

CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE SORGO SACARINO UTILIZANDO EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO E HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA

NORTON MAROZO SILVEIRA¹, CLARISSA MORAES DA SILVA², JÉSSICA ROCHA DE MORAIS³, GUSTAVO ANDRADE UGALDE⁴, MARCUS VINÍCIUS TRES⁵, GIOVANI LEONE ZABOT⁶

¹ Mestrando em Engenharia Agrícola, PPGEA/UFSM, Santa Maria/RS, nortonrc1@hotmail.com

² Mestranda em Engenharia Agrícola, PPGEA/UFSM, Santa Maria/RS, clarissamoraes37@outlook.com

³ Aluna de Iniciação Científica, LAPE/UFSM-CS, Cachoeira do Sul/RS, jessica.rocha95@hotmail.com

⁴ Mestre, Centro de Ciências Rurais, UFSM, Santa Maria/RS, gandradeugalde@yahoo.com.br

⁵ Prof. Dr., PPGEA/UFSM, Cachoeira do Sul/RS, marcus.tres@ufsm.br

⁶ Prof. Dr., PPGEA/UFSM, Cachoeira do Sul/RS, giovani.zabot@ufsm.br

Apresentado no
L Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2021
08 a 10 de novembro de 2021 - Congresso On-line

RESUMO: A cultura do sorgo sacarino tem ganhado espaço na produção agrícola de muitos países, incluindo o Brasil, como sendo uma alternativa à produção de biocombustíveis. Sabe-se que essa biomassa é lignocelulósica e que através de processos de fermentação pode-se produzir etanol de segunda geração. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras de sorgo sacarino e avaliar a capacidade de se obter óleo e açúcares fermentescíveis a partir da extração com CO₂ supercrítico e hidrólise com água subcrítica, respectivamente. Os experimentos demonstraram que os grãos de sorgo sacarino são compostos por 5,52% de óleo, 12,56% de umidade, 1,81% de cinzas, 5,63% de proteínas e 74,48% de carboidratos. A partir da hidrólise, uma quantidade de açúcares fermentescíveis de 16,38 g/100 g de grãos foi alcançada usando razão mássica água/biomassa de 5 g água/g grãos, pressão de 20 MPa, temperatura de reação de 220°C e tempo de hidrólise de 10 min. Um rendimento de 1,72% de óleo foi obtido usando CO₂ supercrítico com pressão de extração de 25 MPa, temperatura de 60°C e tempo de extração de 2 h. Os ácidos oleico, linoleico e palmítico foram os três principais ácidos graxos extraídos, constituindo cerca de 90% (m/m) de todos os ácidos.

PALAVRAS-CHAVE: sorgo sacarino, ácidos graxos, açúcares fermentescíveis

CHARACTERIZATION AND PROCESSING OF SACCHARINE SORGHUM USING SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION AND SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS

ABSTRACT: The cultivation of saccharine sorghum has gained space in the agricultural production from many countries, including Brazil, as an alternative to the production of biofuels. This lignocellulosic biomass can be broken down for second generation ethanol production. Thus, the objective of this work was to characterize saccharine sorghum grains and evaluate the ability to obtain oil and fermentable sugars using supercritical CO₂ extraction and hydrolysis with subcritical water, respectively. The experiments show that the biomass is characterized by 5.52% oil, 12.56% moisture, 1.81% ash, 5.63% protein, and 74.48% carbohydrate. A fermentable sugars amount of 16.38 g/100 g grains was achieved with a solvent to feed mass ratio of 5 g water/g grains, pressure of 20 MPa, reaction temperature of 220°C, and hydrolysis time of 10 min. A yield of 1.72% oil was obtained supercritical CO₂ with an extraction pressure of 25 MPa, temperature of 60°C, and extraction time of 2 h. Oleic,

linoleic, and palmitic acids were the three main fatty acids extracted, constituting approximately 90% (w/w) from all acids.

