

Composición de la cera de caña de azúcar y el empleo de solventes para su extracción y fraccionamiento. Enfoque orientado a su aplicación

Manuel Díaz-de los Ríos y Eduardo Hernández-Ramos

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)

Vía Blanca 804 e/ Carretera Central y Calzada Vieja de Guanabacoa, San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba

manuel.diaz@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Se presenta un análisis de las experiencias internacionales sobre la extracción y refinación o fraccionamiento de la cera de caña de azúcar, su caracterización, así como los resultados más promisorios obtenidos mediante la extracción con solventes y su relación con los parámetros de solubilidad de Hansen. Se efectúa un análisis enfocado hacia la obtención de alcoholes superiores (policosanol), debido al interés internacional de su uso como nutraceutico.

Palabras clave: cera de caña de azúcar, cachaza, policosanol, extracción con solventes.

ABSTRACT

An analysis of international experiences on the extraction and refining or fractionation of sugar cane wax, its characterization, as well as the most promising results obtained by solvent extraction and its relationship with Hansen's solubility parameters, is presented. The analysis is carried out focused on obtaining higher alcohols (policosanol), due to the international interest in its use as a nutraceutical.

Key words: sugarcane wax, cachaza, policosanol, solvent extraction.

INTRODUCCIÓN

Las investigaciones sobre la cera de la caña de azúcar datan del siglo IXX, cuando Avequin (1) extrajo un producto polvoriento al que denominó 'Cerosin'. Sin embargo, no es hasta 1916 que se instala y opera en Durban, Sudáfrica la primera planta industrial para la obtención de cera de caña, a partir de la torta resultante de la clarificación del jugo de caña, o cachaza, como también se le conoce en Cuba (2,3). La producción en el país inició en los antiguos centrales Delicias y Chaparra en los años 1944 y 1947, respectivamente. En la primera mitad del siglo pasado la producción y refinación de cera de caña estaba dirigida a la obtención de materia prima para la sustitución de ceras de carnauba, candelilla y cera de abejas, por lo que muchas plantas enfrentaron dificultades competitivas que llevaron al cierre de algunas de ellas. En 1990 se expande la producción en Cuba con la construcción de alrededor de 9 plantas de extracción y refinación de cera de caña, con vistas a la obtención de un concentrado de alcoholes superiores (policosanol), del que el octacosanol es el componente mayoritario, estas plantas operaron hasta 1995, fecha en que cerraron por razones técnico-económicas.

Los primeros estudios se dirigieron a determinar la composición de la cera de caña, mediante su extracción y fraccionamiento con el empleo de solventes, entre los que se destacaron los alcoholes etílico y metílico (4), hidrocarburos aromáticos no polares e inmiscibles en agua e hidro-

carburos alifáticos (5, 6), keroseno (7) y tolueno (8). Según Balch (8) la acetona y metil-etil cetona son los mejores solventes para el fraccionamiento de la cera de caña. En correspondencia con las aplicaciones que dominaron el mercado durante la primera mitad del siglo pasado, se definieron tres fracciones fundamentales que caracterizaban la cera de caña; una fracción aceitosa (fracción blanda), compuesta, fundamentalmente, por ácidos grasos saturados e insaturados, una fracción de cera refinada o cera dura, como también es denominada por diversos autores, que constituía el producto de mayor interés comercial y una fracción insoluble en la mayoría de los solventes, a la que se denominó resina (9). La fracción de cera dura es separada de la resina con solventes como metil-eter, hexano, pentano y heptano con relación solvente: cera de 4:1. Refiere Rao (10), que el mejor solvente para la refinación de la cera cruda es el alcohol isopropílico que, en la actualidad, es el solvente empleado por la técnica analítica destinada a evaluar el contenido de cera dura en la cera cruda de caña.

Whyte *et al.* (11), estudiaron la fracción de aceite de la cera cruda y concluyeron que la composición del aceite de cera de caña cubano no difiere de la reportada para esta fracción, obtenida en India, África del Sur y Luisiana, compuesta por esteroides y ácidos grasos, entre los cuales son mayoritarios los ácidos linoleicos, palmítico, arachídico y linolénico, entre otros.

