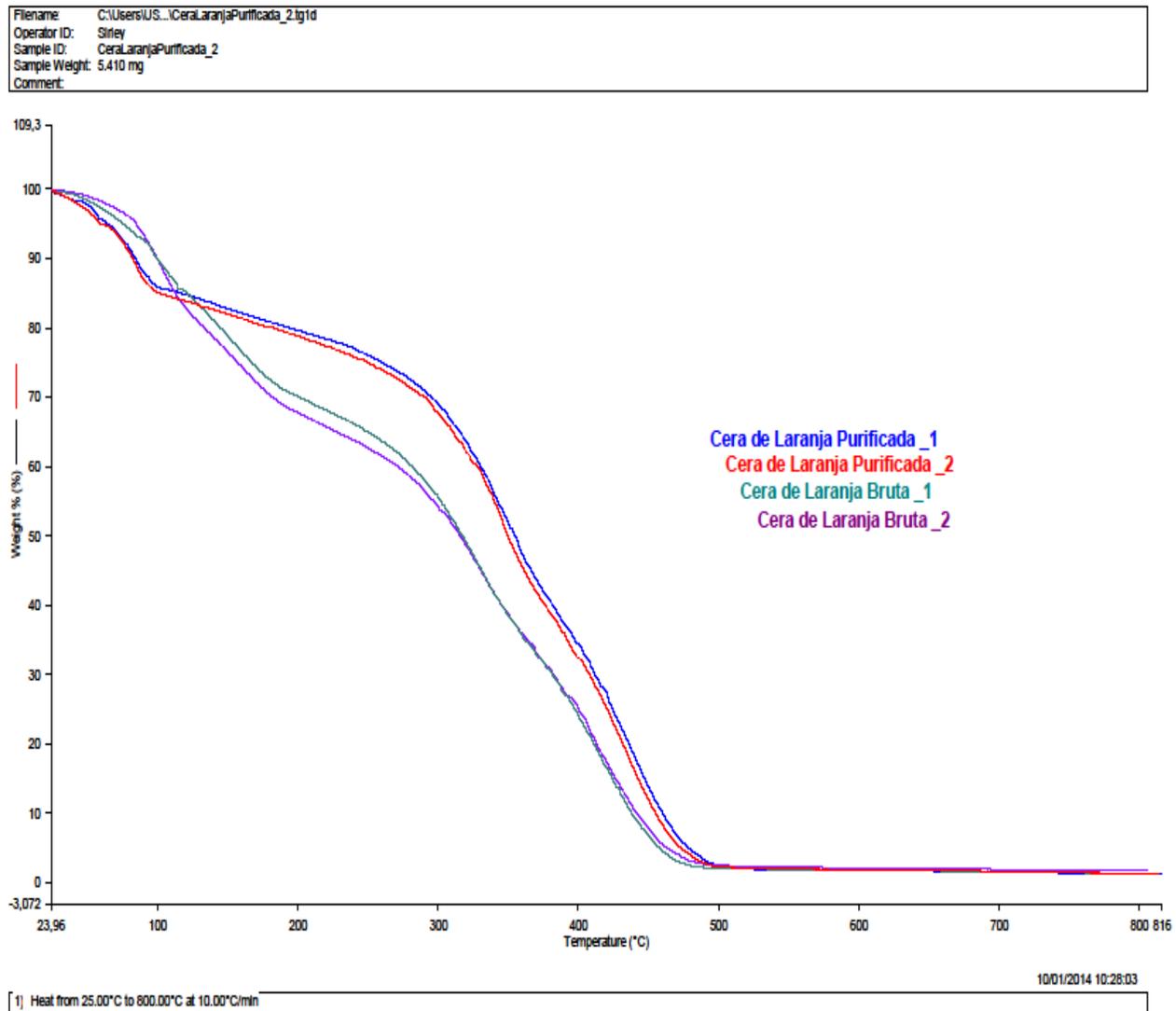


FIGURA II-5 - RESULTADOS TGA - COMPARAÇÕES CERAS E ÓLEO (INCLUINDO DERIVADAS DAS CURVAS)