KEYWORDS: saccharine sorghum, fatty acids, fermentable sugars

INTRODUÇÃO: O sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) é uma planta de origem africana. É uma cultura que tem várias aptidões de uso, de acordo com as variedades, podendo ser utilizada para produção de grãos, silagem, forragem, açúcar, biomassa e vassoura (MANEIRA, 2020). Segundo o relatório de indicadores do IBGE sobre a produção agrícola, a produção do sorgo cresceu 5,9% do ano de 2019 (2.596.642 toneladas) para o ano de 2020 (2.748.747 toneladas). Em 2020, uma área total de cultivo de 877.030 hectares foi reportada, sendo a região centro-oeste o maior produtor com 1.405.324 de toneladas, seguido da região sudeste com 1.040.576 de toneladas, ambos representando 89% da produção total do país (IBGE, 2021). Nesse sentido, o objetivo principal deste trabalho foi obter compostos da extração do sorgo sacarino com dois diferentes processos de extração (Soxhlet e CO₂ supercrítico). Para estes fins, foram realizados ensaios a diferentes temperaturas, pressões e vazões, sendo avaliada a caracterização química dos extratos obtidos, o rendimento de extração de óleo por CO₂ supercrítico e de açúcares fermentescíveis por hidrólise subcrítica.

MATERIAL E MÉTODOS: A biomassa utilizada foi a semente do sorgo sacarino cultivado no Rio Grande do Sul. Para a quantificação de umidade, foram separadas três amostras de 2 g cada, as quais permaneceram em estufa a 105°C por 24 h. O cálculo da umidade foi determinado em função da pesagem das amostras antes e após a secagem na estufa. Para determinação de cinzas, foram utilizadas três amostras de 5 g cada. Estas ficaram por 2 h dentro de um forno mufla a 550°C. O cálculo da porcentagem de cinzas foi determinado em função da pesagem das amostras antes e após o aquecimento. O método de Soxhlet para a determinação de óleo foi realizado em triplicata com 2 g de biomassa macerada e 200 mL de n-hexano. A determinação de proteínas seguiu a metodologia de Kjeldhal. Para a digestão, foram pesadas 3 amostras maceradas de 0,2 g cada e transferidas para tubos digestores, onde foram adicionados 1,5 g de sulfato de potássio (K₂SO₄), 0,3 g de sulfato de cobre (CuSO₄) e 3 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado. Os tubos digestores foram posicionados no bloco digestor, o qual atingiu a temperatura de 350°C com aumentos graduais. Após 4 h e evidenciar uma coloração claramente esverdeada, houve resfriamento das amostras e adição de 20 mL de água destilada para dissolver o resíduo da digestão. Para destilação, utilizou-se 10 mL de solução de ácido bórico (H₃BO₃) e indicador (composto de Verde Bromocresol, Vermelho de Metila e álcool etílico) em um Erlenmeyer de 120 mL. Acrescentou-se 10 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 13 N, favorecendo a mistura no tubo de digestão. Manteve-se a destilação até que a solução de ácido bórico ultrapassasse o dobro do volume inicial. Após, a mistura foi titulada com HCl até alterar a cor verde para rosa escuro. Para a determinação do tamanho de partícula, foram utilizadas peneiras granulométricas com aberturas de 10, 18, 35 e 120 mesh. Utilizou-se 20 g de amostra macerada. O material retido nas peneiras foi pesado e calculou-se o diâmetro médio. O procedimento de extração com CO₂ supercrítico foi realizado com vazão de 2 mL/min e 20 g de sementes de sorgo sacarino moídas para um vaso de extração com capacidade de 20 mL. Foram realizados ensaios com duração de 2 h de extração, sendo coletados 4 amostras de óleo por ensaio: 10 min, 30 min, 60 min e 120 min. A biomassa residual do vaso de extração foi armazenada para uso na hidrólise. A determinação de ácidos graxos no óleo foi realizada por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas seguindo metodologia descrita em Confortin et al. (2019). O sistema de hidrólise com água subcrítica é composto por uma bomba de alta pressão para o bombeamento de água, um banho termostático para pré-aquecimento da água, uma válvula