La composición de la cera de caña de azúcar depende de muchos factores, entre los que se encuentran la variedad de la caña (12) y la sección de la planta que se analice (13), pues la corteza o cutícula, las hojas y los nudos de la planta muestran composiciones diferentes. La superficie cerosa en las plantas constituye un elemento protector contra insectos y previene la pérdida de humedad, por lo que las condiciones edafoclimáticas también inciden en la composición de la cera de caña de azúcar. Diversos trabajos abordan el estudio de la composición de la cera cuticular de la caña de azúcar, obtenida mediante variados procedimientos extractivos, en los que estas diferencias se manifiestan; sin embargo, la caracterización de la cera obtenida a partir de la torta de los filtros, también muestra diferencias con la cera cuticular ya que, además de depender del proceso de cosecha, existen factores vinculados al proceso de producción del azúcar que pueden incidir en el nivel de extracción y composición de la cera, tales como el nivel de preparación de la caña, la temperatura del agua de imbibición y el método de clarificación del jugo de caña que se emplee.

La clasificación de la cera cruda de caña de azúcar en fracciones aceite o cera blanda, cera dura y resina, dirigió el proceso industrial hasta mediados del siglo pasado; sin embargo, los nuevos usos de la cera en la industria farmacéutica y otras aplicaciones especiales exigen de un nuevo enfoque sobre la caracterización de la cera de caña y de los procedimientos para su fraccionamiento.

Composición de la cera de caña de azúcar

Entre los primeros estudios reportados sobre la determinación cuantitativa de los componentes de la cera de caña de azúcar, especialmente de la cutícula de esta, se destaca el trabajo desarrollado por Horn *et al.* (14), quienes mediante un complejo proceso de saponificación y fraccionamiento, así como el uso de técnicas de destilación molecular y columnas cromatográficas, entre otros, reportan la presencia de ácidos no saturados, hidrocarburos de alto peso molecular, alcoholes (octacosanol mayoritario entre estos), así como cetonas saturadas y α,β -insaturadas; no aldehídos

La presencia de aldehídos en la caña ya había sido enunciada por Lamberton *et al.* (15), quienes destacaron la existencia de aldehídos de cadena larga en forma polimérica, como resultado de una posible reacción de Cannizzaro. Además, indican la presencia de alcoholes, ácidos e hidrocarburos en menor magnitud, pero no logran evidenciar la presencia de ésteres. Posteriormente, Asikin *et al.* (16), ratificó la presencia de aldehídos, esteroides y ésteres entre un 55-60 %, mientras los alcoholes y pequeñas cantidades de triglicéridos y ácidos alcanza un 32-40 %. En sus estudios empleó diversas técnicas de análisis instrumental, tales como HPLC, GC y GC con masa acoplada, que le permitieron identificar y cuantificar la composición de la cera.

Martínez *et al.* (17), quienes proponen un método para el fraccionamiento de los principales componentes de la cera cruda, identifican alcoholes superiores, ácidos grasos y esteroides; sin embargo, en su trabajo no identifican aldehídos libres ni en forma polimérica.

Otro estudio dirigido a la caracterización de la cera de la corteza de la caña (18), sustentado en técnicas de espectroscopía infrarroja, cromatografía de capa delgada y cromatografía gaseosa con espectroscopía de masa acoplada, reporta la presencia de ésteres, como componentes mayoritarios, ácidos grasos, así como alcoholes y aldehídos, aunque estos últimos en proporciones muy reducidas respecto a las concentraciones reportadas por otros autores (13, 16).

Un estudio reciente desarrollado por Attard, *et al.* (13) reporta una caracterización rigurosa de la cera de caña de azúcar extraída del bagazo, las hojas y los nudos de la planta, mediante métodos de extracción supercrítica con CO₂ y el empleo de hexano como solvente; y se evidencian ciertas diferencias en la composición de las diversas partes de la planta. En su estudio determinaron hasta 74 componentes diferentes mediante cromatografía gaseosa acoplada con masas, y evidencia que los aldehídos constituyen el componente mayoritario en el bagazo de caña y en los anillos de la planta, seguidos por el contenido de alcoholes superiores, que coincide con los resultados de Asikin *et al.* (16).