anti retorno, um reator de aço inoxidável com volume de 50 mL, uma jaqueta de material cerâmico com resistência elétrica (1500 W) para o aquecimento do reator, tubulações de aço inox 316 de 6,35 mm e uma válvula micrométrica reguladora de pressão. O equipamento também possui um painel de controle de temperatura e manômetros para medir pressão do processo. Foram realizados 8 ensaios de hidrólise, com uma rodada de duplicata, utilizando 20 g de sorgo sacarino moído e previamente desengordurado. Procedeu-se a hidrólise por 10 minutos em cada ensaio em diferentes combinações de temperatura e razão mássica, nos quais foram coletados 6 pontos de caldo hidrolisado: 1 min, 2 min, 3 min, 6 min, 8 min e 10 min. A análise de espectroscopia UV-VIS foi realizada para determinação da quantidade de açúcares presentes. Para isso, seguiu-se metodologia conforme comunicado técnico da EMBRAPA (EMBRAPA, 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A determinação de granulometria deu uma ampla distribuição de tamanho de partícula, sendo que 0,6% ficaram retidas na peneira de 10 mesh, 57,7% na de 18 mesh, 26,3% na de 35 mesh e 15,4% na de 120 mesh. Nesse caso, o diâmetro médio foi de 0,956 mm. A caracterização do sorgo sacarino apresentou uma composição de 5,52% de óleo (Soxhlet), 12,56% de umidade, 1,81% de cinzas, 5,63% de proteínas e 74,48% de carboidratos. A Tabela 1 mostra os ensaios realizados para o processo de extração utilizando CO₂ supercrítico.

TABELA 1. Resultados de rendimento de óleo de grãos de sorgo sacarino obtidos com CO₂ supercrítico.

Ensaio	Pressão (MPa)*	Temperatura (°C)	Rendimento (% , m/m)
1	15	40	0,96 ± 0,08
2	15	60	0,17 ± 0,03
3	25	40	1,58 ± 0,34
4	25	60	1,72 ± 0,18

* Cada tratamento foi realizado em duplicata;

Percebe-se que, com o emprego da pressão de 15 MPa, o maior rendimento foi obtido com a temperatura de 40°C. Os maiores rendimentos foram observados para a maior pressão de extração aplicada (25 MPa), com valor superior para a temperatura de 60°C. Resultados semelhantes foram observados por Wang et al. (2008) em estudo realizado com sorgo, no qual foi obtido maior rendimento quando utilizada pressão de extração de 27,5 MPa associada a temperatura de 70°C. Conforme a Tabela 2, os ácidos palmítico (15,31%), oleico (45,36%) e linoleico (29,56%) foram os três principais ácidos graxos em cada extração e constituem aproximadamente 90% de todos os ácidos.

TABELA 2. Resultados de composição de óleo de grãos de sorgo sacarino obtidos com CO₂ supercrítico.

Ácidos graxos	Composição do óleo (% , m/m)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Tridecanóico	1,72	13,87	3,94	1,29
Mirístico	0,22	0,25	0,09	0,12
Palmítico	16,57	15,02	15,14	14,52
Palmitoleico	1,23	1,26	0,55	0,84
Esteárico	1,79	1,52	1,46	1,51
Oleico	48,24	42,20	44,89	46,13
Linoleico	28,45	24,34	31,83	33,62
Linolenico	0,93	0,99	1,07	1,24
Araquídico	0,34	0,24	0,25	0,29
Eicosenóico	0,25	0,13	0,21	0,20
Docosanóico	0,11	0,08	0,11	0,10
Tetracosanóico	0,15	0,10	0,47	0,14

A Figura 1 apresenta o perfil cinético da concentração de açúcares obtidos da reação de hidrólise com água subcrítica. A condição de 220°C com razão de solvente/sólido de 5 g água/g grãos (220°C/5) (vazão de 10 mL/min e 20 g de sorgo sacarino) foi a que obteve maior quantidade de açúcares redutores totais, sendo o valor médio de 16,38 g/100 g de grãos. Considerando-se o desvio padrão, observa-se que a razão mássica de água não influenciou os resultados, sendo a principal influência a temperatura de hidrólise. Isto ocorre em função de que temperaturas mais altas permitem dissociar a hemicelulose e a celulose em maior grau.