En la figura 1 se comparan los resultados de la caracterización obtenidos por varios autores, cuyas diferencias, además de estar determinadas unas por estudios que se refieren a cera de cachaza extraída con solventes, y otras aluden a cera de cutícula, existen diferentes factores imposibles de precisar mediante el estudio de los trabajos, como son la variedad de caña empleada y las condiciones climáticas bajo las cuales se desarrollaron los cultivos. No obstante estas diferencias, se puede afirmar que los aldehídos libres y/o polimerizados, los alcoholes de alto peso molecular y ésteres constituyen los componentes mayoritarios, así como una no menos importante fracción de ácidos grasos y esteroides.

Se observa que las áreas morada, gris y carmelita, tramadas o de color entero (aldehídos, alcoholes y ésteres), representan los mayores valores porcentuales, independientemente del origen de la cera. Los alcoholes están presentes entre el 15 y el 25 %, considerando los libres y los resultantes de la saponificación de ésteres.

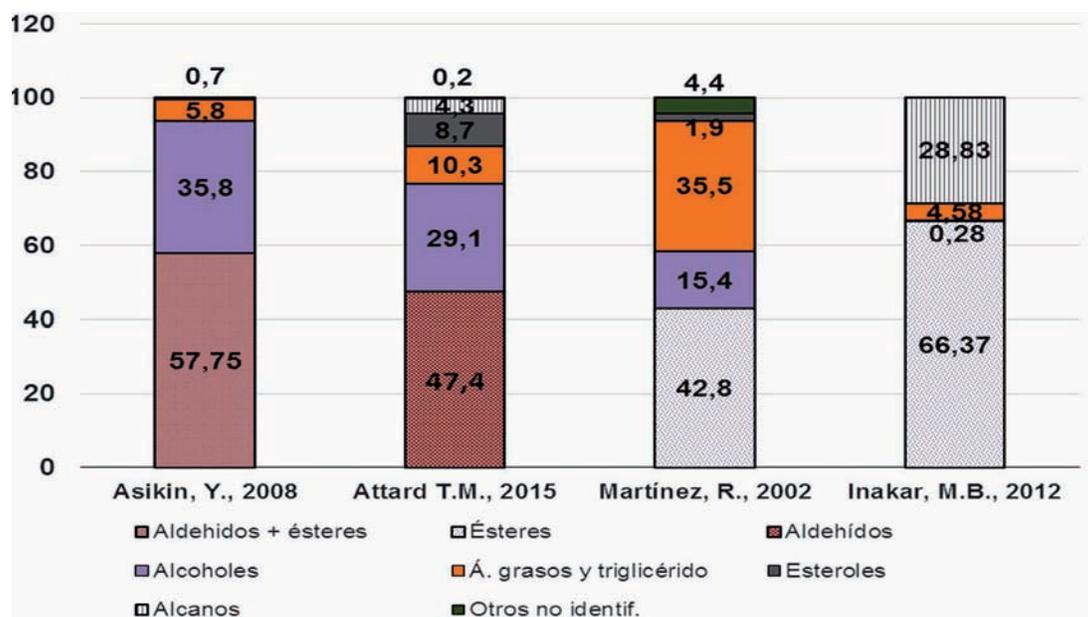


Figura 1. Composición de ceras según diversos autores (Asikin: cera en anillos de la caña, Attard: cera de bagazo, Martínez: cera cruda de cachaza, Inakar: cera de corteza de caña).

Por tanto, un fraccionamiento o refinación adecuada de la cera cruda está en correspondencia con el destino final de la fracción deseada. En el caso de la producción de policosanol se requieren separar las fracciones de ácidos grasos (4-36 %) y las fracciones de aldehídos (45-60 %).

Parámetros de solubilidad de Hansen (HSPs) como herramienta para la selección de solventes. Fundamentos básicos

El empleo de los parámetros de solubilidad de Hansen (19) como herramienta para la selección de solventes apropiados para la extracción y fraccionamiento de cera de caña no fue posible hasta después de 1967, fecha en que fue formulada esta teoría, por lo que la mayoría de los estudios previos, e incluso los posteriores, fundamentan la selección de solventes sobre experiencias prácticas. Dicha teoría se basa en el principio de que sustancias semejantes se atraen; *like attracts like*.

La fuerza de atracción entre dos moléculas se conoce como fuerzas de van der Waals, la cual se debe a la interacción electromagnética entre ellas. El valor total de estas fuerzas se refleja en un valor de solubilidad simple, denominado parámetro de Hildebrand, el que expresa la solvencia característica de un compuesto determinado, la cual se deriva de su calor de vaporización, según:

δ : parámetro de Hildebrand ($\text{MPa}^{1/2}$)

$$\delta = \sqrt{c} = \left[\frac{\Delta H - R \cdot T}{V_m} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 1}$$

ΔH : calor de vaporización ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)

R: constante universal de los gases ($\text{L} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T: temperatura absoluta (K)

V_m : volumen molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Dado que la teoría de Hildebrand se sustentó solo en el estudio de hidrocarburos, no consideró la influencia de los enlaces de hidrógenos y los solventes polares, por lo que presenta limitaciones para expresar el amplio espectro de las relaciones soluto:solvente de la vida real. El cuadrado del parámetro de Hildebrand es el resultado de tres fuerzas de carácter aditivo: fuerza de dispersión (δ_d), fuerza de enlace de hidrógeno (δ_h) y fuerza polar (δ_p).

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Ec. 2}$$

Los parámetros de Hansen de los diversos solventes y solutos pueden ser representados en un gráfico tridimensional x,y,z (δ_D , δ_p y δ_H). Los solventes en los cuales el soluto es soluble son aquellos cuya ubicación espacial es cercana al soluto. La distancia espacial entre el solvente (a) y el soluto (b), denominada usualmente R_a , puede ser determinada por la expresión:

$$R_a = \left[4 \cdot (\delta_{da} - \delta_{db})^2 + (\delta_{pa} - \delta_{pb})^2 + (\delta_{ha} - \delta_{hb})^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 3}$$

La evaluación experimental de un soluto con decenas de solventes permite clasificarlos en 'buenos' y 'malos' solventes, por lo que el soluto seleccionado debe poseer, entonces, parámetros de Hansen, de forma que todos los buenos solventes lo rodeen en una región esférica hipotética de diámetro R_0 , denominada esfera de Hansen; por lo que los buenos solventes tendrán una diferencia de energía relativa (RED), definida como la razón $R_a:R_0$, cuyos valores serán inferiores a 1, ya que para los buenos más alejados del soluto (superficie de la esfera) se cumple que $R_a=R_0$.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad \text{Ec. 4}$$

Los parámetros de Hansen pueden ser estimados también mediante métodos de contribución de grupos funcionales (20).

La determinación de los HSPs de la mezcla puede ser calculada por:

$$\delta_{im,j} = \sum_{j=1}^N X_{vj} \cdot \delta_{i,j} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde, $\delta_{im,j}$ es el parámetro de Hansen para la mezcla (δ_D , δ_P y δ_H para i igual a D, P o H); X_{vj} es la fracción volumétrica del componente j en la mezcla y $\delta_{i,j}$ es el correspondiente parámetro de Hansen (D, P o H) del componente j

El empleo de solvente en la extracción y fraccionamiento de cera de caña de azúcar. Enfoque hacia la extracción de alcoholes superiores (policosanol)

Las primeras técnicas desarrolladas para la extracción y fraccionamiento de cera de caña de azúcar, a partir de la cachaza, se basaron en métodos de extracción con solventes. Posteriormente, se han desarrollado técnicas para la extracción de la corteza de la caña, así como métodos de extracción supercrítica con CO_2 , aunque los métodos de extracción con solventes continúan siendo atractivos para muchos productores, dada su relativa simplicidad. El presente trabajo pretende revisar los resultados obtenidos por diferentes autores en la extracción de cera de caña con el empleo de diversos solventes, así como su revisión a la luz de la teoría de solubilidad de Hansen y su orientación hacia la obtención de policosanol, por constituir esta fracción el uso más atractivo de la cera de caña de azúcar y, tal vez, su producto más revalorizado.