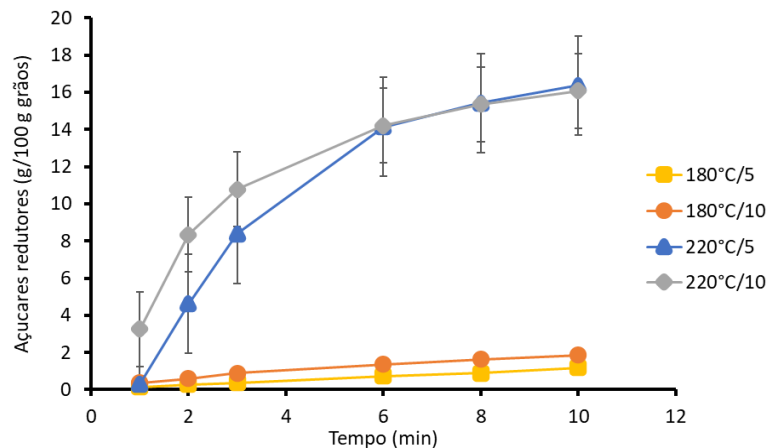


FIGURA 1: Perfil cinético de açúcares redutores obtidos da hidrólise com água subcrítica de grãos de sorgo sacarino desengordurado com CO₂ supercrítico.

CONCLUSÕES: A caracterização do sorgo sacarino apresentou uma composição de 5,52% de óleo, 12,56% de umidade, 1,81% de cinzas, 5,63% de proteínas e 74,48% de carboidratos. Compreendendo o óleo total obtido por CO₂ supercrítico, o maior rendimento de extração foi obtido com a maior pressão e temperatura. O rendimento máximo obtido foi de $1,72 \pm 0,18$ (% m/m) nas condições de 25 MPa e 60 °C. O óleo apresenta maiores teores de ácidos oleico e palmítico e menor teor de ácido linoleico, conferindo maior estabilidade oxidativa ao óleo. Quando o processo de hidrólise envolve temperaturas mais altas, a vazão de água não influencia os rendimentos de açúcares redutores. Rendimento de açúcares redutores de 16,38 g/100 g de grãos foram obtidos em 220°C e razão mássica de 5 g água/g grãos.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelas bolsas e auxílios financeiros para a execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS:

- EMBRAPA. **Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS**. 2013. Disponível em: <<https://www.embrapa.br>> Acesso em: 25 junho 2021.
- CONFORTIN, T. C.; TODERO, I.; LUFT, L.; UGALDE, G.; Mazutti, M. A.; OLIVEIRA, Z. B.; BOTTEGA, E. L.; KNIES, A.; ZABOT, G. L.; TRES, M. V. Oil yields, protein contents, and cost of manufacturing of oil obtained from different hybrids and sowing dates of canola. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102972, 2019.
- IBGE, **Levantamento Sistemático e Estatística da Produção Agrícola**. 2021. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>> Acesso em: 25 junho 2021.
- MANEIRA, R. **Manejo do Sorgo para altas Produtividades**. NORTOX, 2020. Disponível em: <<https://www.nortox.com.br>> Acesso em: 25 junho 2021.
- WANG, L. WELLES, C. L., SCHLEGEL, V. L., CARR, T. P., CUPPETT, S. L. Supercritical CO₂ extraction of lipids from grain sorghum dried distillers grains with solubles. **Bioresource Technology**, v 99, p. 1371-1382, 2008.