A partir de las definiciones analíticas existentes, donde se considera aceite a la fracción líquida soluble en acetona fría y la fracción cera dura a la extraída en isopropanol caliente, estudios recientes (21, 22) reportan los parámetros de solubilidad de Hansen (HSPs) de ambas fracciones, que se informan en la tabla 1. En esta se han incluido estimados de dichos parámetros para la fracción aldehído a partir de los resultados analíticos reportados por Attard, *et al.* (13), según la metodología descrita por Abbott *et al.* (20) para la estimación de los parámetros en mezclas de componentes y empleada por Díaz de los Ríos, para la cera de caña (23).

Tabla 1. Parámetros de Hansen de diversas fracciones de la cera de caña de azúcar

Fracción	δ_D	δ_P	δ_H	Referencia
Aceite	16.24	3.21	10.34	(21)
Cera dura o refinada	17.76	2.78	2.02	(22)
Aldehídos	15.90	1.90	4.50	Yamamoto, H. (21) y mezclas
Policosanol	15.90	1.70	4.41	Yamamoto, H. (21) y mezclas
Octacosanol	15.90	1.70	4.50	Yamamoto, H. (21)

La tabla 2 muestra los resultados alcanzados por diversos autores en la extracción de cera de caña, a partir de cachaza o de diversas partes de la planta mediante el empleo de solventes. En esta tabla solo han sido considerados aquellos estudios en los que el autor evalúa más de un solvente en iguales condiciones para compararlos entre sí, de acuerdo con el nivel de extracción alcanzado y su relación con los HSPs.

En el caso de extracción de aceite, Azzam (24) y Araújo de Olivera (25) los mejores resultados extractivos coinciden con los menores valores de R_a resultando, en este caso, el empleo de tolueno y limoneno, respectivamente. Esta coincidencia no se observa para los resultados reportados por Bhosale *et al.* (26) y García *et al.* (27).

Sin embargo, si se considera la fracción cera, se aprecia una coincidencia entre los mejores valores extractivos y los menores valores de Ra en los trabajos de Azzam, (24) y García *et al.* (27).

Tabla 2. Resultados extractivos en cera de caña obtenidos por diversos autores y el nivel de afinidad con diversas fracciones de la cera, expresada mediante la determinación de la distancia entre las moléculas soluto –solventes(Ra)

Cachaza									
Solvente	δ_D	δ_P	δ_H	% Extra. Cera	Ra_aceite	Ra_cera	Ra_aldeh	Ra_octac	Autor
Tolueno	18.0	1.4	2.0	12.71	9.23	1.46	4.91	4.90	(24)
Nafta	15.6	0.17	0.24	12.43	10.62	5.35	4.64	4.57	
Etanol fino	15.8	9.2	20.5	12.07	11.85	19.99	17.61	17.70	
Gasolina (dodecano)	16	0	0	11.90	10.84	4.92	4.89	4.81	
Benceno	18.0	0.0	2.0	7.15	9.60	2.82	5.24	5.17	(26)
Tolueno	18.0	1.4	2.0	5.50	9.23	1.46	4.91	4.90	
Corteza o cutícula									
Tolueno	18.0	1.4	2.0	4.22	9.23	1.46	4.91	4.90	(27)
Tricloroetileno	18.0	3.1	5.3	3.72	6.15	3.33	4.44	4.50	
Limoneno	17.2	1.8	4.3	64.45	6.49	2.72	2.61	2.61	(25)
Pineno	16.9	1.8	3.1	39.11	7.49	2.26	2.44	2.44	
Hexano	14.9	0.0	0.0	8.34	11.15	6.67	5.28	5.21	

Un aspecto interesante es que los HSPs determinados para la mezcla de aldehídos, según composición reportada por Attard *et al.* (13) y los del octacosanol y policosanol son semejantes, por lo que resulta difícil separar ambas fracciones y siempre se reporta en la cera refinada la presencia de aldehídos, en mayor o menor cuantía.

En la tabla 3 se registran los resultados obtenidos por diversos autores en la extracción, purificación y fraccionamiento de cera de caña de azúcar, así como los parámetros de Hansen de los solventes o mezclas de solventes empleados, calculados según el procedimiento descrito por Hansen (19). Aunque la comparación resulta difícil, pues se desconocen las posibles diferencias que pueden existir entre los diversos trabajos, se evidencia que entre los dirigidos a la separación de aceites se destacan como más afines a esta fracción las mezclas de solventes (28), particularmente la que emplea una mezcla cloroformo:metanol. Sin embargo, se evidencia un elevado nivel de extracción con el empleo de tricloroetileno; aunque, en ocasiones, el incremento del rendimiento está dado por el arrastre de otras fracciones de la cera y no por su selectividad por la fracción deseada, como ocurre durante la extracción con acetona o con etanol.

Entre las experiencias dirigidas hacia la extracción de cera, todos los solventes evaluados en la tabla 3 reportan valores aceptables, aunque el tolueno (tabla 1) parece ser un mejor solvente, ratificado por el bajo valor de Ra. Aunque el etanol no resulta un solvente adecuado para la extracción y refinación de cera (22) es utilizado con resultados aceptables, lo que se ve favorecido por ser un solvente “verde” de bajo costo y que se obtiene a partir de fuentes renovables.

Los trabajos de Asikin *et al.* (16) ratifican el valor del empleo de mezclas para la extracción de las fracciones de alcoholes superiores y aldehídos, dados los bajos valores de Ra reportados para las mezclas hexano: metanol y cloroformo: metanol. No obstante, la mezcla n-butil alcohol: tetracloruro de carbono pudiera propiciar un buen resultado para ambas fracciones.

Tabla 3. Solventes empleados en la extracción y/o fraccionamiento de la cera de caña de azúcar por diversos autores

Solvente	Ref.	δ_D	δ_P	δ_H	% extracc	Ra_aceite	Ra_cera	Ra_aldeh.	Ra_octac.	Objetivo	Fuente
n-hexano	29	14.9	0	0	9.80	11.15	6.67	5.28	5.21	a	1
heptano	9	15.3	0	0		10.99	6.00	5.03	4.96	a	2
etanol 96 % v/v	31	15.8	9.1	20.3	7.71	11.61	19.75	17.37	17.46	a	3
n hexano	32	14.9	0	0	9.69	11.15	6.67	5.28	5.21	a	1
hexano: metanol 20:1 v/v	16	14.9	0.6	1.1		10.01	6.22	4.20	4.14	b	4
cloroformo : metanol 2:1 v/v		16.8	6.2	11.2		3.26	10.02	8.16	8.26	c	4
cloroformo : metanol 2:1 v/v	30	16.8	6.2	11.2		3.26	10.02	8.16	8.26	d	5
benceno		18.0	0.0	2.0		9.60	2.82	5.24	5.17	d	5
hexano		14.9	0	0		11.15	6.67	5.28	5.21	d	5
n butil alcohol	29	15.1	5.7	15.9	25.30	6.50	15.15	12.12	12.19	e	6
isopropil alcohol		15.8	6.1	16.4	27.50	6.77	15.27	12.62	12.69	e	6
tetracloruro de carbono		17.8	0	0.6	26.90	10.72	3.12	5.77	5.70	e	6
dicloroetano		16.5	7.8	3	32.50	8.67	5.70	6.20	6.40	e	6
cis 1,2 dicloroetileno		17	8	3.2	31.80	8.73	5.56	6.61	6.80	e	6
diclorometano		17	7.3	7.1	33.40	5.43	6.97	6.38	6.55	e	6
tricloroetileno		18	3.1	5.3	46.00	6.15	3.33	4.44	4.50	e	6
n butil alcohol: tetraloruro de carbono 35:65 % v/v		16.9	2.0	6.0	30.70	4.71	4.40	2.40	2.42	e	6
n butilalcohol: dicloroetano 15:85 % v/v		16.3	7.5	4.9	32.20	6.89	6.27	5.66	5.85	e	6
isopropil alcohol: dicloroetano 25:75 % v/v		16.3	7.4	6.4	33.81	5.77	6.94	5.84	6.03	e	6
n butil alcohol: 1,2 dicloroetileno 80:20 % v/v		15.5	6.2	13.4	31.10	4.49	12.68	9.87	9.95	e	6

Objetivo: a) Extracción de cera cruda, b) Extracción de policosanol, c) Extracción de aldehídos, d) Extracción de lípidos, e) Extracción de aceite

Fuente: 1: cachaza seca, 2: cachaza húmeda, 3: cachaza, 4: cera de anillos, 5: anillos de cala, 6: cera cruda.

Para la determinación de los HSPs de la fracción aceite, Hernández *et al.* (21) concluyen que el etanol puede ser empleado para separar esta, aunque los mejores solventes, de acuerdo con su valor de Ra, fueron 1-octanol, 1-decanol y etilenglicol monobutil éter. La elección de uno u otro debe efectuarse sobre la base de un análisis de costo-beneficio.

Sin embargo, la obtención de una fracción rica en octacosanol con un bajo contenido de aldehídos resulta, como se ha dicho, algo más compleja, debido a la similitud de los HSPs de alcoholes superiores y aldehídos. El análisis de los resultados de literatura y la determinación de los HSPs para ambas fracciones no permite arribar a soluciones conclusivas, considerando solo los aspectos de solubilidad, por lo que deberán valorarse otras propiedades físicas de ambas fracciones para sugerir un método de fraccionamiento altamente eficiente.

CONCLUSIONES

Se brinda un análisis de los diversos estudios reportados para la extracción y fraccionamiento de la cera de caña de azúcar enfocado en la obtención de policosanol, por ser este producto, su derivado comercialmente más atractivo. Se evidencia que se han reportado buenas mezclas de solventes para la extracción de la fracción aceite, así como la importancia de evaluar algunos solventes para este propósito, tales como el 1-octanol, 1-decanol y etilenglicol monobutil éter. La separación de la fracción rica en aldehídos, resulta más compleja, dada la semejanza de los HSPs con los de los alcoholes superiores, por lo que, a pesar de la existencia de producciones comerciales de policosanol, aún se requieren estudios para la introducción de mejoras tecnológicas de esta producción mediante la extracción con solventes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Avequin, M. "de wasachtige Matter of Sugarcane" Ann. Chim. Phys. (2), 75, 218-222 (1840) Suikerriet wax, https://en.wikipedia.org/wiki/Sugarcane_wax.
2. Balch, R.T. and Hockett, R.C. "Wax and Fatty By-products from Sugar Cane" Technol. Rep. Ser. No. 3. Literary Licensing, LLC, 2013, ISBN: 1258611708, 9781258611705, 1947.
3. Ray, S.C. Studies of conversion of crude waste extracted from sugar cane pressmud in industrial quality wax, PhD Thesis, Faculty of Engineering & Technology, SwamiramanandTeerth-Marathwada University, 2003.
4. Rosales, M.A. and Oriental Negros, B. Extraction of Sugarcane wax, US Pat. 2009 522, Estados Unidos, 1931.
5. Swenson, O.J. Method of extracting wax from cachaza, US Pat. 2508002A, Estados Unidos, 1947.
6. Rhodes, F. H., and Swenson, O. J. U. S. Pat. 24228813A, Estados Unidos, 1947.
7. Lake, A.W. Recovery of sugarcane wax, US Pat. 3931258A, Estados Unidos, 1973.
8. Balch, T.R. Hard waxes and fatty products derived from crude sugar cane waxes, US Pat. 2381420, Estados Unidos, 1942.
9. Swenson, O.J. Method of extracting wax from cachaza, US Pat. 2464189A, Estados Unidos, 1946.
10. Rao, J.M. Need to develop cane wax production by the world sugar industry, <http://www.issct.org/pdf/proceedings/1980>.
11. Whyte, D.E and Hengeveld, B. Chemical Examination of Sugar Cane Oil, JAOCS, 27, 57-60, 1950.

12. Weerawatanakorn, M., Asikin, Y., Takahashi, M., Tamaki, H., Wada, K. Ho, Chi-Tang and Chuekittisak, R. Physico-chemical properties, wax composition, aroma profiles, and antioxidant activity of granulated non-centrifugal sugars from sugarcane cultivars of Thailand. *J. Food Sci. Technol.* 53, 4084–4092, 2016. [https://doi.org/ 10.1007/s13197-016-2415-5](https://doi.org/10.1007/s13197-016-2415-5).
13. Attard, T.M., McElroy, C.Rob, Rezende, C.A., Polikarpov, I., Clark, J.H. and Hunt, A.J. Sugar-cane waste as a valuable source of lipophilic molecules. *Ind. Crops Prod.*, 76, 95–103, 2015.
14. Horn, D.H.S. and Matic, M. An investigation of sugar-cane cuticular wax, *J. Sci. FoodAgric.*, 8, October, 571-577, 1957.
15. Lambertson, J.A and Redcliffe, A.H. The chemistry of sugar-cane wax. I- The nature of sugar-cane wax, 1959; <https://fddocuments.in/document/the-chemistry-of-sugar-cane-wax-i-the-nature-of-sugar-cane-wax.html>.
16. Asikin, Y. Waxes, policosanols and aldehydes in sugarcane (*Saccharum officinarum L.*) and okinawan brown sugar (kokuto), Bogor Agricultural University, Master of Science Thesis, Department of Food Science and Technology, 2008.
17. Martínez, R., Castro, I. and Oliveros, M. Characterization of Products from Sugar Cane Mud, *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 46, Núm. 1, 64-66, 2002.
18. Inarkar, M.B. and Lele, S.S. Extraction and Characterization of Sugarcane PeelWax. *ISRN Agron.*, Article ID 340158, 1-6, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/340158>.
19. Hansen C.M. 2007. Solubility parameters-an introduction. Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC, Boca Raton, 43-66. ISBN 978-0-9551220-2-6.
20. Abbott, S. and Yamamoto, H. HSPiP software, 5th Edition, 2015.
21. Hernández, E., Díaz, M. and Pérez, K. Determination of Hansen Solubility Parameters for sugarcane oil. Use of ethanol in sugarcane wax refining. *GrasasAceites* 72 (2), e408. (2021) In press.
22. Hernández, E., Díaz, M. Determination of Hansen solubility parameters of refined sugarcane wax, Informe interno, 2020.
23. Díaz de los Ríos, M. Interpretación de la relación entre aminoácidos y la cutícula de las hojas de la caña de azúcar durante su fertilización foliar mediante los parámetros de solubilidad de Hansen. *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, 53 (3) (2019).
24. Azzam, A.M. Separation and Analysis of Wax from Egyptian Sugar Cane Filter Press Cake. *Eur. J. Lipid Sci. Tech*, 86 (6), 247-250 (1984).
25. Araújo de Oliveira, R.M., Avaliação de terpenos como solventes no processo de extração da cera de cana-de-açúcar, Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2018.
26. Bhosale P. R., ChondeSonal G. and Raut P. D. Studies on extraction of sugarcane wax from press mud of sugar factories from kolhapur district Maharashtra, *Journal of Environmental Research And Development* Vol. 6 No. 3A, Jan-March 2012.
27. García, A., García, M.A., Ribas, M. and Brown, A. Recuperación de cera de cutícula de caña de azúcar mediante separación mecánica y extracción con solventes. *Grasas Aceites*, 54 (2), 169-174 (2003).
28. Prasad-Shukla, R. Studies on manufacture of refined and modified sugarcane wax from press mud a byproduct of sugar industry, PhD Thesis, University of Kanpur, Department of Organic Chemistry, 1987.
29. Chakhathanbordee, R., Khotavivattana, S. and Siroth, K. Development of sugarcane wax extraction methods from sugarcane filter cake for value creation. *Research and Development. Journal Science and Technology*, 11, 95-106, 2016.
30. Hiroko SHo, H., Chinen, I. and Uchihara, K. Separation and Partial Purification of Wax and Fatty Alcohol from Okinawan Sugar Cane Rind Lipids, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 29, 313-322, 1983.

31. San Anastacio-Rebollar, I.M., García, D.R., Hernández-González, R.C., Guerra-Rodríguez, L.E. and Villanueva-Ramos, G. Extracción de cera a partir de cachaza con etanol 96 °GL a escala de laboratorio, *Tecnol. Quim.*, XXXVII (1) 159-175, 2017.
32. Muñoz, M.R. Evaluación del potencial de la cera de cachaza como un coproducto de la caña de azúcar. <https://www.researchgate.net/publication/331021941>